

FLUIDUNTERSUCHUNGEN UND SEE-ANALYSEN AN SIDERITEN
VOM STEIRISCHEN ERZBERG UND GRILLENBERG

Magisterarbeit
angefertigt von
Cand. Ing. Barbara Isabella HOLZWEBER

zur Erlangung des
akademischen Grades eines Diplom-Ingenieurs
der Studienrichtung Angewandte Geowissenschaften
an der Montanuniversität Leoben

eingereicht am Institut für Geowissenschaften,
Lehrstuhl für Geologie und Lagerstättenlehre
bei

Ao. Univ. Prof. Dr. phil. Walter PROCHASKA

Leoben, August 2008

EIDESSTÄTTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

AFFIDAVIT

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

Leoben, August 2008

Barbara Isabella Holzweber

1. DANKSAGUNG

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen bedanken, die mich bei der Erstellung dieser Arbeit unterstützt haben:

Herrn Ao. Univ. Prof. Dr. phil. Walter PROCHASKA sei für seine persönliche Hilfe, für die Geduld und die Korrektur der Arbeit und für die nette Betreuung,

Herrn Dr. Friedhelm HENJES-KUNST für die Ausführung der SEE-Analysen mittels ICP-MS in den Labors der BGR in Hannover,

Frau Sabine FEUCHTER für die Präparation von Dünnschliffen gedankt.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. Danksagung	3
2. Zusammenfassung	10
3. Abstract	11
4. Einleitung	12
5. Geologische Position	16
5.1. Oberostalpines Paläozoikum	16
5.1.1. Grauwackenzone	18
5.1.1.1. Veitscher Decke	18
5.1.1.2. Silbersberg-Decke	18
5.1.1.3. Kaintaleck-Decke	19
5.1.1.4. Norische Decke	19
5.2. Typen von Sideritlagerstätten	20
5.2.1. Typus Schendleck	20
5.2.2. Typus Steirischer Erzberg	21
5.2.3. Typus Hirschwang	21
5.2.4. Alpidische Siderit-Sulfid-Gänge	21
6. Betrachtungen zur Erzgenese	22
6.1. Siderit	22
6.1.1. Definition	23
6.1.2. Zur Entstehung der Lagerstätte	23
6.1.2.1. Syngenetische/Sedimentäre Lagerstättenbildung	23
6.1.2.2. Argumente für sedimentäre Entstehung	25
6.1.2.3. Epigenetische/Hydrothermale Lagerstättenbildung	25
6.1.2.4. Argumente für hydrothermal-metasomatische Entstehung	26
6.1.2.5. Zusammenfassende Bewertung der Argumente beider Theorien	28
7. Chemische Analyse	29
7.1. Analysemethoden	29
7.1.1. crush-leach-Methode	29
7.1.1.1. Probenvorbereitung für die Analyse	29
7.1.1.2. Ionenchromatographie	30
7.1.2. ICP-MS	33
7.1.2.1. Seltene Erd Elemente	35
8. Petrographische Beschreibung	37
8.1. Zusammenfassung und Bewertung der Dünnschliffe und Anschliffe	57
9. Auswertung der Analysedaten	58

9.1. Ionenchromatographie	58
9.1.1. Na-Cl-Br Systematik	58
9.1.2. I-Cl-Br Systematik	61
9.1.3. Na-Cl-I Systematik	63
9.1.4. F-Cl-Br Systematik	65
9.1.5. K-Na-SO ₄ -Cl und K-Na-Br-Cl Systematik	67
9.1.6. Bewertung der Fluide	71
9.1.7. Na/K Geothermometrie	72
9.2. SEE-Verteilung	74
10. Schlussfolgerung	77
11. Literaturverzeichnis	79
12. Anhang	88

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

	Seite
Abb. 1: Amtliche Karte (ÖK) 1:250.000	12
Abb. 2: Ansicht des Steirischen Erzberges (aus Mineo-2003-1)	12
Abb. 3: p-T-Diagramm mit Lage des Fluid-Feldes; kritischer Punkt C; kritischer Druck PC; Kritische Temperatur TC (ABBOTT/VAN NESS 1989)	14
Abb. 4: Vulkanismus, Sedimentation und Krustenstruktur im ostalpinen Paläozoikum (LOESCHKE & HEINISCH 1993)	17
Abb. 5: Das Akkretionsgeschehen im Paläozoikum und die variszische Kontinent- Kontinent-Kollision im Bereich der Ostalpen (FRISCH & NEUBAUER 1989)	17
Abb. 6: Stratigraphische Gliederung der Norischen Decke (SCHÖNLAUB 1979)	20
Abb. 7: Stabilitätsfelder oxidischer, sulfidischer und karbonatischer Eisenminerale in Wasser bei 25°C und 1 atm (GARRELS/CHRIST 1965)	22
Abb. 8: Modell des permo-triassischen Rittings und Siderit-Bildung in der Grauwackenzone (PROCHASKA 1999)	27
Abb. 9: Schematische Darstellung eines ICP-MS Gerätes (SCHMIDT & GEBEL 1999) .	33
Abb. 10: Periodensystem der Elemente	35
Abb. 11: SEE-Muster in Mineralen (SCHROLL 1997)	36
Abb. 12: EB-A1, 100-fache Vergrößerung (Bildlänge 1,4 mm), //N	37
Abb. 13: EB-A1, 100-fache Vergrößerung (Bildlänge 1,4 mm), +N	37
Abb. 14: EB-A2, 100-fache Vergrößerung (Bildlänge 1,4 mm), //N	38
Abb. 15: EB-A2, 100-fache Vergrößerung (Bildlänge 1,4 mm), +N	38
Abb. 16: EB-A3c, 100-fache Vergrößerung (Bildlänge 1,4 mm), //N	39
Abb. 17: EB-A3c, 100-fache Vergrößerung (Bildlänge 1,4 mm), +N	39
Abb. 18: EB-A4a, 25-fache Vergrößerung (Bildlänge 5,6 mm), //N	40
Abb. 19: EB-A4a, 25-fache Vergrößerung (Bildlänge 5,6 mm), +N	40
Abb. 20: EB-A4b, 100-fache Vergrößerung (Bildlänge 1,4 mm), //N	41
Abb. 21: EB-A4b, 100-fache Vergrößerung (Bildlänge 1,4 mm), +N	41
Abb. 22: EB-A6, 25-fache Vergrößerung (Bildlänge 5,6 mm), //N	42
Abb. 23: EB-A6, 25-fache Vergrößerung (Bildlänge 5,6 mm), +N	42
Abb. 24: EB-A7, 25-fache Vergrößerung (Bildlänge 5,6 mm), +N	43
Abb. 25: EB-B1, 100-fache Vergrößerung (Bildlänge 1,4 mm), //N	44
Abb. 26: EB-B1, 100-fache Vergrößerung (Bildlänge 1,4 mm), +N	44
Abb. 27: EB-B3, 100-fache Vergrößerung (Bildlänge 1,4 mm), //N	45
Abb. 28: EB-B3, 100-fache Vergrößerung (Bildlänge 1,4 mm), +N	45
Abb. 29: EB-B3, 250-fache Vergrößerung (Bildlänge 0,56 mm), //N	46
Abb. 30: EB-B3, 250-fache Vergrößerung (Bildlänge 0,56 mm), +N	46

Abb. 31: EB-B4, 100-fache Vergrößerung (Bildlänge 1,4 mm), //N	47
Abb. 32: EB-B4, 100-fache Vergrößerung (Bildlänge 1,4 mm), +N	47
Abb. 33: EB-B7, 100-fache Vergrößerung (Bildlänge 1,4 mm), //N	48
Abb. 34: EB-B7, 100-fache Vergrößerung (Bildlänge 1,4 mm), +N	48
Abb. 35: EB-B7, Pyrit, 100-fache Vergrößerung (Bildlänge 1,4 mm)	49
Abb. 36: EB-B7, Pyrit, 500-fache Vergrößerung (Bildlänge 0,28 mm)	49
Abb. 37: EB-B8, 100-fache Vergrößerung (Bildlänge 1,4 mm), //N	50
Abb. 38: EB-B8, 100-fache Vergrößerung (Bildlänge 1,4 mm), +N	50
Abb. 39: EB-B8, 20-fache Vergrößerung (Bildlänge 7,0 mm)	51
Abb. 40: EB-B9, 100-fache Vergrößerung (Bildlänge 1,4 mm), //N	52
Abb. 41: EB-B9, 100-fache Vergrößerung (Bildlänge 1,4 mm), +N	52
Abb. 42: EB-B10, 100-fache Vergrößerung (Bildlänge 1,4 mm), //N	53
Abb. 43: EB-B10, 100-fache Vergrößerung (Bildlänge 1,4 mm), +N	53
Abb. 44: EB-B13, 100-fache Vergrößerung (Bildlänge 1,4 mm), //N	54
Abb. 45: EB-B13, 100-fache Vergrößerung (Bildlänge 1,4 mm), +N	54
Abb. 46: GB-9, 100-fache Vergrößerung (Bildlänge 1,4 mm), //N	55
Abb. 47: GB-9, 100-fache Vergrößerung (Bildlänge 1,4 mm), +N	55
Abb. 48: GB-14, 100-fache Vergrößerung (Bildlänge 1,4 mm), //N	56
Abb. 49: GB-14, 100-fache Vergrößerung (Bildlänge 1,4 mm), +N	56
Abb. 50: Cl/Br vs. Na/Br Diagramm von Flüssigkeitseinschlüssen nach der Crush-and-Leach-Methode (PROCHASKA 1997)	58
Abb. 51: Na-Cl-Br Diagramm für Kalke, Siderite und Ankerite-Siderite vom Erzberg ..	59
Abb. 52: Na-Cl-Br Diagramm für Siderite vom Grillenberg	59
Abb. 53: Na-Cl-Br Diagramm für porphyrische Proben vom Erzberg	60
Abb. 54: I-Cl-Br Diagramm für Kalke, Siderite und Ankerite-Siderite vom Erzberg	61
Abb. 55: I-Cl-Br Diagramm für Siderite vom Grillenberg	62
Abb. 56: I-Cl-Br Diagramm für porphyrische Proben vom Erzberg	62
Abb. 57: Na-Cl-I Diagramm für Kalke, Siderite und Ankerite-Siderite vom Erzberg	63
Abb. 58: Na-Cl-I Diagramm für Siderite vom Grillenberg	64
Abb. 59: Na-Cl-I Diagramm für porphyrische Proben vom Erzberg	64
Abb. 60: F-Cl-Br Diagramm für Kalke, Siderite und Ankerite-Siderite vom Erzberg	65
Abb. 61: F-Cl-Br Diagramm für Siderite vom Grillenberg	66
Abb. 62: F-Cl-Br Diagramm für porphyrische Proben vom Erzberg	66
Abb. 63: Variationen von K/Na, Br/Cl und SO ₄ /Cl Verhältnissen von crush-leach- Analysen von Sideriten und Bariten des Droždiak Ganges	67
Abb. 64: K-Na-SO ₄ -Cl Diagramm für Kalke, Siderite und Ankerite-Siderite vom Erzberg	68

