

Zur Charakterisierung primärer und sekundärer Vererzungen der Blei-Zinkerzlagerstätte von Arzberg (Steiermark)

Characterization of Primary and Secondary Mineralizations in the Lead-zinc Deposit of Arzberg (Styria)

Daniela REITER & Leopold WEBER

5 Abbildungen und 7 Tabellen

Zusammenfassung: In der Blei-Zinkerzlagerstätte Arzberg sind sowohl stratiforme Vererzungen, als auch eine wirtschaftlich unbedeutende, diskordante Vererzung entwickelt, die allerdings von wissenschaftlichem Interesse ist. Eine derartige Vererzung war bislang in den Blei-Zinkerzlagerstätten des Grazer Paläozoikums unbekannt. Mit Hilfe verschiedener geochemischer Methoden wurde versucht, die primäre (stratiforme) und die sekundäre (diskordante) Vererzung zu charakterisieren. Während aus den Blei-Isotopen keine Unterschiede erkennbar sind, zeigen sich bei den S-Isotopen erkennbare Unterschiede. Flüssigkeitseinschlüsse in der primären Vererzung erwiesen sich aufgrund der zu geringen Größe als nicht näher auswertbar. Die Haupt- und Spurenelemente von Bleiglanzen der primären und der sekundären Vererzung zeigten nur undeutliche Unterschiede. Die Untersuchungen haben somit gezeigt, dass primäre von sekundären Vererzungen offensichtlich lediglich durch Messungen der S-Isotopen unterschieden werden können.

Abstract: In the lead-zinc deposit of Arzberg primary (stratiform) and secondary (mobilized) mineralizations are developed. Mobilized veinlike mineralizations have been quite unknown in lead-zinc mineralizations up to now. The main task of this study was to characterize both types of mineralizations. However, there are no significant differences between Pb-isotopes of primary and secondary mineralizations. On the other hand, the secondary mineralization differs from the primary mineralization obviously. Although there are numerous fluid-inclusions in the primary mineralization, none of them are

interpretable due to their small size. Main- and trace elements of the primary and secondary mineralization differ insignificantly. Due to the results, primary and secondary mineralizations may be distinguished by S-isotopes only.

Schlüsselworte: Grazer Paläozoikum (Steiermark); Blei-Zinkvererzungen; Isotopen; Flüssigkeitseinschlüsse; Geochemie.

Key Words: Graz Paleozoic (Styria); Lead-Zinc mineralizations; Isotopes; Fluid Inclusions; Geochemistry.

Inhalt

1. Geologischer Rahmen der Blei-Zinkvererzungen des Grazer Paläozoikums . . .	26
2. Mineralparagenese	28
3. Probenahme	28
4. Isotopen-Untersuchungen	28
4.1. Blei-Isotope	28
4.2. Schwefel-Isotope	35
5. Fluid Inclusions	36
6. Haupt- und Spurenelementanalytik	36
6.1. Hauptelemente	37
6.2. Spurenelemente	38
7. Schlussfolgerungen	40
Dank	41
Literatur	41

1. Geologischer Rahmen der Blei-Zinkvererzungen des Grazer Paläozoikums

Die Blei-Zinkvererzungen des Grazer Paläozoikums entstanden als Folge eines Riftingprozesses. Zwischen einer Seichtwasserfazies im Süden und einer Plattformentwicklung im Norden bildete sich an der Wende vom späten Silur zum frühen Devon eine Beckenentwicklung. Durch das Einsinken der Mulde entlang von tiefgreifenden Brüchen gelangten alkalibasaltische Vulkanite auf den Meeresboden. Als Folge dieses submarinen Vulkanismus setzte auch eine hydrothermale Aktivität ein, die zum Absetzen von schwermetallhaltigen Schlämmen am Meeresboden führte.

Die Entwicklung der Beckenfazies, zeigt sich auch in einer charakteristischen Gesteinsvergesellschaftung („Arzbergschichten“ der „Passailer-Gruppe“, sensu EBNER & WEBER 1978). Aufgrund einer Revision der stratigrafischen Begriffe (FLÜGEL 2000) werden die erzführenden Schichtfolgen nunmehr der Peggau-Gruppe zugeordnet, die in eine basale, vulkanogene Taschenschiefer-Formation, eine euxinische Schönberg-

Formation sowie eine hangende, karbonatisch entwickelte Raasberg-Formation bzw. Schöckel-Formation gegliedert wird. Die Vererzungen sind dabei integrierender Bestandteil der Schönberg-Formation.

Über karbonatischen Sedimenten („Kalkschieferabfolge“) bildeten sich in der Beckenfazies durch den abrupt einsetzenden submarinen Vulkanismus Metabasalte („Diabase“), Tuffe und Tuffite („Chloritschiefer“). Nach Abklingen des Vulkanismus bildeten sich abermals karbonatbetonte Sedimente, in welche örtlich auch mächtige Kalksteinlagen mit chaotisch eingebetteten Dolomitolistolithen eingeschaltet liegen können. Diese karbonatbetonte Abfolge leitet kontinuierlich in eine Schwarzschieferabfolge über.

Innerhalb der erzführenden Sedimentabfolgen sind mindestens drei Lagervererzungen in verschiedenen stratigrafischen Niveaus eingeschaltet. Die stratigrafisch älteste Vererzung („Liegendlager“) liegt in Chloritschiefern (Metadiabasen, Tuffen, Tuffiten) und besteht im wesentlichen aus laminiertem Schwerspat. Das „Mittellager“ setzt demgegenüber vorwiegend in Karbonatschiefern und Kalkmarmoren auf. Paragenetisch tritt Schwerspat merklich zurück. Die Vererzung setzt sich vielfach aus Bleiglanz und Zinkblende zusammen. Die Hangendlagervererzungen liegen zumeist in Schwarzschiefern und enthalten ausschließlich Sulfide. Aus der lithologischen Variabilität vom Liegenden zum Hangenden spiegelt sich ein Faziesumschlag von sauerstoffhaltigen (oxidierenden) zu sauerstoffarmen (reduzierenden) Verhältnissen wieder.

Im Stollensystem von Arzberg wurden offensichtlich nur die stratigrafisch tieferen Lagervererzungen aufgeschlossen und abgebaut. Die Schwarzschiefer, in denen üblicherweise die Hangendlager aufsetzen, wurden durch die Grubenaufschlüsse nicht erreicht. Das tiefere Lager im Arzberger Revier führt nahezu ausschließlich Sulfide, wogegen das höhere Lager aus streifig laminiertem Schwerspat mit Bleiglanz- und Zinkblendebändern zusammengesetzt ist.

Sowohl das tiefere als auch das höhere Lager sind stratiform und gemeinsam mit dem Nebengestein mitverfaltet. Diese beiden Vererzungen werden als „primäre“ Vererzungen bezeichnet.

Im Zuge von Erweiterungsarbeiten beim sogenannten „Nordschlag“ im Schaustollen von Arzberg wurde demgegenüber eine diskordant im Nebengestein eingelagerte, gang- bis klufförmige Vererzung entdeckt. Diese Vererzung, die in milchig-weißem Quarz als Gangart eingelagert ist, führt nahezu ausschließlich Bleiglanz. Die Salbänder bestehen aus Fe-schüssigem Karbonat. Die Mächtigkeit dieser Vererzung liegt lediglich bei wenigen Zentimetern und war auch nie Ziel von Gewinnungsaktivitäten. Da es sich offensichtlich um jüngere, mobilisierte Mineralisationen handelt, werden sie als „sekundäre“ Vererzungen interpretiert.

Ziel dieser Arbeit war, mit mineralogischen, geochemischen und isotopengeochemischen Untersuchungen die beiden Vererzungen zu charakterisieren, allfällige Unterschiede herauszuarbeiten und womöglich die unterschiedlichen Bildungsbedingungen zu beschreiben.

2. Mineralparagenese

Die primäre, lagenförmige Vererzung (Liegendlager) in den Abbauen des Unteren Raabstollens ist streifenförmig laminiert. Die Verwachsung der Erzkomponenten ist äußerst feinkörnig. Das Erzlager führt in erster Linie silberführenden Bleiglanz, Magnetkies, Kupferkies, Eisenkarbonate, Ilmenit, Magnetit.

Darüber hinaus sind auch weitere Silberträger wie Antimonminerale, Freibergit und Polybasit bekannt. Die Zinkblende führt als Wirtsmineral Hg und Ga. Nach FEICHTER & MOGESSIE (2003) treten als Akzessorien Ag-führende Phasen (Freibergit, Pyrrargyrit, Ag-Au-Hg-Legierungen), Cobaltit (CoAsS), Ullmannit (NiSbS) und Breithauptit (NiSb) ausnahmslos in enger Assoziation mit Bleiglanz auf. Im Bereich der Großen Zeche ist die Vererzung auffallenderweise arm an Zinkblende.

Im Bereich des Nordschlages ist eine mehrere Zentimeter mächtige, N-S-streichende, mittelsteil gegen W einfallende gangförmige Vererzung aufgeschlossen. Das Nebengestein ist ein nahezu söhllich lagernder Chloritschiefer. Diese diskordante (sekundäre), gangförmige Vererzung ist durch mm-große Bleiglanzkristalle, die mit Pyrit fein verwachsen sein können, charakterisiert. Im Bleiglanz finden sich örtlich Einschlüsse von Kupferkies. Die Sulfide sind in einer Quarzmatrix eingeschlossen, die von einem Salband aus Eisenkarbonaten begrenzt wird.

3. Probenahme

Die stratiforme („primäre“) Vererzung wurde im Tiefbau im Bereich des Unteren Raabstollens in der sogenannten „Großen Zeche“ (Probe GZ) beprobt. Darüber hinaus wurden im Unteren Raabstollen im Bereich des Arzbergschachtes die Proben mit der Bezeichnung UR IV (a), UR IV (1), UR IV (2), GZ, UR I, UR I (a), UR I (2) und UR III gezogen. Die diskordante („sekundäre“) Vererzung wurde am Niveau des Oberen Raabstollens im sogenannten „Nordschlag“ beprobt (Proben NS und NS II; vgl. Abb. 1).

4. Isotopen-Untersuchungen

4.1. Blei-Isotope

Die Untersuchungen erfolgten an Hand von unter dem Binokular ausgelesenen, möglichst reinen und unverwachsenen Bleiglanzen. Die Bestimmung der Pb-Isotopen erfolgte am Institut für Archäometallurgie an der TU Freiberg (Univ. Prof. Dr. PERNICKA). Die Ergebnisse (Mittelwerte) sind aus Tabelle 1 zu ersehen.