Abb. 65: K-Na-Br-Cl Diagramm für Kalke, Siderite und Ankerite-Siderite vom Erzberg	68
Abb. 66: K-Na-SO ₄ -Cl Diagramm für Siderite vom Grillenberg	69
Abb. 67: K-Na-Br-Cl Diagramm für Siderite vom Grillenberg	69
Abb. 68: K-Na-SO ₄ -Cl Diagramm für porphyrische Proben vom Erzberg	70
Abb. 69: K-Na-Br-Cl Diagramm für porphyrische Proben vom Erzberg	70
Abb. 70: Na/K Verhältnis als eine Funktion der Temperatur	72
Abb. 71: Chondrit-normierte SEE-Spektren, Kalke vom Erzberg	74
Abb. 72: Chondrit-normierte SEE-Spektren, Siderite vom Erzberg	75
Abb. 73: Chondrit-normierte SEE-Spektren, Ankerite-Siderite vom Erzberg	75
Abb. 74: Chondrit-normierte SEE-Spektren, Porphyr vom Erzberg	76
Abb. 75: Chondrit-normierte SEE-Spektren, Siderite vom Grillenberg	76

TABELLENVERZEICHNIS

	Seite
Tab. 1: Probenverzeichnis	88
Tab. 2: Analyseergebnisse der Flüssigkeitseinschlüsse (crush-leach-Methode)	90
Tab. 3: Analyseergebnisse der Flüssigkeitseinschlüsse (Fortsetzung)	93
Tab. 4: Analyseergebnisse der Flüssigkeitseinschlüsse (Fortsetzung)	96
Tab. 5: Analyseergebnisse der Flüssigkeitseinschlüsse (Fortsetzung)	99
Tab. 6: Analyseergebnisse (SEE, ICP-MS)	102
Tab. 7: Analyseergebnisse (SEE, ICP-MS), (Fortsetzung)	104
Tab. 8: Darstellung der Eu-Anomalien	106
Tab. 9: Daten zur Geothermometrie	108

2. ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Diplomarbeit befasst sich mit der Genese der Sideritvererzungen des Steirischen Erzberges. Zu diesem Zweck wurden von den Proben Dünnschliffe und Anschliffe angefertigt und mikroskopisch untersucht, Flüssigkeitseinschlüsse und Gesteinsproben wurden analysiert.

Das Vorhandensein von idiomorphem Quarz in den Karbonaten deutet auf eine authigene, hydrothermale Bildung hin.

Die Bestimmung des Fluidchemismus erfolgte durch mechanisches Freisetzen der Fluide mittels crush-leach-Methode und anschließende Untersuchung mithilfe der Ionenchromatographie.

Die Gesteinsproben wurden bezüglich der Gehalte an Seltenen Erd Elementen (SEE) untersucht. Die Analyse erfolgte durch ICP-MS (inductively-coupled-plasma mass-spectrometry).

Die Analyse der SEE dient zur Lösung genetischer Problemstellungen. Alle Proben weisen eine negative Eu-Anomalie auf. Dies wird als Hinweis auf sedimentäre Bildung gedeutet.

Der Fluidchemismus aller Proben ist sehr ähnlich und weist durch die Gehalte an Chlor, Brom und Jod auf eine ölfeldwasserähnliche Zusammensetzung hin.

Bei den Sideritvererzungen des Steirischen Erzberges waren unterschiedliche Prozesse bei der Entstehung beteiligt. Als gewiss kann angenommen werden, dass Remobilisation stattfand. Aufgrund des petrographischen Befundes und der Flüssigkeitseinschlüsse stellt sich eine epigenetische Bildung unter Einwirken hydrothermalen, hochsalinaren Fluide als wahrscheinlich dar. Die Analyse der SEE widerspricht diesem Befund jedoch.

Somit kann die Frage der Genese noch nicht restlos geklärt werden. Für die Zukunft sind sicherlich Isotopenuntersuchungen und Altersdatierung empfehlenswert.

3. ABSTRACT

This thesis deals with the genesis of the siderite mineralizations of the Steirische Erzberg ore deposit. Main fields of interest are to examine thin sections under the microscope, and to analyse fluid inclusions and rock samples.

The presence of idiomorphic quartz in the carbonate phases indicates authigenic, hydrothermale origin.

The fluid chemistry was determined by mechanical release of the fluids (crush-and-leach method) and chemical analysis (IC).

The rock samples provide material for the analysis of Rare Earth Elements (REE). The analysis was carried out by ICP-MS (inductively-coupled-plasma mass-spectrometry).

The fluid chemistry of all samples is very similar and the composition fits best with basinal brines (oilfield brines), characterized by the elements Cl, Br, and I.

Analyses of REE provide a possibility to solve genetic problems. All samples taken from the Erzberg and Grillenberg show negative Eu-anomalies, which indicates a sedimentary source of iron.

The genesis of the ore deposit involved different processes. For sure, remobilisation took place. Epigenetic formation of the siderite ore deposit of the Steirische Erzberg, assisted by hydrothermal fluids of high salinity, is quite probable due to the results from fluid inclusions and microscopy. However, the analysis of REE contradicts that result.

Both opposing genetic models are quite probable. Future analysis of isotopes and absolute age determination are recommended.

4. EINLEITUNG

Vom geologischen Standpunkt befindet sich der Steirische Erzberg am Nordrand der östlichen Grauwackenzone. Geographisch gesehen befindet er sich in der Obersteiermark, ungefähr 20 km nordwestlich von Leoben, in unmittelbarer Nachbarschaft von Eisenerz.



Abb. 1: Amtliche Karte (ÖK) 1:250.000 (<http://gis.steiermark.at>)



Abb. 2: Ansicht des Steirischen Erzberges (aus Mineo-2003-1)

Der Siderit-Bergbau Steirischer Erzberg ist der größte Eisenerz-Tagbau Mitteleuropas mit einer Produktion von ca. 1,8 Mio. t/Jahr. Die von Bergbautätigkeit beeinflusste Fläche beträgt etwa 6,5 km² in einer Höhenlage zwischen 700 m und 1400 m. Seit der Römerzeit wird hier Erzabbau betrieben. Heutzutage sind sideritische Fe-Lagerstätten von geringer wirtschaftlicher Bedeutung. Eine Ausnahme bilden einige hydrothermal/metasomatische Lagerstätten.

Die Entstehung dieser Lagerstätten gibt Anlass zu Diskussion und wird in dieser Diplomarbeit untersucht.

Seit der erstmaligen Beschreibung des Steirischen Erzberges im Jahr 1854 von Schouppé kam es immer wieder zu widersprüchlichen Genesemodellen. Im Großen und Ganzen kann man sagen, dass die Wissenschaftler bezüglich der Primäranreicherung und somit der Herkunft der eisenhaltigen Lösungen in zwei Lager aufgespalten sind.

Die Epigenetiker vertreten die Ansicht, dass es sich um hydrothermal/metasomatische Lösungen handelt, die in mehreren Phasen das Gestein durchdrangen und vererzten. Die Syngenetiker gehen von einer synsedimentär-vulkanogenen Bildung aus, wobei es vermutlich nicht nur zu einer spätalpidischen Remobilisation gekommen ist. Beide Gruppen liefern plausible Argumente und interpretieren teils gleiche Ergebnisse unterschiedlich.

Die alpidische Orogenese führte zu einer grünschieferfaziellen metamorphen Überprägung, die meist primäre Strukturen überprägt hat. Die Metamorphose wird durch die Gleichgewichtsparagenese von Granat-Biotit-Chlorit-Epidot-Klinozoisit-Albit angezeigt (SCHÖNLAUB1980).

Die ersten Entstehungsmodelle favorisieren eine syngenetische Bildung (SCHOUPPÉ 1854, VACEK 1900, BECK 1902). Später, bis in die 70er Jahre dominieren epigenetische Modelle (REDLICH 1902/1931, SPENGLER & STINI 1926, PETRASCHEK 1932, MEIXNER 1970 und andere). Das Auffinden von gebänderten oder geschichteten Erzstrukturen führt zu einer neuerlichen sedimentären Interpretation (BERAN/THALMANN 1977, SCHULZ 1986). Nun geht man neuerlich von epigenetischen Prozessen aus (PETRASCHEK/POHL 1990, SPINDLER 1991, BELOCKY 1992, PROCHASKA 1997).

Nach dem Studium der Literatur wurde der Chemismus der Flüssigkeitseinschlüsse mithilfe der Ionenchromatographie analysiert. Mittels ICP-MS wurden die Gehalte an Seltenen Erd Elementen der Proben bestimmt. Einige ausgewählte Proben wurden in Durch- und Auflicht untersucht.

Fluide sind Flüssigkeiten und Gase im überkritischen Zustand. Auf Gase trifft das dann zu, wenn sie sich über einer bestimmten Temperatur (kritische Temperatur) durch keinen noch so hohen Druck mehr kondensieren lassen. Der bei der kritischen Temperatur vorherrschende Druck heißt kritischer Druck (ABBOTT & VAN NESS 1989).

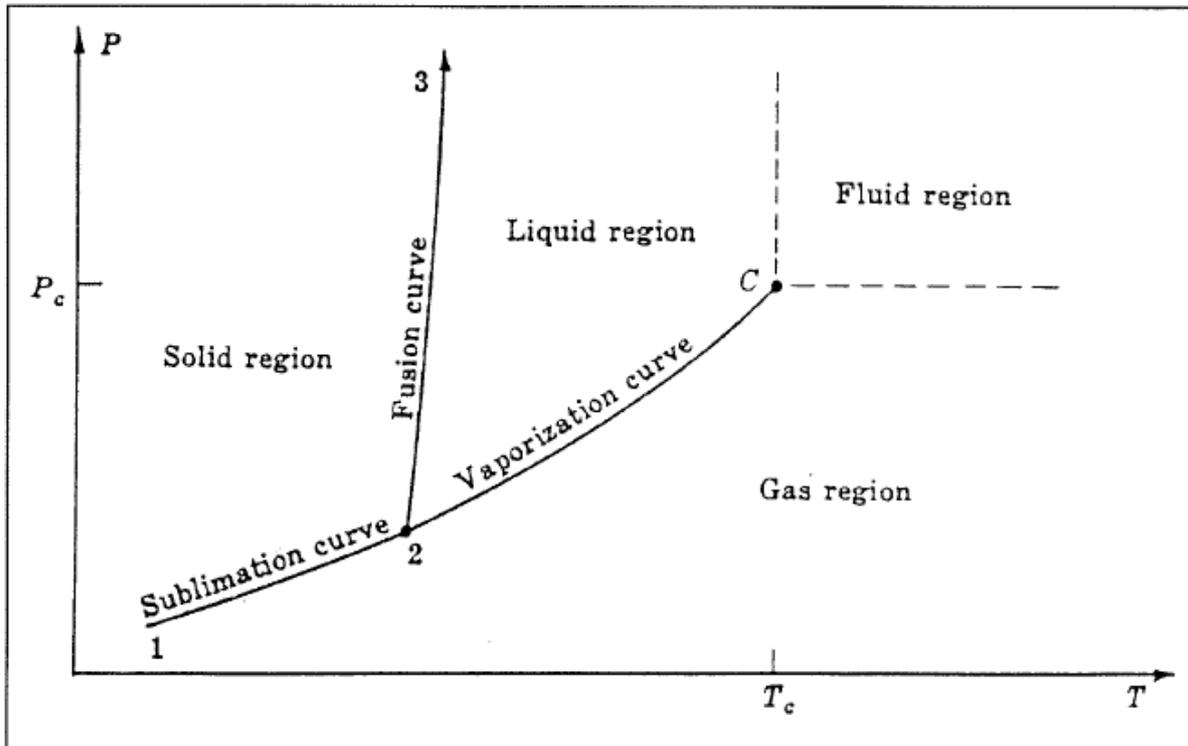


Abb. 3: p-T-Diagramm mit Lage des Fluid-Feldes; kritischer Punkt C; kritischer Druck P_c ; kritische Temperatur T_c (ABBOTT & VAN NESS 1989)

Werden die Fluide, die primär für die Vererzung verantwortlich sind, während der Lagerstättenbildung zum Beispiel als Einschlüsse im Wirtsmaterial konserviert, so beinhalten sie wichtige Informationen für die Lagerstättenforschung. Diese Informationen beziehen sich in erster Linie auf den Druck und die Temperatur, die zur Zeit der Mineralbildung vorherrschten und für die geochemische Mobilität der chemischen Elemente maßgeblich sind, und den Chemismus selbst, aufgrund dessen mögliche Bildungsräume rekonstruiert werden können.

Die Bedeutung der Untersuchung von Flüssigkeitseinschlüssen wird deutlich, wenn man bedenkt, dass bei Lagerstättenbildung häufig fluide Phasen juvenilen, metamorphen oder meteorischen Ursprunges eine wichtige Rolle beim Transport der Ausfällung und der Anreicherung von Elementen spielen.

Jedes geochemische Milieu zeichnet sich durch eine charakteristische Fluidzusammensetzung aus, so haben marine Plattformkarbonate annähernd Meerwasserzusammensetzung. Anhand rezenter Beispiele weiß man über diese

Charakteristika gut Bescheid und kann somit Rückschlüsse auf das Bildungsmilieu und die Bildungsbedingungen zur Zeit der Lagerstättengenese ziehen.

Im Zuge dieser Arbeit wurden die Flüssigkeitseinschlüsse mit der Crush-and-Leach-Methode untersucht. Diese Methode wurde erstmals von BOTTRELL ET AL. 1988 beschrieben.

In den Diagrammen wurden Molverhältnisse gegeneinander aufgetragen und die Werte für die Proben geplottet. Dieser Teilbereich liefert wichtige Erkenntnisse bezüglich der Salinität der Fluide.

Die Dünnschliffe wurden insbesondere auf das Vorhandensein von Quarz untersucht. Bei den Quarzen handelt es sich vor allem um idiomorphe Quarze. Das Auftreten von idiomorphem Quarz weist auf eine hydrothermale Bildung hin und nicht auf Metamorphose. Die Anwesenheit von idiomorphem Quarz in Karbonatproben weist auf eine authigene Bildung hin.

Das Auftreten von Pyrit, als auch das Vorhandensein von Siderit, weisen auf reduzierende Bildungsbedingungen hin.

Die Analyse der Seltenen Erd Elemente mithilfe von ICP-MS dient dazu Rückschlüsse auf die Herkunft des Eisens und auf die Genese der Sideritmineralisationen zu ziehen. Anomal hohe positive Eu-Werte weisen zum Beispiel auf eine Herkunft des Eisens aus magmatischen oder hydrothermalen Prozessen hin, wohingegen negative Eu-Werte Anzeichen einer sedimentären Bildung sind.

5. GEOLOGISCHE POSITION

5.1. Oberostalpinen Paläozoikum

Die klassischen und teilweise fossilführenden, niedrig bis niedrigstgradig metamorphen Paläozoikumsvorkommen liegen in folgenden oberostalpinen Einheiten:

- ❖ Grauwackenzone
- ❖ Grazer Paläozoikum
- ❖ Murau-Gurktaler (Mittelkärntner) Paläozoikum (Gurktaler Decke)
- ❖ Paläozoikum im Untergrund des Steirischen Beckens und der Südburgenländischen Schwelle
- ❖ Paläozoikum des Drauzuges (Paläozoikum des Gailtales, der N-Karawanken, Karbon von Nötsch)

Darstellungen unter anderen bei SCHÖNLAUB & HEINISCH (1993), FLÜGEL (1963, 1970, 1976) und EBNER ET AL. (1989).

Gemeinsam ist diesen Vorkommen eine unbekannte Basis, intraordovizische bis karbone Schichtfolgen und nach der variszischen Orogenese die winkeldiskordante Überlagerung durch kontinentale permokarbone Molasse. Lediglich dem Grazer Paläozoikum und jenem der Südburgenländischen Schwelle fehlt eine permokarbone, post-variszische Sedimentauflagerung.

Intraplatten-Alkalibasalte treten vom Ordovizium bis ins Unterkarbon auf. Sie sind Ausdruck einer lang andauernden Extension und Krustenausdünnung. Im Oberordovizium sind saure bis intermediäre Laven und Pyroklastika (Porphyroide) weit verbreitet (LOESCHKE & HEINISCH 1993).

Die kalkalkalische Zusammensetzung der Porphyroide wird teilweise mit spät-kollisionalen Ereignissen an konvergenten Plattenrändern in Zusammenhang gebracht (Abb. 4, LOESCHKE & HEINISCH 1993), teils aber auch als das Ergebnis anatektischer Krustenaufschmelzung während des panafrikanischen tektonothermischen Events interpretiert (ALMOND 1984, SACCHI 1989).

Die Affinität der älteren paläozoischen Ereignisse mit Gondwana kommt auch in der Zuordnung des ostalpinen Paläozoikums zum Norischen Terrane zum Ausdruck, das ursprünglich eine Position am N-Rand Gondwanas hatte (Abb. 5, FRISCH & NEUBAUER 1989, NEUBAUER ET AL. 1996).

Echte ozeanische Entwicklungen scheinen ebenso zu fehlen wie weitverbreitete Flyschentwicklungen, die vor dem Höhepunkt der variszischen Orogenese für das südalpine Paläozoikum charakteristisch sind (EBNER 1997).

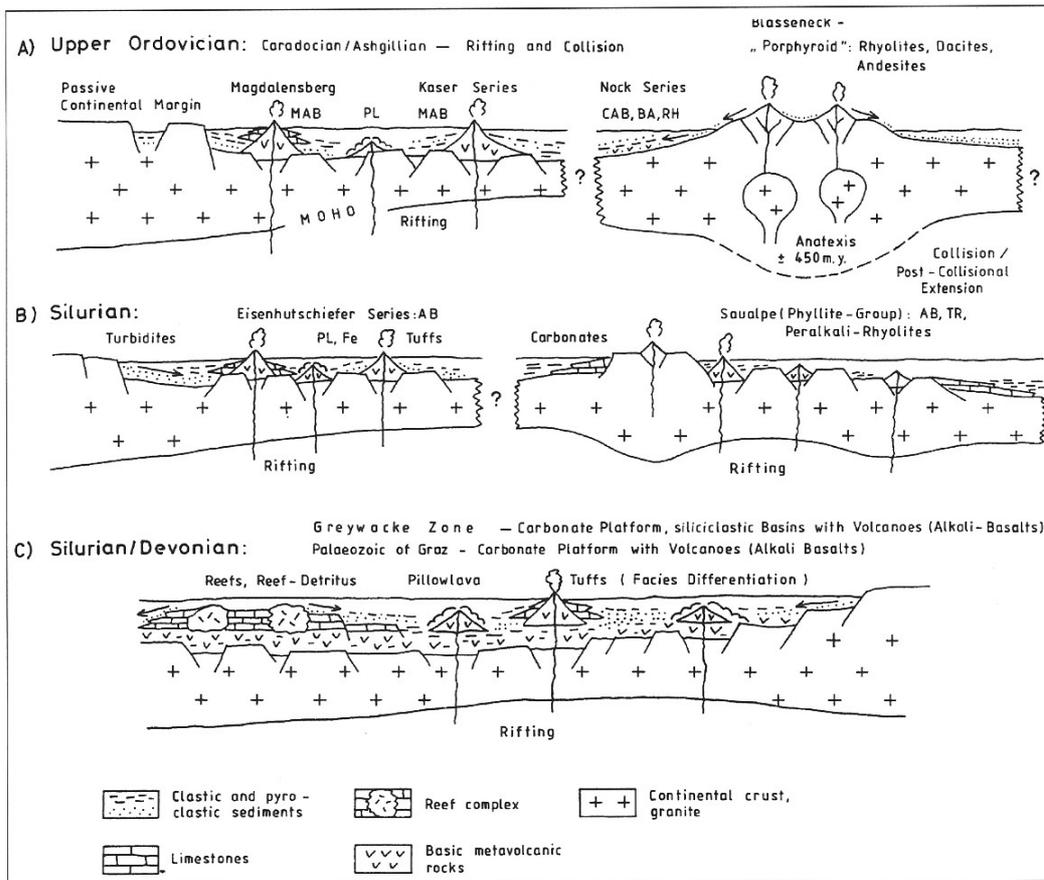


Abb. 4: Vulkanismus, Sedimentation und Krustenstruktur im ostalpinen Paläozoikum. Aus LOESCHKE & HEINISCH (1993)