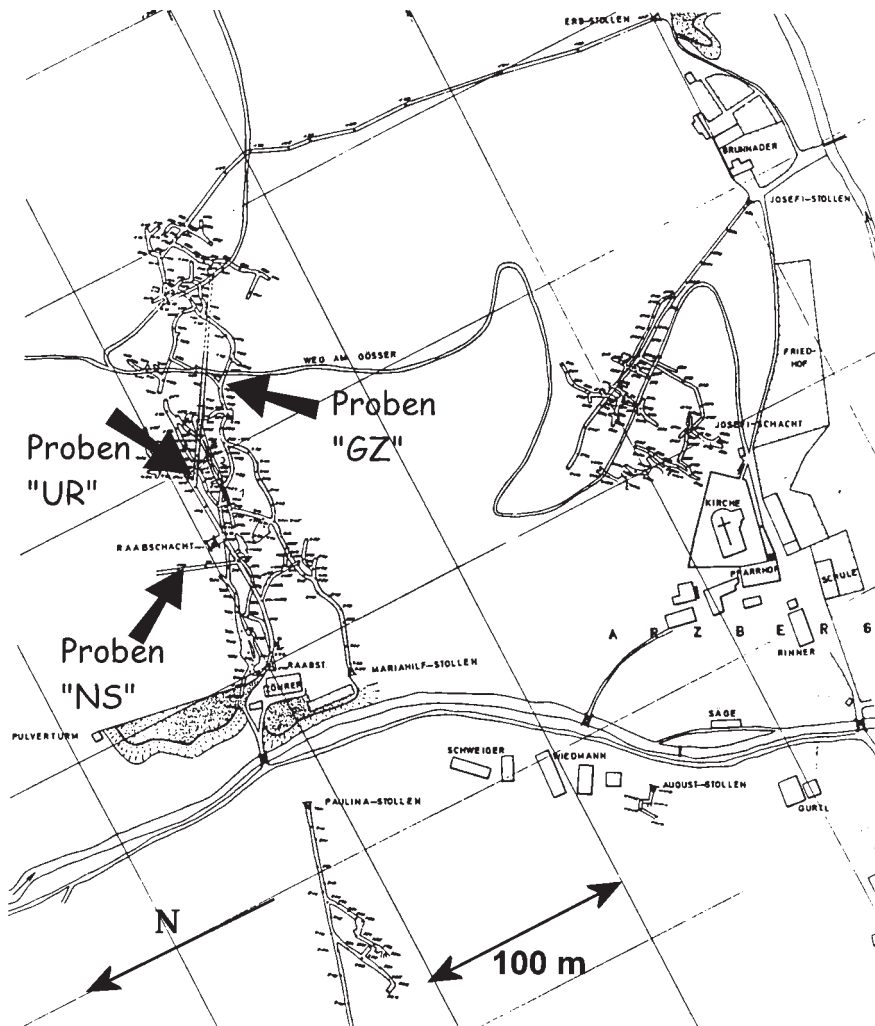


Abb. 1: Probenahmelokalitäten in der Lagerstätte Arzberg (Beschreibung der Proben im Text).
 Fig. 1: Sampling locations in the Arzberg mine (for description of samples see text).

Die Berechnungen der Blei-Isotopen-Mittelwerte zeigten keine nennenswerten Unterschiede zwischen den primären und den sekundären Vererzungen, die Werte weichen lediglich um $\pm 0,001\%$ voneinander ab. Dies ist ein Zeichen, dass die Proben homogen sind. Interpretierbare Unterschiede zwischen der primären und der sekundären Vererzung liegen nicht vor.

Lokalität	Mineral	m ^{208/206}	m ^{207/206}	m ^{208/204}	m ^{207/204}	m ^{206/204}
UR IV (a)	PbS (p)	2,119	0,869	38,260	15,685	18,060
UR IV (1)	PbS (p)	2,118	0,869	38,255	15,683	18,058
UR IV (2)	PbS (p)	2,119	0,869	38,255	15,683	18,058
GZ	PbS (p)	2,118	0,869	38,240	15,679	18,052
UR I	PbS (p)	2,118	0,869	38,258	15,685	18,061
UR I (a)	PbS (p)	2,118	0,868	38,260	15,685	18,061
UR I (2)	PbS (p)	2,118	0,869	38,258	15,685	18,062
UR III	PbS (p)	2,118	0,869	38,248	15,682	18,055
NS	PbS (s)	2,117	0,868	38,250	15,680	18,067
NS II	PbS (s)	2,117	0,868	38,250	15,680	18,066

Tab. 1: Ergebnisse der Pb-Isotopenuntersuchungen (p = primäre, s = sekundäre Vererzungen).

Tab. 1: Results of Pb-Isotope analyses (p = primary, s = secondary mineralization).

Die Diagramme in Abbildung 2 veranschaulichen die geringfügige Streuung der Messwerte, aus denen die unteren (primären) und die oberen (sekundären) Vererzungen nicht unterscheidbar sind.

Anhand der Diagramme in Abbildung 3 ist ersichtlich, dass die Blei-Isotope der Bleiglanze aus dem Arzberger Revier im Feld alter kontinentaler Kruste zu liegen kommen. Diese aktuellen Messergebnisse unterscheiden sich von bereits vorgelegenen Messungen (WEBER 1990, 1997) in keiner Weise (Abb. 4).

NIGGLI (1987) leitete an Hand der Pb-Isotope der Bleiglanze (primäre Vererzungen) eine Herkunft aus einer alten kontinentalen Kruste, aus Sedimenten mit altproterozoischem bis archaischem Detritus ab. Aus den aktuellen Messergebnissen kann dies auch von den sekundären (mobilisierten) Vererzungen angenommen werden (Tab. 2).

Die Modellalter wurden gemäß dem 2-stufigen Modell von STACEY & KRAMERS (1975) berechnet.

Die errechnete Verteilung der Blei-Isotope lässt keinen eindeutigen Trend bezüglich der Blei-Anreicherung erkennen. Die ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb-Verhältnisse der primären Vererzung sind um 0,008%–0,010% höher als jene der sekundären Vererzung. Ebenso verhält es sich bei den ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb-Verhältnissen, wobei sich hier die Werte um 0,003%–0,005% unterscheiden. Dem gegenüber steht das ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb-Verhältnis, das eine Bleiunahme der sekundären Vererzung um 0,005%–0,006% gegenüber der primären Vererzung aufweist.

Die t₂-Werte in Ga weisen keine signifikanten Unterschiede hinsichtlich des Blei-Anreicherungszeitpunktes auf: Der Anreicherungszeitraum des Bleis liegt bei der unteren (primären) Vererzung zwischen 0,582 Ga und 0,586 Ga und bei der oberen (sekundären) Vererzung bei 0,573 Ga.