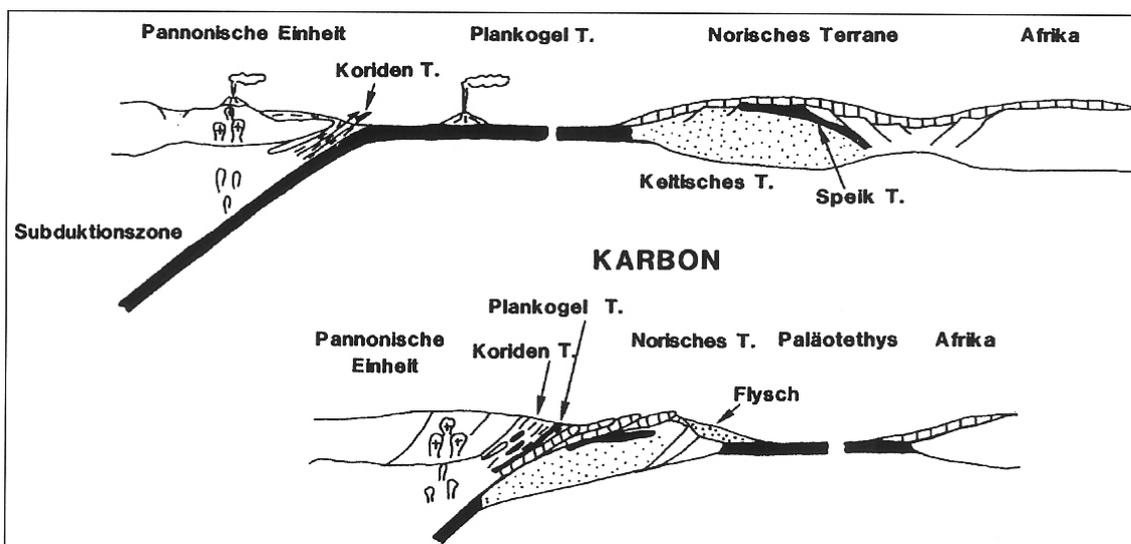


Abb. 5: Das Akkretionsgeschehen im Paläozoikum und die variszische Kontinent-Kontinent-Kollision im Bereich der Ostalpen. Aus FRISCH & NEUBAUER (1989)

5.1.1. Grauwackenzone

Die Grauwackenzone bildet, bei allerdings meist tektonisch überprägtem Verband, die primäre Basis der Kalkalpen. Sie erstreckt sich von Schwaz/Tirol im Westen bis Ternitz im Osten sowie weiter in den prä-neogenen Untergrund des Wiener Beckens.

Die Grauwackenzone wird in einen östlichen und einen westlichen Abschnitt unterteilt. Im Osten ist das Zentralalpine Mesozoikum zwischen Grauwackenzone und unterlagerndem Kristallin weit verbreitet. Im westlichen Teil fehlt es jedoch.

Die Schichtfolge setzt im Ordovizium ein und reicht bis ins Oberkarbon. In der östlichen Grauwackenzone tritt intensiver alpidischer Decken-/Schuppenbau mit bis zu vier übereinanderliegenden Einheiten auf (NEUBAUER ET AL. 1994). Kristallingesteine sind teilweise eingeschuppt. Die Gesteine sind im allgemeinen geschiefert und die Metamorphose reicht bis in die obere Grünschieferfazies (EBNER 1997).

5.1.1.1. Veitscher Decke

Die Veitscher Decke ist durchwegs marin ausgebildet und erstreckt sich vom Visé bis ins Westfal A-C.

In der feinklastischen Steilbachgraben-Formation (klastische Sedimente einer teilweise hypersalinen Schelflagune) treten Einschaltungen von basischen Metavulkaniten mit tholeiitischer Intraplattengeochemie (PROCHASKA & EBNER 1989) und Einschaltungen von Dolomiten und Magnesiten auf. Die Triebenstein-Formation ist eine Karbonatentwicklung mit örtlichen Korallen-Biohermen. Die abschließende, pflanzenführende Sunk-Formation ist eine klastische „coarsening upward“-Entwicklung mit Ablagerungen an einer regressiven Küstenlinie mit konglomeratischen Rinnenfüllungen.

5.1.1.2. Silbersberg-Decke

NEUBAUER ET AL. (1994) fassen in dieser Decke unterschiedliche Lithologien zusammen. Im Liegenden enthält sie altpaläozoische Phyllite und Kalkphyllite, denen bei Gloggnitz Riebeckitgneise eingeschaltet sind. Altersdatierungen weisen auf ein frühalpines Metamorphoseereignis hin (PAULUS 1992). Die Hauptgesteine der Silbersberg-Decke sind Quarzphyllite mit dünnen Lagen saurer Metatuffe, Quarzbreccien und Konglomerate, die als metamorpher Alpiner Verrucano angesehen werden.

5.1.1.3. Kaintaleck-Decke

Im Bereich vom Kaintaleck (nordöstlich Leoben) bis Vöstenhof bei Gloggnitz befinden sich im Liegenden der Norischen Decke Kristallinschollen, die von NEUBAUER ET AL. (1994) zur Kaintaleck-Decke zusammengefasst werden.

5.1.1.4. Norische Decke

Durch die Winkeldiskordanz zu den Präbichl-Schichten sind variszische Strukturen innerhalb der Norischen Decke nachgewiesen.

Die stratigraphische Gliederung zeigt Abb. 6 (SCHÖNLAUB 1979). Das an der Basis eingezeichnete Kalwanger Gneiskonglomerat wird heute jedoch als Sedimentauflagerung auf das Kaintaleck-Kristallin angesehen und durch eine Deckengrenze von der Norischen Decke abgetrennt (LOESCHKE ET AL. 1990; NEUBAUER ET AL. 1994).

Einen ausgezeichneten, biostratigraphisch datierten Leithorizont im Caradoc/Ashgill bildet der ignimbrische Blasseneck-Porphyr mit alkali-rhyolithischer, rhyodazitischer, dazitischer bis trachyandesitischer Zusammensetzung. Mit den ebenfalls noch oberordovizischen Polster-Quarziten und Cystoideenkalken wird die Entwicklung über dem Porphyr eingeleitet, die bis ins tiefere Namur andauert. Im Silur existieren neben Orthocerenkalken auch Schwarzschiefer und vor allem im Llandovery basische Intraplattenvulkanite (SCHLAEGEL-BLAUT 1990, LOESCHKE & HEINISCH 1993). Das Devon ist durch Ablagerung organodetritischer und pelagischer Karbonate bis ins tiefere Karbon gekennzeichnet. Ende des Unterkarbons folgte eine Verkarstungsphase, in der die Karbonate bis in Niveaus des höheren Devons wiederum abgetragen werden. Dieses Emersionsrelief wird im höheren Visé (bis ? tiefsten Namur) durch die marinen, klastischen Eisenerzer Schichten bedeckt (SCHÖNLAUB 1979, SCHÖNLAUB & HEINISCH 1993).

Die östliche Grauwackenzone ist von einer grünschieferfaziellen Metamorphose (400-500°C) und penetrativer Strukturprägung erfasst, für die kretazisches Alter angenommen wird (RATSCHBACHER 1984, 1987b; RATSCHBACHER & KLIMA 1985; NEUBAUER ET AL. 1994).

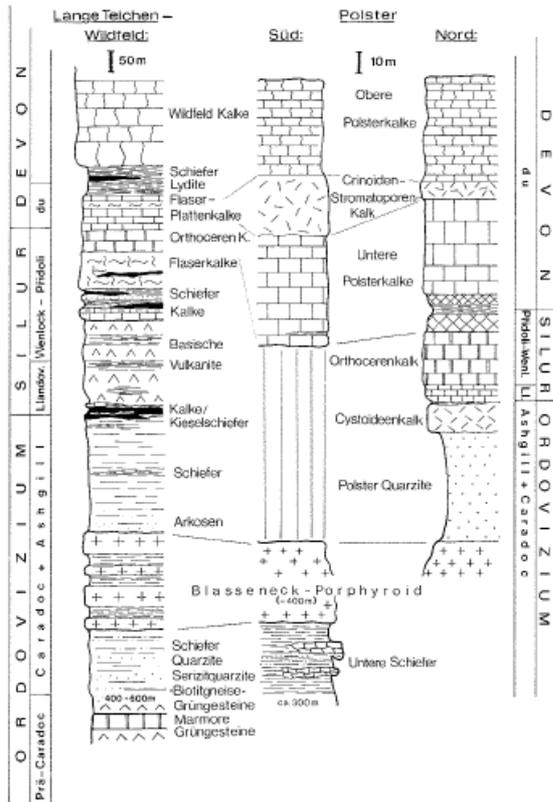


Abb. 6: Stratigraphische Gliederung der Norischen Decke. Aus SCHÖNLAUB (1979)

5.2. Typen von Sideritlagerstätten

Es kann eine Aufgliederung der Sideritvererzungen in vier genetisch unabhängige, zeitlich aufeinander folgende Typen vorgenommen werden (BAUMGARTNER 1976a).

5.2.1. Typus Schendleck

Eisenoxid- und Sideritvererzungen vom Typus Schendleck sind als älteste Phase an orodvizischen, sauren Vulkanismus (Blasseneckporphyroid) gebunden. Es treten Siderit-Quarzgänge mit einer ausgeprägten mehrere Meter weit reichenden Alterationszone auf (PROCHASKA 1991).

Aufgeschlossen findet man diese Gangvererzungen im stillgelegten Bergbau Schendleck und in Erkundungsbohrungen vom Steirischen Erzberg, sowie am Polster gegenüber vom Erzberg.

Die Bedeutung dieses Vererzungstyps ist eher untergeordnet (NEUMEIER 1999).

5.2.2. Typus Steirischer Erzberg

Siderit-/Ankerit-Vererzungen vom Typus Erzberg sind im Eisen-(Kupfer-)Erzbezirk Norische Decke die typischen Mineralisationen der östlichen Grauwackenzone. Mit einer Vielzahl unterschiedlich interpretierbarer Vererzungsbilder (syndimentär versus metasomatisch/epigenetisch) sind sie meist an devonische Karbonate („Erzführender Kalk“, „Sauburger Kalk“) gebunden.

Lagerstätten dieses Typs sind vom Steirischen Erzberg, der Veitsch und vom Gebiet um Admont bekannt.