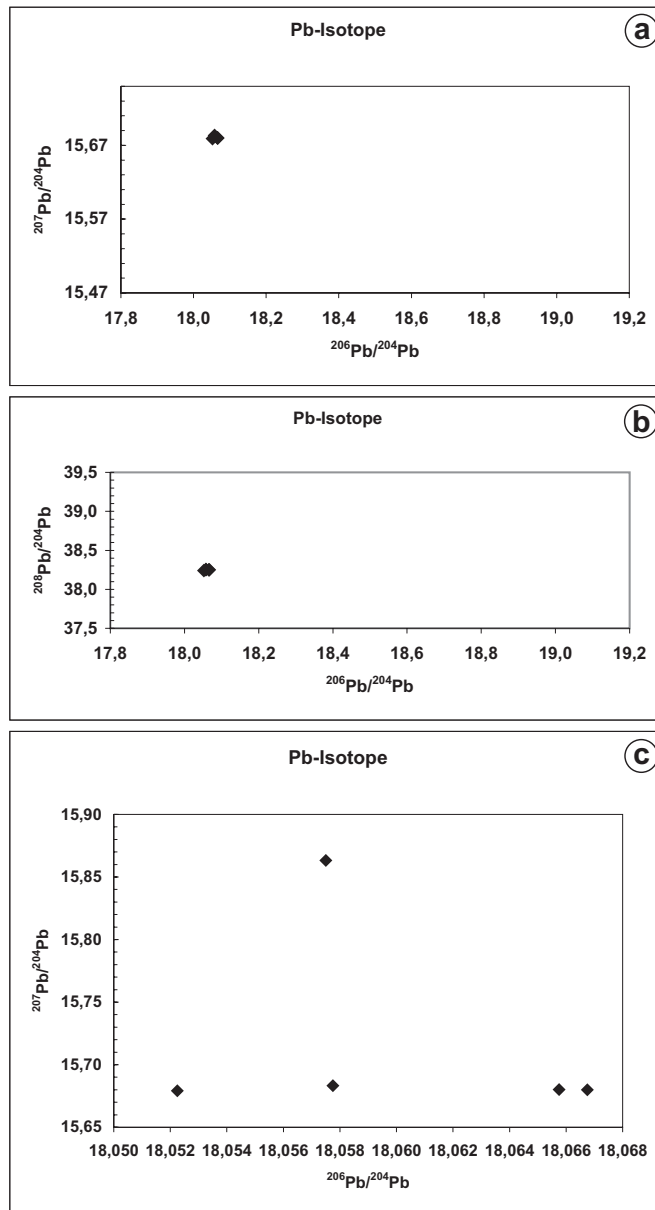


Abb. 2: a) $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ gegen $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$; b) $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ gegen $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$; c) $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ gegen $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$.

Fig. 2: a) $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$; b) $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$; c) $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$.

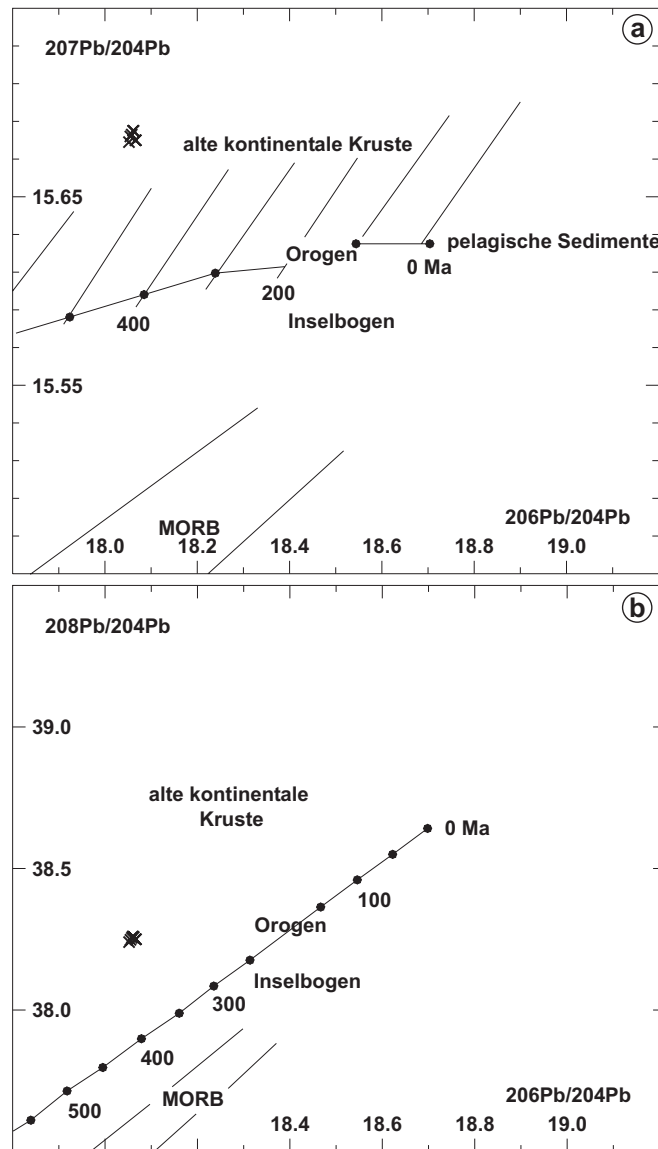


Abb. 3: Hinweis für die Krustenherkunft des Sulfidbleis des Arzberger Revieres im (a) $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - gegen $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Diagramm und (b) im $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - gegen $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Diagramm (Basisdiagramm nach KÖPPEL 1997).

Fig. 3: Crustal origin of sulphide-lead of the Arzberg area in an (a) $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - vs. $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -diagram and in an (b) $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - vs. $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -diagram (base diagram after KÖPPEL 1997).