5.2.3. Typus Hirschwang

Dieser Typ umfasst die Lagerstätten der alpidischen Transgressionsserien der Präbichl- und Werfener Schichten. Obwohl regional am weitesten verbreitet, sind sie volumsmäßig und damit auch wirtschaftlich hinter dem Typ Steirischer Erzberg zu reihen. Ehemalige Abbaue sind vom Präbichl-Polster, von Grillenberg, Gollrad, Altenberg, Hirschwang und Neuberg/Mürz bekannt (NEUMEIER 1999).

5.2.4. Alpidische Siderit-Sulfid-Gänge

Dabei handelt es sich um spät- bis postorogene Bildungen entlang von Störungen und Klüften als Resultat der alpidischen Orogenese. Dieser Vererzungstyp tritt in allen anderen Typen untergeordnet auf (NEUMEIER 1999).

In tieferliegenden Einheiten der Grauwackenzone treten keine Vererzungen auf. Dies lässt darauf schließen, dass die Vererzung vor der Stapelung stattgefunden hat.

6. BETRACHTUNGEN ZUR ERZGENESE

Die Diskussion um die Entstehung der Sideritlagerstätte Erzberg konzentriert sich auf die Frage der Herkunft der metallführenden Lösungen, die Möglichkeit lateraler Stoffwanderungen, Zeitpunkt, Ausmaß und T-Bedingungen der metasomatisch/metamorphen Überprägungen.

6.1. Siderit

Für die Entstehung von Eisenerzen ist das geochemische Milieu von großer Bedeutung, so erfolgt eine sedimentäre Bildung beispielsweise unter reduzierenden Bedingungen.

Der hydrothermale Transport von Fe-Ionen wird durch hohe Salinität begünstigt. Er erfolgt überwiegend in sauren, chloridischen Lösungen, wobei Komplexe von FeCl^+ und FeCl_2 auftreten. Die maximale Löslichkeit von Eisen in Wasser beträgt 39,2%, wird allerdings durch steigende Salinität und Temperatur positiv beeinflusst (FEIN ET AL. 1992).

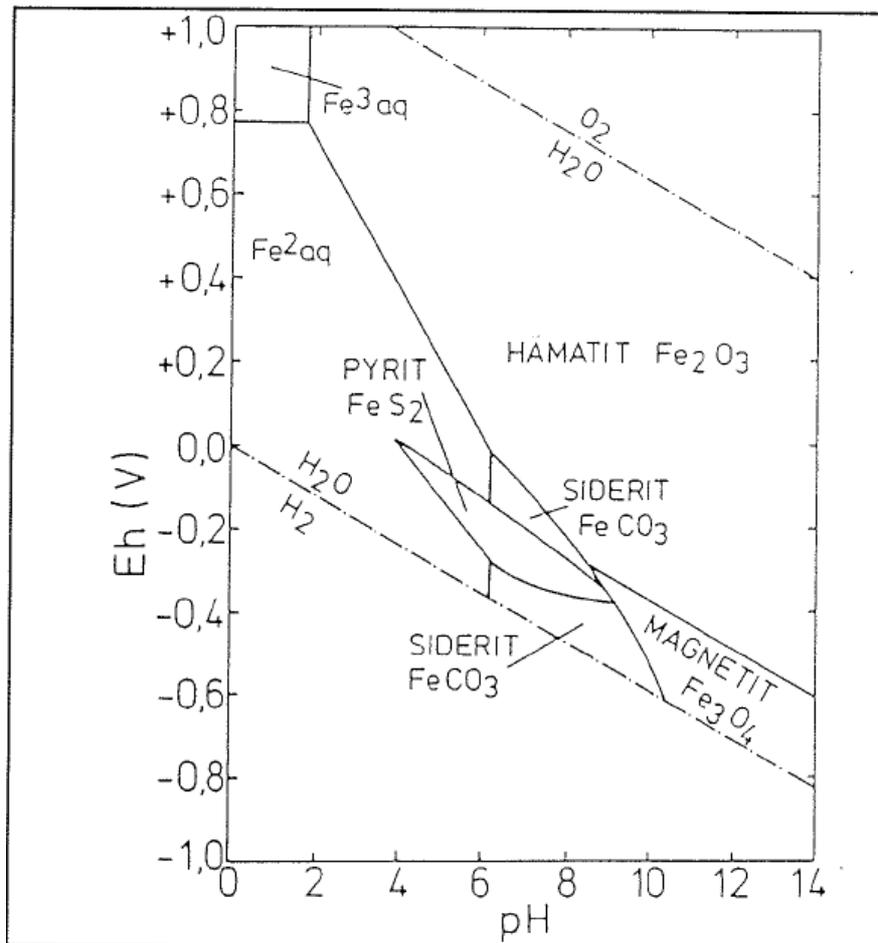


Abb. 7: Stabilitätsfelder oxidischer, sulfidischer und karbonatischer Eisenminerale in Wasser bei 25°C und 1 atm (GARRELS/CHRIST 1965)

Hohe Sauerstoff-Fugazität und ein hoher pH-Wert beeinflussen die Löslichkeit von Eisen negativ. Zur Ausfällung kann es daher bei plötzlicher Mischung mit salzarmen, meteorischen Wässern, sowie bei Sauerstoffzutritt oder bei einem Anstieg des pH-Wertes durch Reaktion mit Karbonaten kommen (POHL 2005).

Siderit (FeCO_3) bildet mit Magnesit (MgCO_3) eine durchgehende Mischkristallreihe

6.1.1. Definition

Lagerstätten nennt man jene natürlichen Anhäufungen nutzbarer Minerale und Gesteine, die nach Größe und Inhalt für eine wirtschaftliche Gewinnung in Betracht kommen. Mineral- und Gesteinskörper, die zu klein oder zu arm sind, um jemals abbauwürdig zu sein, nennt man Vorkommen. Da aber vielfach im Sprachgebrauch auch die Vorkommen mineralischer Rohstoffe als Lagerstätten bezeichnet werden, spricht man oft besser von nutzbaren Lagerstätten.

Die Entstehung der Lagerstätten beruht gewöhnlich auf einem komplexen Zusammentreffen unterschiedlicher Randbedingungen und Prozesse, die als „lagerstättenbildendes System“ aufgefasst werden können. Zeugen eines solchen, in der geologischen Vergangenheit wirkenden Systems sind nur zum Teil der direkten Beobachtung zugänglich. Deshalb bestehen vielfach verschiedenartige Deutungen der wissenschaftlichen Befunde, also Bildungshypothesen nebeneinander.

Es ist die wissenschaftliche Aufgabe der Lagerstättenkunde, immer bessere genetische Modelle, also Gesamtbilder dieser Systeme zu entwickeln (POHL 2005).

6.1.2. Zur Entstehung der Lagerstätte

Es gibt zwei gegensätzliche Vorstellungen (syngenetisch und epigenetisch) zur Bildung des Siderit.

6.1.2.1. Syngenetische/Sedimentäre Lagerstättenbildung

Viele sulfidische, oxydische, karbonatische und sulfatische Erz- und Minerallagerstätten entstehen durch autochthone Sedimentation.

Die wichtigsten Vertreter der autochthonen Eisenerze sind die gebänderten Eisenerze mit dem Schwerpunkt im Alt-Proterozoikum sowie die oolithischen Eisenerze des Phanerozoikums.

Die gebänderten Eisenerze („banded iron formations“) sind feingeschichtete und mikro-laminierte Gesteine. Nach der Nebengesteinsgesellschaft unterscheidet man Erze vom

Algoma Typ, die in vorwiegend vulkanischer Umgebung gebildet wurden, den Superior Typ, bei dem Schelfsedimente überwiegen, und den Rapitan-Typ, der mit glaziogenen marinen Sedimenten verbunden ist (JAMES & TRENDALL 1992).

BERAN (1979) formuliert folgende These zur sedimentären Entstehung der Sideritlagerstätten der östlichen Grauwackenzone: Während des Devons erfolgt eine primär-sedimentäre Ankerit- und Sideritbildung; lokaler Vulkanismus sorgt für die Zufuhr der notwendigen Fe-Lösungen. Im Zuge der nachfolgenden variszischen Gebirgsbildung kommt es zwischen den sedimentär gebildeten Siderit- und Ankeritgesteinen sowie zwischen den ebenfalls sedimentär gebildeten Kalken und Sideritgesteinen zu einer Reaktion unter Bildung der feinkörnigen, Fe-reichen homogenen Ankeritgesteine. Die Bildung der spätigen, Fe-reichen homogenen Ankerite erfolgt während der alpidischen Gebirgsbildung und stellt ein Reaktionsprodukt der feinkörnigen Fe-reichen Ankeritgesteine mit den Sideritgesteinen dar (BERAN 1979).

Zusammenfassend kann folgende Deutung angenommen werden:

Mit dem langsamen Ausklingen der vulkanischen Aktivität kam es gleichzeitig zu einer kalkigen Schlammablagerung im Sedimentationsraum. Geochemische Unterschiede zwischen Hangend- und Liegendscholle lassen auf gewisse lokale Differenzierungen schließen.

Es wird angenommen, dass der Metalleintrag und damit die Bildung von Siderit und Fe-armen Ankeritgestein synsedimentär bis syndiagenetisch erfolgte. Nach einer Trockenlegungsphase, verbunden mit Erosion, kam es im Karbon zu einem abrupten Wechsel in den Ablagerungsbedingungen. Die Tonschiefer und Zwischenschiefer wurden möglicherweise nach erneuter vulkanischer Aktivität abgelagert (SEIDL 1985).

Im Zuge der variszischen Gebirgsbildung kam es bei Temperaturen von ca. 400°C zu einer Reaktion zwischen Ankeritgestein oder Kalk und Siderit unter Bildung von Fe-reichen Ankeritgesteinen.

Im Lauf der alpidischen Gebirgsbildung kam es zu einer Reaktion zwischen Kalk und Ankeritgestein unter Bildung Fe-haltiger Kalzite, und zwischen Siderit und Ankeritgestein unter Bildung der spätigen Fe-reichen Ankeritgesteine und der Fe-haltigen Kalzite. Die verschiedenen Gebirgsbildungsphasen bewirkten außerdem noch leichte Metamorphose und metasomatische Erscheinungen.

6.1.2.2. Argumente für sedimentäre Entstehung

SCHOUPPÉ (1854) beschreibt die Vererzung als schichtgebunden, dem Streichen und Fallen der unterlagernden Grauwackensandsteine und Schiefer folgend.

BERAN & THALMANN (1978) nehmen an, dass die Siderite am Erzberg primär-sedimentär entstanden. Die feinkörnigen gebänderten Siderite von Radmer-Buchegg (mit lagenförmiger Anreicherung von Pyrit, Quarz, Muskowit und kohligter Substanz), die in grobkörnige Siderite und Ankerite übergehen, werden von einer Wechsellagerung chemisch unterscheidbarer Siderite im mm-Bereich gekennzeichnet. In Zusammenhang mit der gebänderten Struktur wird dies als ein Beweis für die primär-sedimentäre Bildung angesehen. Derartige Reliktstrukturen wurden jedoch am Erzberg nicht gefunden.

Das Auftreten von Fe-armen inhomogenen Ankeritgesteinen, feinkörnigen gebänderten Sideritgesteinen und Fe-reichen Ankerit-Reaktionssäumen ist unter Annahme einer sedimentären Entstehungstheorie leichter zu erklären, als im Rahmen einer rein metasomatischen Deutung (BERAN 1979).

Die während der orogenen Phasen stattfindenden Reaktionen und Rekristallisationen können als metasomatische Vorgänge verstanden werden. Diese Vorgänge beschränken sich jedoch auf relativ kleine Bereiche und sind als Remobilisation eines bereits vorhandenen, sedimentär gebildeten Stoffbestandes zu verstehen (BERAN 1979).

DOLEZEL & SCHROLL (1979) verwenden die Mg- und Mn-Gehalte als geochemische Indikatoren zur Charakterisierung sedimentärer Sideritvorkommen. Relativ starke Schwankungen im Mg/Mn-Verhältnis werden als typisch „sedimentäre Eigenschaft“ von Sideritgesteinen aufgefasst. Die an den gebänderten Sideritgesteinen der Lagerstätte Radmer-Buchegg gemachten Beobachtungen stehen in ihrer Gesamtheit dazu in bestem Einklang (BERAN 1979).

Argumente für eine sedimentäre Entstehung liefern unter anderem auch VACEK (1900), BECK (1901), SCHULZ (1986), SCHULZ & VAVTAR (1996), sowie SCHULZ ET AL. (1997).

6.1.2.3. Epigenetische/Hydrothermale Lagerstättenbildung

Hydrothermen oder Geothermen im engeren Sinn sind heiße Wässer, die an der Erdoberfläche ausfließen (Thermalquellen). Dort kann vielfach die Neubildung von Mineralen und Erzen direkt beobachtet werden. Der größte Teil hydrothermalen Lagerstätten wurde aber durch die Einwirkung wässriger Lösungen oder Fluide in der Tiefe gebildet.

Hydrothermal-metasomatische Sideritstöcke treten in marinen Karbonaten epikontinentaler Plattformen präkambrischen bis mesozoischen Alters auf. Die Karbonate bilden Wechsellagerungen mit klastischen Sedimenten und Evaporiten, seltener mit basischen

Vulkaniten. Meist wird ein bestimmtes stratigraphisches Niveau bevorzugt. Die Erzkörper sind unregelmäßige Stöcke oder annähernd stratiforme Linsen, oft mit deutlicher tektonischer Kontrolle durch Störungen. Die Kontakte der Siderite zum unveränderten Karbonat sind metasomatisch. Weiter innen findet man monomineralische, feinkörnige und massige Siderite, die zum Teil in reichlich auftretenden Drusen grobkristallinen Kalzit enthalten. Am Erzberg sind nach außen Ankerit-Dolomithöfe entwickelt. Hangend- und Liegendgrenze werden in vielen Fällen durch gering permeable und inkompetente Nebengesteine gebildet (POHL 2005).

Ein mögliches Modell ist, dass Siderit- und Magnesit-Mineralisationen während einer rifting-Phase im Permoskyth, durch die Migration evaporitischer Lösungen in der Kruste, gebildet wurden (PROCHASKA 1997, 1999)

6.1.2.4. Argumente für hydrothermal-metasomatische Entstehung

REDLICH (1916, 1931) postuliert, dass unter Bildung von Siderit und Ankerit Reaktionen zwischen Kalken und Metallionen stattfanden. Diese Vorstellung zählt die Metasomatose zur alpidischen Metallogenese.

Die alpidische Metallogenese soll die Lagerstättenbildung in den Ostalpen erklären. Ein zentraler Pluton unter den Hohen Tauern bildet den Ausgangspunkt für diese Theorie. Während der alpidischen Orogenese war eine Ausbreitung hydrothormaler Lösungen durch Kluftsysteme über weite Entfernungen möglich. Demzufolge entstanden die Vererzungen am Steirischen Erzberg aus epigenetischer, hydrothormaler Metasomatose bei niedrigen Temperaturen (bis ca. 200°C) (REDLICH 1931, PETRASCHKEK 1947).

REDLICH (1903), SPENGLER & STINI (1926), PETRASCHKEK (1932), CLAR (1953) und MEIXNER (1970) erklären durch „selektive Metasomatose“ das großräumige Auftreten von lagenförmigen Vererzungen. Umwandlungsreaktionen liefen in Richtung der größten Permeabilität, wobei die Schieferzonen als Stauzonen wirkten.

Laut PROCHASKA (1997, 1999) muss die Mineralisation post-variszisch und prä-kretazisch sein, weil post-variszische, permische Konglomerate mineralisiert sind und hydrothermale Bildungen an der Grenze zur alpinen Deckengrenze enden. Die hohe Salinität und geochemische Zusammensetzung der Flüssigkeitseinschlüsse in Sideriten und Magnesiten deuten darauf hin, dass die mineralisierenden Fluide anfänglich oxidierte, evaporitische Lösungen sind, welche durch Wasser-Gesteins-Reaktionen (Transport von Fe) reduziert wurden. Der starke Kontrast in der Zusammensetzung der Fluide zwischen den marinen Nebengesteinen und den Mineralisationen lässt sich nicht mit einem einfachen sedimentären Modell vereinbaren. Die Struktur der Mineralisationen ist hydrothermal-metasomatisch. Es gibt keine Anzeichen für eine synsedimentäre Konzentration von Fe oder Mg und von

schichtgebundenen/schichtförmigen Mineralisationen. Die Zusammensetzung (hohes Br/Na- und Br/Cl-Verhältnis) der Flüssigkeitseinschlüsse in den Sideriten und Magnesiten ist ein gewichtiges Argument für permo-triassische Mineralisation.

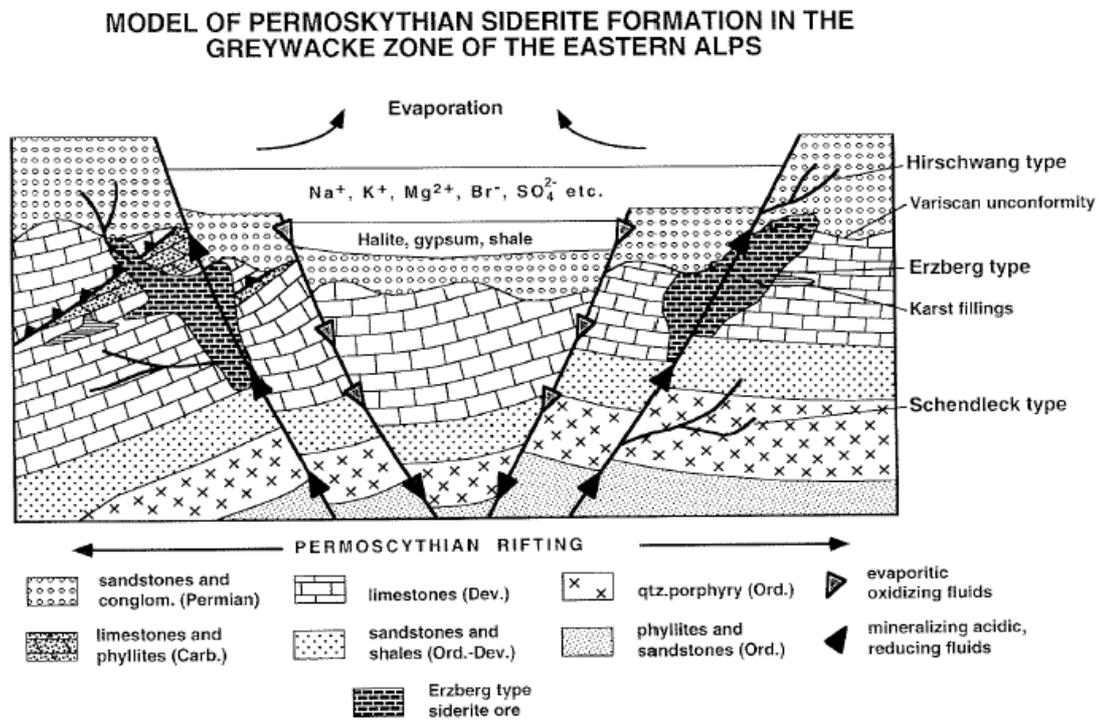


Abb. 8: Modell des permo-triassischen Riftings und Siderit-Bildung in der Grauwackenzone (PROCHASKA 1999).

Laut POHL (2005) spricht die fehlende Zonierung nach Oxyd-, Karbonat- und Sulfidfazies für eine hydrothermal-metasomatische Bildung. Weiters sind die umgebenden Karbonate sehr reine, Fe-arme Kalke. Eine sedimentäre Voranreicherung des Eisens ist fraglich. Ergebnisse von Sr-Isotopenanalysen, von O- und C-Isotopenbestimmungen (LAUBE ET AL. 1995) sowie von Fluideinschlussuntersuchungen (POHL & BELOCKY 1994) an Proben des Steirischen Erzberges zeigen, dass nicht Meerwasser, sondern salzreiche, hydrothermale Fluide vermutlich metamorpher Entstehung die Siderite bildeten. Dies bestätigt frühere Auffassungen einer hydrothermal-metasomatischen Bildung, wahrscheinlich in alpidischer Zeit. Die zeitliche Einordnung erscheint dadurch bekräftigt, dass im weiteren Umkreis kleine hydrothermal-epigenetische Eisenlagerstätten bis an das stratigraphische Niveau der anisischen Rauwacke (Trias) auftreten (POHL 2005).

Weitere Vertreter einer hydrothermal-metasomatischen Bildung sind ebenso SPINDLER (1991) und BELOCKY (1992).

6.1.2.5. Zusammenfassende Bewertung der Argumente beider Theorien

Sowohl Erkenntnisse aus Geländeuntersuchungen, als auch chemische Analysen von Probenmaterial und Flüssigkeitseinschlüssen, werden von Syngenetikern und Epigenetikern unterschiedlich bewertet.