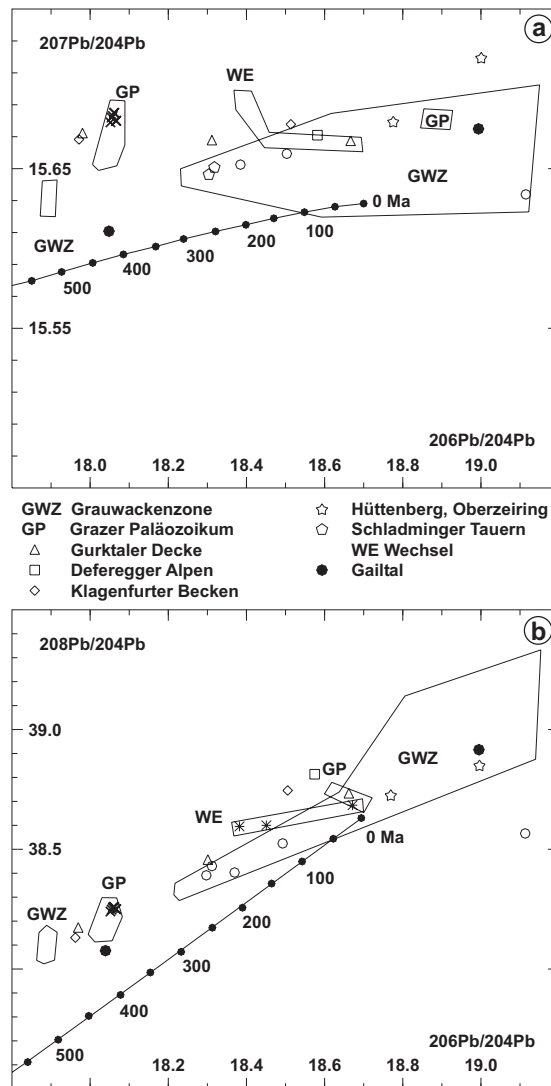


Abb. 4: Vergleich der Pb-Isotopen des Arzberger Revieres mit anderen ostalpinen Lagerstätten im (a) $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - gegen $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Diagramm und im (b) $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - gegen $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Diagramm. Die aktuellen Messwerte wurden in das Basisdiagramm nach KÖPPEL (1997) eingetragen. Das entsprechende Polygon „GP“ zeigt die Variabilität älterer Messwerte.

Fig. 4: Comparison of Pb-isotopes of the Arzberg district with other eastern alpine mineralizations in an (a) $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -diagram and in an (b) $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -diagram. Actual results have been drawn into the base diagram after KÖPPEL (1997). The field “GP” shows the variability of older analyses.

Lokalität	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$t_2(\text{Ga})$		W_2
UR IV (a)	38,260	15,685	18,060	0,588	10,16	41,01
UR IV (1)	38,255	15,683	18,058	0,586	10,15	40,97
UR IV (2)	38,255	15,683	18,058	0,586	10,15	40,97
GZ	38,240	15,679	18,052	0,583	10,14	40,85
UR I	38,258	15,685	18,061	0,587	10,16	41,00
UR I (a)	38,260	15,685	18,061	0,587	10,16	41,01
UR I (2)	38,258	15,685	18,061	0,587	10,16	41,00
UR III	38,248	15,682	18,055	0,586	10,15	40,93
NS I	38,250	15,680	18,067	0,573	10,14	40,80
NS II	38,250	15,680	18,066	0,573	10,14	40,80

Lokalität	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
UR IV (a)	0,008	0,0066	0,0057	0,0017
UR IV (1)	0,0066	0,0069	0,0061	0,0013
UR IV (2)	0,0082	0,0075	0,0072	0,0022
GZ	0,0091	0,0083	0,008	0,0018
UR I	0,0065	0,0053	0,0067	0,002
UR I (a)	0,0072	0,0066	0,0061	0,002
UR I (2)	0,0086	0,0084	0,0079	0,0018
UR III	0,0076	0,0073	0,0063	0,0016
NS I	0,0073	0,0067	0,0067	0,0018
NS II	0,0076	0,0077	0,0072	0,0017

Tab. 2: Ergebnisse der Pb-Isotopenuntersuchungen (oben) und Standardabweichungen (unten).
 Tab. 2: Results of Pb-Isotope analyses (above) and standard deviation (below).

Die Blei-Isotopen-Ergebnisse zeigen, dass das Blei-Alter wie auch die Herkunft des Bleis sowohl bei der primären, als auch der sekundären Vererzung ident ist. Erwartungsgemäß stimmen die Bleialter jedoch nicht mit dem Nebengesteinsalter überein.

Die tiefen μ -Werte und die hohen W_2 zeigen, dass das Blei möglicherweise aus der Oberkruste stammt und im Laufe der Zeit durch großtektonische Vorgänge ein Teil der Unterkruste wurde, wobei der Urangehalt abnahm, das Thorium hingegen seine hohen Werte beibehält.

Wenngleich zwischen den Pb-Isotopen der primären und sekundären Vererzung keine signifikanten Unterschiede erkennbar sind, kann hieraus zumindest auf die gleiche Herkunft des Pb rückgeschlossen werden.

4.2. Schwefel-Isotope

Die Schwefel-Isotopen-Bestimmung erfolgte durch E. PAK am Institut für Kernforschung und Kernphysik an der Universität Wien. Zur Untersuchung gelangten unter dem Bino-kular ausgelesene, möglichst reine und unverwachsene Bleiglanze.

Aus den Messergebnissen ist deutlich zu ersehen, dass eine deutliche Variation zwischen den S-Isotopen der primären (Unterer Raabstollen und Große Zeche) und jenen der sekundären Vererzung (Nordschlag) vorliegt (Tab. 3).

Probenbezeichnung	Mineral	³⁴ S (‰CDT)
UR IV (a)	PbS	+1,1
UR IV (1)	PbS	+1,3
UR IV (2)	PbS	+1,6
GZ	PbS	+2,6
UR I	PbS	+2,7
UR I (a)	PbS	+2,9
UR I (2)	PbS	+2,9
UR III	PbS	+3,2
NS	PbS	+7,9
NS II	PbS	+8,5

Tab. 3: Ergebnisse der S-Isotopenuntersuchungen ($\pm 0,2$ Standardabweichung)

Tab. 3: Results of S-Isotope analyses (± 0.2 standard deviation).

Die untersuchten Bleiglanze ergaben für die primäre Vererzung einen Mittelwert von +2,2‰ und für die sekundäre Vererzung einen Mittelwert von +8,2‰. Auch wenn dies vorerst nur durch zwei Messungen belegt ist, bestehen offensichtlich Unterschiede zwischen primären und sekundären Vererzungen (Abb. 5).

Da bislang aus Grubenaufschlüssen keine eindeutigen jüngeren Vererzungen bekannt waren, konnte aus den bisherigen untersuchten Proben, die nahezu ausschließlich von Halden stammten, auch keine weiteren Differenzierungen vorgenommen werden.

Die vorliegenden Analyse-Ergebnisse von Arzberg fügen sich jedoch gut in das bisherige Verteilungsbild der S-Isotopen der Vererzungen des Grazer Paläozoikums von PAK et al. (1980) ein.