Das Auftreten von gebänderten und geschichteten Strukturen, sowie das stark schwankende Mg/Mn-Verhältnis werden als Indikatoren für eine synsedimentäre Entstehung gedeutet.

Die starken Schwankungen in der Zusammensetzung der Flüssigkeitseinschlüsse zwischen Sideriten/Ankeriten und umgebenden Kalken, sowie die Zusammensetzung (hohes Br/Na- und Br/Cl-Verhältnis) der Flüssigkeitseinschlüsse lassen auf eine epigenetische Entstehung schließen.

Da viele Argumente der Syngenetiker mehr für die Lagerstätte Radmer-Buchegg zutreffen, als für die Lagerstätte am Steirischen Erzberg, ist hier eine klare Unterscheidung zu treffen. Berücksichtigt man z.B. das Fehlen von Reliktstrukturen am Erzberg und zieht man die Ergebnisse der Flüssigkeitseinschlüsse in Betracht, so muss festgestellt werden, dass eine hydrothermale Bildung für diese Lagerstätte zu favorisieren ist.

7. CHEMISCHE ANALYSE

7.1. Analysemethoden

- ❖ crush-leach-Methode: 1g gereinigtes Probenmaterial wird mit 5ml destilliertem Wasser aufgemahlen. Aus den gewonnenen Fluiden werden Kationen und Anionen durch Ionenchromatographie bestimmt.
- ❖ ICP-MS

7.1.1. crush-leach-Methode

Der Name der Analyse stammt daher, dass die Probe unter Wasserzugabe aufgemahlen wird. Die verwendete Methode wurde in einer etwas abgewandelten Form von BOTTRELL ET AL. (1988) beschrieben und auch von KESLER ET AL. (1996) angewendet.

7.1.1.1. Probenvorbereitung für die Analyse

Die Karbonatproben werden mechanisch zerkleinert und von Hand gesiebt. Die Korngröße zwischen 1 und 2 mm wird abgesondert. Durch manuelle Sortierung werden im Vorfeld unerwünschte Gemengteile abgesondert.

Die Proben werden mit destilliertem Wasser so lange gewaschen, bis das Wasser klar ist. Danach werden die Proben gut abdekantiert und bei 60°C im Trockenschrank getrocknet.

1g der so vorbereiteten Probe wird eingewogen und mit 5 ml destilliertem Wasser für ungefähr eine Minute im Achatmörser aufgemahlen. Die so gewonnene Flüssigkeit wird abfiltriert und anschließend analysiert.

7.1.1.2. Ionenchromatographie

Die Kationen (Na, K, Ca, Mg, Li) und Anionen (F, Cl, Br, NO₃, PO₄, SO₄) werden mit einem Ionenchromatographen der Firma DIONEX (Typ DX 500) gemessen.

Die Methode hat die Zielsetzung, Hinweise zu erhalten, woher und wie die Paläofluide ihre Salinität erlangten.

Geochemische Signifikanz ausgewählter Elemente für die Genese von Karbonatgesteinen:

Strontium

Die Sr-Gehalte von Karbonaten werden häufig zur Interpretation des Ablagerungsmilieus herangezogen (WEDEPOHL 1979, VEIZER ET AL. 1978, BRAND ET AL. 1980).

Der Sr-Gehalt rezenter mariner Karbonatsedimente liegt in Abhängigkeit von der Karbonatphase (Kalzit, Aragonit) zwischen 0,1 und 1%. Sr-Gehalte nehmen vom küstennahen Bereich (vorwiegend Aragonitschaler) zum Tiefseebereich (vorwiegend Kalzitschaler) hin ab. Aragonit kann nachweisbar ca. 8000-10000 ppm Sr in sein Gitter aufnehmen, wo dieses teilweise Ca ersetzen kann. Nach der diagenetischen Rekristallisation Aragonit/Kalzit kann Sr nur noch beschränkt in das Gitter eingebaut werden. Der Sr-Gehalt sinkt mit zunehmendem Alter der Karbonatgesteine sehr stark. WEDEPOHL (1970) gibt 450 ppm Sr als durchschnittlichen Gehalt von präkretazischen Karbonaten an.

Eisen

In den marinen Karbonatsedimenten ist der Fe-Gehalt in erster Linie eine Funktion des Tonmineral-Gehaltes (BILLINGS & RAGLAND 1968). Die Karbonatsedimente der Lagunen- und Beckenfazies führen jedoch höhere Fe-Anteile als Karbonate aus Riffkernen (KRANZ 1974).

Untersuchungen von PINGITORE (1978) und BRAND ET AL. (1980) ergaben, dass die Fe-Gehalte durch die Umkristallisation während der Diagenese von Karbonaten in der Karbonatphase angereichert werden sollten. Wegen der hohen Fe- und niedrigen Mn-Gehalte von meteorischen bzw. Porenwässern ergibt sich daraus für die meisten Karbonate mit fortschreitender Diagenese nur eine Erhöhung des Fe-Gehaltes der Karbonatphase. Bei höheren Eh- und pH-Werten ist Mn stabiler als Fe. Deshalb sind durch die Verfügbarkeit von Fe in Lösung Rückschlüsse auf die Bildungsbedingungen zu ziehen (BROOKINS 1988).

Erhöhte Fe-Konzentrationen, die den zunehmenden Ersatz von Mg durch Fe in den Karbonaten ermöglichen, sind ein Kennzeichen hochentwickelter Porenlösungen oder metamorphogener Fluide (RICHTER & FÜCHTBAUER 1978).

Natrium

Die Untersuchungen über Na in rezenten und pleistozänen Karbonatsedimenten zeigten, dass Na als Indikator für die Salinität der Lösungen dienen kann, in denen die Karbonatphasen gebildet wurden (LAND & HOOPS 1973). Auch in den älteren Karbonatgesteinen wurde ein Zusammenhang zwischen den Na-Gehalten und Salinitäten ihres Sedimentationsraumes erkannt (VEIZER ET AL. 1978, OGORELEC ET AL. 1979).

Kalium

In den Karbonaten ist K an Tonminerale gebunden und in chloridischer Form in Flüssigkeitseinschlüssen in der Karbonatphase enthalten.

Lithium

Mithilfe des Li-Gehaltes in Flüssigkeitseinschlüssen sind Informationen über den Evaporationsgrad zu gewinnen, da Li nur untergeordnet in Minerale der salinaren Abfolge eingebaut werden kann. Es erreicht daher in den Restlaugen Höchstwerte (RÖSLER & LANGE 1972).

Brom

In reinen Karbonaten stammt der größte Teil des Br aus Flüssigkeitseinschlüssen. Durch Eindunsten evaporitischer Lösungen wird Br in der Lösung sehr stark angereichert und nur geringfügig in Halit eingebaut. Damit besteht eine Möglichkeit, zu untersuchen auf welche Art Paläofluide ihre Salinität erlangten und wie diese Fluide die primäre Bildung von Karbonaten beeinflussten (RÖSLER & LANGE 1972).

Chlor

In den Karbonaten ist Cl in Flüssigkeitseinschlüssen in chloridischen Lösungen in Form von KCl, CaCl₂, MgCl₂ oder in Form mineralischer Einschlüsse enthalten.

Fluor

Die Konzentration von F im Meerwasser kann durch zwei Ursachen erhöht werden: entweder stammt das F aus der Zersetzung von Graniten im Hinterland oder es wird aus instabilem Aragonit freigesetzt. Aragonit kann neben Sr größere Mengen an F in das Gitter aufnehmen. Zusätzlich steigen die F-Gehalte in Kalziten gleichlaufend mit Mg-Gehalten.

Jod

Im Meerwasser wird I in Form von I⁻ und IO₃⁻ sowohl von suspendiertem organischen Materials als auch von (FeOOH, MnOOH) absorbiert (ULLMAN & ALLER 1985). Die

Anreicherung von I und IO_3 im FeOOH und MnOOH ist pH-abhängig (STUMM & MORGAN 1970). Durch Sedimentation dieser Partikel auf den Meeresboden können sich dann I-reiche Karbonatgesteine bilden. In der Kruste migrierende Fluide können ihre Jodatgehalte erhöhen, wenn sie entlang ihrer Aufstiegswege mit organischem Material in Kontakt kommen (BÖHLKE & IRWIN 1992). Reduzierende Mg-führende Wässer, die für die Dolomitierung verantwortlich sind, zersetzen die organische Substanz in den Kalken und setzen damit das absorbierte Jod frei.

Sulfate

Im Gegensatz zu Cl kann sich SO_4 leichter an Dolomit und Kalzit binden (BUSENBERG & PLUMMER 1985, 1989).

Hoch Mg-Kalzite weisen höhere Sulfatgehalte als Aragonit und niedrig Mg-Kalzite auf.

Die folgenden Auswertungen stützen sich vor allem auf die Analyseelemente Na, Cl und Br. Aufgrund des nur sehr untergeordneten Einbaus von Br in Halit sind die molaren Verhältnisse von Na/Br und Cl/Br sehr indikativ für Fluide, die von evaporitischen Prozessen erfasst wurden.

7.1.2. ICP-MS

ICP-MS ist die Abkürzung für inductively-coupled-plasma mass-spectrometry, zu deutsch: **Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma**. Diese Analysenmethode ermöglicht die Bestimmung einer Vielzahl von Elementen in relativ kurzer Zeit und ist aufgrund ihrer Nachweisstärke inzwischen eines der meist genutzten Verfahren der Spurenelementanalytik. Ursprünglich war die ICP-MS eine Methode zur Analyse von Lösungen mittels Zerstäubern, jedoch ermöglicht die Kopplung mit Laser-Ablations-Systemen auch die direkte Analyse von Festkörpern.