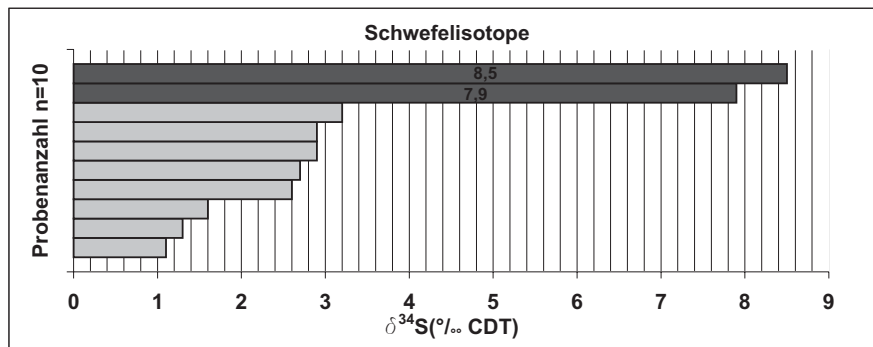


Abb. 5: Unterschiedliche Verteilung der S-Isotopen innerhalb der beiden Vererzungstypen (hellgrau = primäre Vererzung, dunkelgrau = sekundäre Vererzung).

Fig. 5: Differences of S-Isotopes between primary and secondary mineralizations (light grey = primary mineralizations, dark grey = secondary mineralizations).

5. Fluid Inclusions

Aus Flüssigkeitseinschlüssen kann auf die Bildungstemperatur und die Salinität der mineralisierenden Lösungen rückgeschlossen werden. Die Untersuchungen erwiesen sich allerdings als äußerst schwierig. So enthielt die primäre Vererzung zwar viele Einschlüsse, jedoch waren selbige viel zu klein um sie auswerten zu können. Demgegenüber enthielt die sekundäre Vererzung Einschlüsse unterschiedlicher Typen, die in ihrer Größe von der primären Vererzung abwichen. Aufgrund der starken Streuung der Messwerte sind noch weitere Untersuchungen erforderlich, um verlässlichere Aussagen treffen zu können.

6. Haupt- und Spurenelementanalytik

Die Analytik des Probenmaterials erfolgte mittels ICP-MS. Von den 10 Erzproben (primäre Vererzung: UR I, UR I (A), UR I (2), UR III, UR IV (A), UR IV (1), UR IV (2), GZ; sekundäre Vererzung NS I, NS II) wurde möglichst reiner und nicht verwachsener Bleiglanz unter dem Binokular ausgelesen. Der Bleiglanz wurde mittels HCl-HNO₃ aufgeschlossen, wobei die unlösliche Fraktion abdekantiert und mit 6N HNO₃ zur Trocknung gebracht wurde. Der „Rückstand“ wurde abfiltriert und getrocknet, gegläht und ge-

wogen. Die Lösung des Rückstandes wurde mit der HCl-HNO₃-Lösung vereinigt und mittels HF-HNO₃ aufgeschlossen. Zwei Nebengesteinsproben (NG1a, NG1b) wurden mittels HF/HNO₃ aufgeschlossen.

6.1. Hauptelemente

Die ermittelten Konzentrationen der Hauptelemente in Prozent sind Tabelle 4 zu entnehmen.

	UR I	URI (A)	UR I (2)	UR III	UR IV (A)	UR IV (1)	UR IV (2)	GZ	NS I	NS II
PbS	70,37	63,35	66,39	95,35	42,51	82,81	67,52	94,39	93,36	99,31
Fe ₂ O ₃	22,63	27,45	26,02	2,55	37,79	13,71	25,07	3,98	2,44	0,12
MnO	1,35	2,01	1,85	0,30	3,10	0,91	1,46	0,12	0,06	0,01
Na ₂ O	0,33	0,23	0,31	0,29	0,38	0,21	0,19	0,17	0,22	0,19
K ₂ O	0,14	0,10	0,18	0,12	0,09	0,09	0,10	0,10	0,07	0,03
CaO	2,48	3,86	2,18	0,65	8,75	0,80	2,92	0,59	2,90	0,26
MgO	1,30	1,81	1,70	0,27	3,35	0,88	1,39	0,40	0,66	0,03
Al ₂ O ₃	1,12	0,95	1,10	0,40	3,25	0,51	1,13	0,23	0,28	0,06
TiO ₂	0,22	0,20	0,20	0,06	0,68	0,05	0,16	0,02	0,01	0,01
P ₂ O ₅	0,05	0,04	0,07	0,01	0,09	0,03	0,07	0,01	0,01	0,01

Tab. 4: Hauptbestand der Bleiglanze (UR I (A, 2), UR III, UR IV (A, 1, 2), GZ = primäre Vererzungen; NS I, NS II = sekundäre Vererzungen).

Tab. 4: Chemistry of galenites (UR I (A, 2), UR III, UR IV (A, 1, 2), GZ = primary mineralization; NS I, NS II = secondary mineralization).

Bereits aus den Analysenwerten der beiden Proben aus dem Nordschlag, welche die sekundäre Vererzung repräsentieren, ist erkennbar, dass es sich um sehr reine „monomineralische“ Bleiglanze handelt. Demgegenüber sind die Bleiglanze aus der primären Vererzung insbesondere durch Fe-Phasen verunreinigt. Aus den einzelnen gemessenen Hauptbestandteilen der sekundären und der primären Vererzung und des Nebengesteins wurden die Mittelwerte errechnet, die in Tabelle 5 zusammengefasst, gegenübergestellt sind, um mögliche Ab- und Anreicherungen an Hauptbestandteilen innerhalb der einzelnen Vererzungen zu veranschaulichen.

Aus der Tabelle 5 ist erkennbar, dass die mobilisierte (sekundäre) Vererzung insbesondere an Fe und Ti verarmt ist. Die geringeren Konzentrationen an MnO, Na₂O, K₂O, CaO, MgO, und Al₂O₃ sind auf die – genetisch bedingte – äußerst geringe Verwachsung mit Nebengesteinskomponenten zurückzuführen.

Verbindung	Primäre Vererzung	Sekundäre Vererzung
PbS	72,84±17,55	96,34±4,21
Fe ₂ O ₃	19,9±12,2	1,28±1,64
MnO	1,39±0,97	0,04±0,04
Na ₂ O ₃	0,26±0,07	0,21±0,02
K ₂ O	0,12±0,03	0,05±0,03
CaO	2,78±2,69	1,58±1,87
MgO	1,39±0,97	0,35±0,37
Al ₂ O ₃	1,09±0,94	0,17±0,16
TiO ₂	0,2±0,21	0,01±0
P ₂ O ₅	0,05±0,03	0,01±0

Tab. 5: Mittelwerte der Analysen.

Tab. 5: Average of values.

6.2. Spurenelemente

Die mittels ICP-MS auf unterschiedliche Spurenelementkonzentrationen untersuchten 10 Erzproben („reine“ Bleiglanze) und 2 Nebengesteinsproben ergaben nachstehende Spurenelementergebnisse in ppm Reinelement (Tab. 6).

	UR I	UR I (A)	UR I (2)	UR III	UR IV (A)	UR IV (1)	UR IV (2)	GZ	NS I	NS II	NG 1a	NG 1b
V	15	14	20	4	41	7	15	3,4	3,2	0,2	160	254
Cr	9,5	7,5	9	4,6	22	3,3	7	16	7	2,7	78	102
Co	13	11	10	3,1	12	5,8	11	2,6	17	0,9	11	5,4
Ni	112	65	90	48	140	64	65	63	62	52	28	17
Cu	643	146	153	113	211	109	89	155	284	316	83	30
Zn	1004,6	184	205	83,8	495	252	417	107	493	98	433	155
Ga	3,6	3	3,7	2	7	1,4	2,4	1,5	1,4	1,4	90	130
Ge	0,12	0,07	0,14	0,02	0,1	0,04	0,1	0,01	<0,01	0,02	1,7	1,85
As	1	<1	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2	1	1
Se	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	17	23	<0,5	<0,5
Rb	2,5	2	3,2	2	1,5	2,8	2	1,5	0,7	0,1	64	88

	UR I	UR I (A)	UR I (2)	UR III	UR IV (A)	UR IV (1)	UR IV (2)	GZ	NS I	NS II	NG 1a	NG 1b
Sr	17	30	22	6	48	6	20	7	62	7,5	53	42
Zr	8	6	8,9	24	25	14	29	36	6	10	8,5	9,7
Mo	1,2	0,45	0,6	0,15	0,72	0,4	0,65	0,08	0,2	0,2	0,4	0,24
Ag	348	280	325	556	183	527	337	645	413	696	14,6	39,8
Cd	19	12,5	19,5	15,5	9,5	12,5	16,8	6,5	46	96	0,35	0,85
In	0,5	0,1	0,08	<0,01	0,15	0,14	0,25	<0,01	0,23	<0,01	0,05	0,14
Sn	4,9	0,5	1	0,55	1,4	0,55	1,7	0,2	1,4	8,3	1,2	1,8
Sb	138	61	68	169	74	248	79	136	135	79	1	7,3
Cs	0,6	0,4	0,5	<0,1	0,24	0,6	0,5	<0,1	<0,1	<0,1	20	4
Ba	80	83	90	80	184	37	41	41	36	49	3700	5500
Tl	0,97	0,7	0,75	1,15	0,4	1,1	0,82	0,81	0,6	0,71	0,21	0,29
Bi	0,48	1,2	0,88	0,9	0,36	0,7	0,42	0,6	13	16,8	0,01	0,02

Tab. 6: Spurenelemente aus Bleiglanzen und Nebengestein (UR I (A, 2), UR III, UR IV (A, 1, 2), GZ = primäre Vererzungen; NS I, NS II = sekundäre Vererzungen; NG 1a, b = Nebengestein der sekundären Vererzung).

Tab. 6: Trace elements of galenites and country rock (UR I (A, 2), UR III, UR IV (A, 1, 2), GZ = primary mineralizations; NS I, NS II = secondary mineralizations; NG 1a, b = country rock of the secondary mineralizations).

Aus den Analyseergebnissen der Bleiglanz-Generationen und des Nebengesteins wurden die Mittelwerte für die sekundäre und die primäre Vererzung einerseits und dem Nebengestein andererseits errechnet.

Die Analysendaten der Spurenelemente der beiden Vererzungen und des Nebengesteins liefern erste Ergebnisse hinsichtlich der Mobilisierbarkeit von Elementen durch hydrothermale Lösungen.

Auffallend ist der höhere Gehalt an Ag in der mobilisierten (sekundären) Vererzung. Die auffallenden Anreicherungen von Se und Bi sind nicht leicht erklärbar. Unter der Annahme, dass Ti und V insbesondere an Magnetit bzw. Ilmenit gebunden sind, wurden diese beiden (für die primäre Vererzung charakteristischen) Mineralphasen kaum mobilisiert.

Aus den Analysedaten kann zumindest der Schluss gezogen werden, dass die Bleiglanze der sekundären, mobilisierten Vererzung ärmer an Verwachsungen, insbesondere an Magnetit, Ilmenit, sowie reicher an Ag sind. Weitergehende, allgemein gültige Schlussfolgerungen können hieraus allerdings nicht abgeleitet werden.

Es ergibt sich das in Tabelle 7 dargestellte Elementverteilungsschema in ppm Reinelement (Tab. 7).

Element	Primäre Vererzung	Sekundäre Vererzung	NG
V	14,93±12,08	1,7±2,12	207±66,47
Cr	9,86±6,22	4,85±3,04	90±16,97
Co	8,56±4,11	8,95±11,38	8,2±3,96
Ni	80,88±31,02	57±7,07	22,5±7,78
Cu	202,38±181,91	300±22,63	56,5±37,48
Zn	343,6±302,79	295,5±279,31	294±196,58
Ga	3,08±1,81	1,4±0	110±28,28
Ge	0,08±0,05	0,02±0,01	1,78±0,11
As	1±0	1±0,71	1±0
Se	0,5±0	20±4,24	0,5±0
Rb	2,19±0,6	0,4±0,42	76±16,97
Sr	19,5±14,42	34,75±38,54	47,5±7,78
Zr	18,86±11,13	8±2,83	9,1±0,85
Mo	0,62±0,35	0,2±0	0,32±0,11
Ag	400,1±157,79	554,5±200,11	27,2±17,82
Cd	13,98±4,57	71±35,36	0,6±0,35
In	0,16±0,16	0,12±0,16	0,1±0,06
Sn	1,35±1,52	4,85±4,88	1,5±0,42
Sb	121,63±64,73	107±39,6	4,15±4,45
Cs	0,38±0,21	0,1±0	12±11,31
Ba	79,5±47,53	42,5±9,19	4600±1272,79
Tl	0,84±0,24	0,66±0,08	0,25±0,07
Bi	0,69±0,29	14,9±2,69	0,02±0,01

Tab. 7: Gegenüberstellung von an- und abgereicherten Spurenelementen in ppm einschließlich Standardabweichung.

Tab. 7: Comparison of concentrated and depleted trace elements in ppm inclusive standard deviation.

7. Schlussfolgerungen

Über die Genese der stratiformen Blei-Zinkvererzungen, Pb- und S-Isotopen sowie die Geochemie der Mineralparagenese liegen zahlreiche einschlägige Veröffentlichungen vor. Durch die Entdeckung einer diskordanten, Bleiglanz-dominierten, gangförmigen Vererzung in unmittelbarer räumlicher Nähe einer primären, lagerförmigen Blei-Zinkver-

erzung bot sich erstmals die Gelegenheit zu prüfen, ob und wie sich die primäre stratiforme von der sekundären, diskordant im Nebengestein eingelagerten Vererzung unterscheidet.

Dabei stellte sich heraus, dass mit Hilfe von Pb-Isotopen die beiden Mineralisationen nicht differenziert werden können. Demgegenüber zeigen sich bereits aus der geringen Zahl von Untersuchungen Unterschiede in der Zusammensetzung der S-Isotopen, woraus zumindest auf eine andere Schwefelquelle rückgeschlossen werden kann. An Hand von Bleiglanz konnte gezeigt werden, dass durch die Mobilisation ein geringfügiger „Reinigungsprozess“ an bestimmten Elementen erfolgte. Die Flüssigkeitseinschlüsse der primären Vererzungen erwiesen sich auf Grund der Kleinheit der Einschlüsse als nicht näher auswertbar. Die Variabilität der Flüssigkeitseinschlüsse der sekundären Vererzung ist noch zu groß, um verlässliche Aussagen über die Bildungsbedingungen treffen zu können.

Dank

Für die Isotopenuntersuchungen möchten wir unseren Dank an Univ.-Prof. Dr. PERNICKA (Bergakademie Freiberg/Sachsen) und Dr. E. PAK (Radiuminstitut der ÖAW) aussprechen. Ass.-Prof. Dr. KÖRNER war bei der geochemischen Analytik behilflich. Den Herren Dr. H.-P. BOJAR und Univ.-Prof. Dr. G. RANTITSCH sei für die kritische Durchsicht des Manuskriptes und die wertvollen Hinweise gedankt. Die Arbeit wurde von der Kommission für Mineralrohstoffforschung der Österreichischen Akademie der Wissenschaften finanziell unterstützt.

Literatur

- EBNER, F. & WEBER, L. (1978): Die geologisch - tektonischen Verhältnisse zwischen Tannebenstock und Röttschgraben (Grazer Paläozoikum). – Mitteilungen des Naturwissenschaftlichen Vereines für Steiermark, 108: 95-113, Graz.
- FEICHTER, M.M., MOGESSIE, A. (2003): Die Sulfidmineralisationen von Arzberg (Steiermark): Ergebnisse petrographischer, mineralchemischer und geochemischer Untersuchungen. – Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft, 148: 133-135, Wien.
- FLÜGEL, H.W. (2000): Die lithostratigraphische Gliederung des Paläozoikums von Graz (Österreich). – In: FLÜGEL, H.W. & HUBMANN, B. (Hrsg.): Das Paläozoikum von Graz: Stratigraphie und Bibliographie. – Österreichische Akademie der Wissenschaften, Schriftenreihe der Erdwissenschaftlichen Kommissionen, 13: 7-59, Wien.
- KÖPPEL, V. (1997): Bleiisotope. – In: WEBER, L. (Hrsg.): Handbuch der Lagerstätten der Erze, Industriemineralien und Energierohstoffe Österreichs. Erläuterungen zur Metallogenetischen Karte von Österreich 1:500.000. – Archiv für Lagerstättenforschung der Geologischen Bundesanstalt, 19: 485-495, Wien.
- NIGGLI, M. (1987): Geochemische Untersuchungen metamorpher Pb-Zn-Lagerstätten und ihrer Nebengesteine. – 190 S., unveröffentlichte Dissertation, ETH Zürich, Zürich.

- PAK, E., SCHROLL, E. & WEBER, L. (1980): Zur Schwefelzusammensetzung der Pb-Zn-Vererzung des Grazer Paläozoikums (Ostalpen). – Mineralium Deposita, 15: 315-325, Berlin.
- STACEY, J.S. & KRAMERS, J.D. (1975): Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. – Earth and Planetary Science Letters, 26: 207-221, Amsterdam.
- WEBER, L. (1990): Die Blei-Zinkerzlagerstätten des Grazer Paläozoikums und ihr geologischer Rahmen. – Archiv für Lagerstättenforschung der Geologischen Bundesanstalt, 12: 1-289, Wien.
- WEBER, L. (1997, Hrsg.): Handbuch der Lagerstätten der Erze, Industriemineralien und Energierohstoffe Österreichs. Erläuterungen zur Metallogenetischen Karte von Österreich 1:500.000. – Archiv für Lagerstättenforschung der Geologischen Bundesanstalt, 19: 1-607, Wien.

Anschrift der Verfasser:
Daniela Reiter
Universität Wien
Institut für Geologische Wissenschaften
Althanstraße 14
A-1090 Wien

Dr. Leopold Weber
Gentzgasse 129/2/45
A-1180 Wien
leopold_weber@aon.at