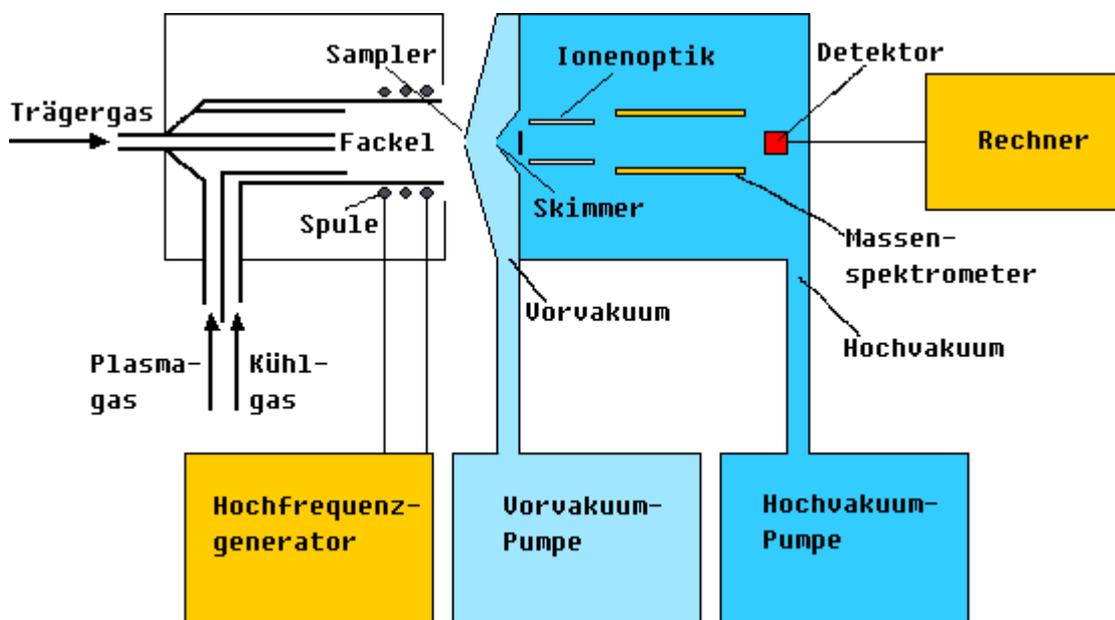


Abb. 9: Schematische Darstellung eines ICP-MS Gerätes (SCHMIDT & GEBEL 1999)

Die ICP-MS beruht auf der Ionisierung des zu analysierenden Materials in einem Plasma bei etwa 5000°C. Zur Erzeugung des Plasmas wird ein hochfrequenter Strom in ionisiertes Argon induziert. Aus diesem Plasma werden die Ionen durch zwei Blenden, die als Sampler und Skimmer bezeichnet werden, in das Vakuum-System des Massenspektrometers überführt. Nach dem Fokussieren in der sogenannten Ionenoptik wird der Ionenstrahl im eigentlichen Massenspektrometer in Ionen unterschiedlicher Masse getrennt.

Weil jedes Element mindestens ein Isotop aufweist, dessen Masse bei keinem natürlichen Isotop eines anderen Elements auftritt, ist die Masse eine charakteristische Eigenschaft der Elemente. Dies wird sowohl zum qualitativen als auch (unter bestimmten Voraussetzungen)

zum quantitativen Nachweis genutzt. Darüber hinaus ist die Bestimmung von Isotopenverhältnissen möglich.

Bei den heute üblichen ICP-MS-Geräten werden nach der Massentrennung einzelne Ionen detektiert, sodass sehr geringe Mengen eines Elements nachgewiesen werden können. Einschränkungen ergeben sich durch Geräte-spezifisches Untergrundrauschen, Interferenzen und der Transmission des Systems (SCHMIDT & GEBEL 1999).

7.1.2.1. Seltene Erd Elemente

Unter den Seltenen Erd Elementen versteht man die Lanthaniden und Actiniden, wobei jedoch die Lanthaniden von größerer Bedeutung sind.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	57 bis 71	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	89 bis 103															

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Dritte Nebengruppe

Abb. 10: Periodensystem der Elemente

Die Lanthaniden sind in der Regel 3-wertig, da die inneren Elektronenschalen belegt werden. Die Lanthaniden verfügen über ähnliche physikalische und chemische Eigenschaften. Der Radius nimmt mit zunehmender Atomzahl ab. Unter den leichten Seltenen Erd Elementen (LSEE) versteht man die Elemente von La bis Sm. Die schweren Seltenen Erd Elemente (SSEE) umfassen Gd bis Lu.

Laut SCHROLL (1997) ergibt sich bei:

$Eu/Eu^* > 1$: positive Europiumanomalie

$Eu/Eu^* < 1$: negative Europiumanomalie

Eu^* wird aus der Wurzel der Summe der normierten Werte von Sm und Gd errechnet.

Eine andere Möglichkeit der Berechnung von Eu^* ist, den Mittelwert der normierten Werte von Sm und Gd zu berechnen.

Die Abweichungen, die sich bei diesen beiden Methoden ergeben, befinden sich im Zehntelbereich und ändern die Gesamtaussage nicht.

Die Verteilungskurven der SEE sind ein Code, der Rückschlüsse auf das Fluid und den Mineralisationsprozess erlaubt.

Muster 1: Typisch für normale, tieftemperierte Lösung, d.h. im sedimentären Milieu (z. B. Meerwasser)

Muster 2: Der Verlust an SSEE ist charakteristisch für Remobilisate.

Muster 3: Die dachartige Verteilungskurve könnte auf zwei Prozesse zurückführbar sein. Die SSEE werden wegen ihrer geringen Löslichkeit von der Remobilisation in Mineralphasen gebunden und auch die LSEE gehen durch Ionenaustausch während der Fluid-Gestein-Reaktion verloren. Sie sind indikativ für Migration von Fluiden.

Muster 4: Die Anreicherung an SSEE lässt auf Fluide schließen, die reich an komplexbildenden Anionen, wie F^{-1} , Co_3^{-2} etc. sind (MÖLLER 1991).

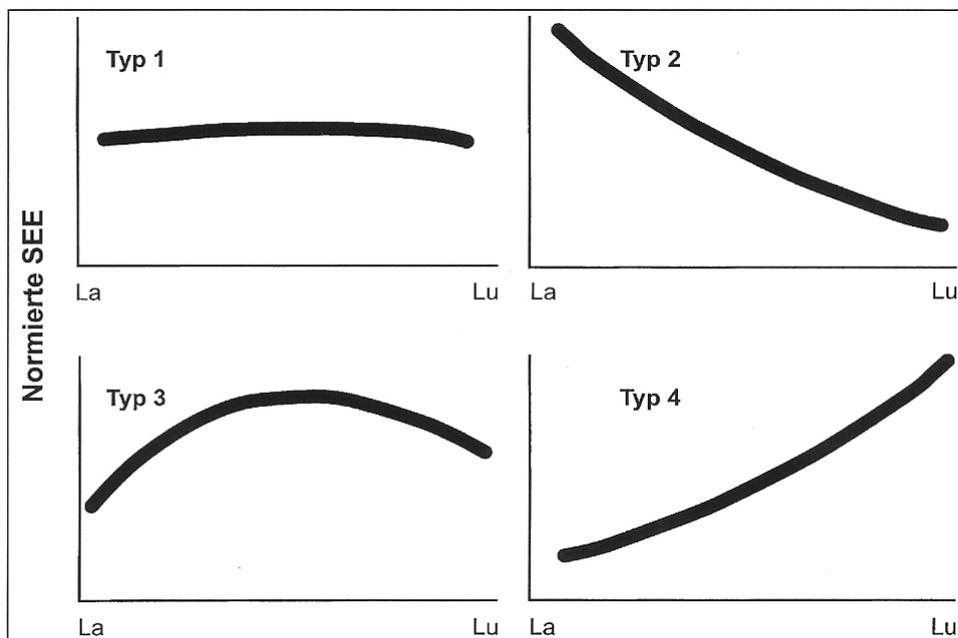


Abb. 11: SEE-Muster in Mineralen (SCHROLL 1997)

8. PETROGRAPHISCHE BESCHREIBUNG

Dünnschliff EB-A1

Neben Siderit und Ankerit sind Chlorit und Quarz vorhanden. Die Korngrenzen zeigen teilweise Auflösungserscheinungen.



Abb. 12: EB-A1, 100-fache Vergrößerung (Bildlänge 1,4 mm), //N

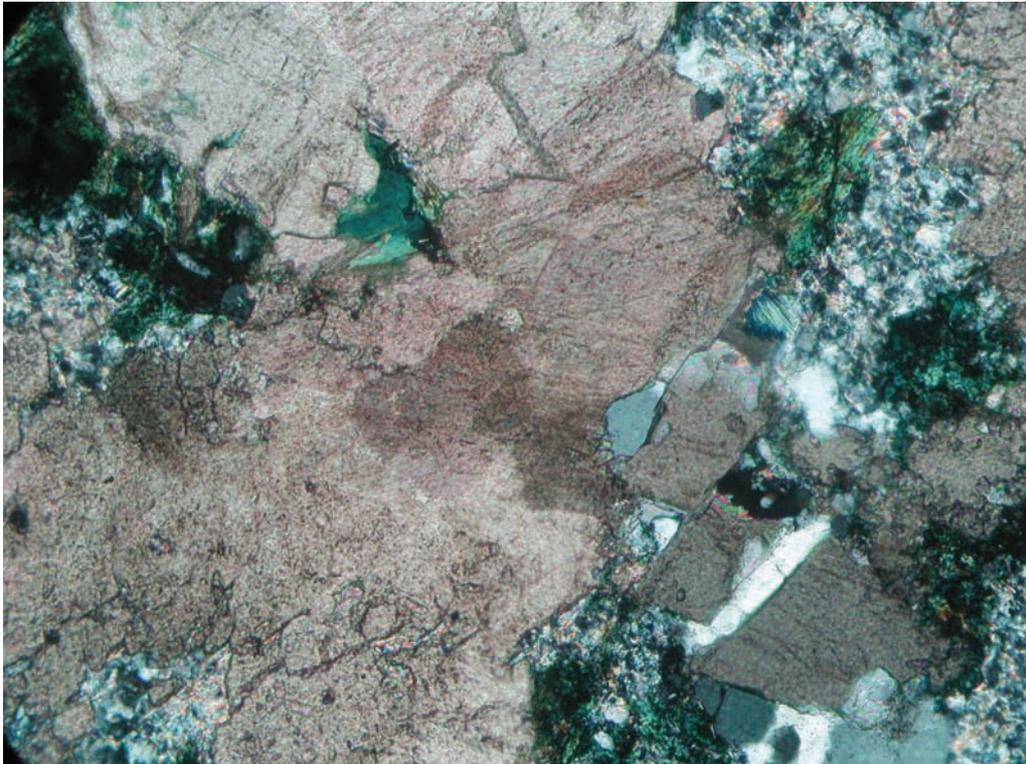


Abb. 13: EB-A1, 100-fache Vergrößerung (Bildlänge 1,4 mm), +N

Dünnschliff EB-A2

Bei diesem Schliff handelt es sich um rötlich-violetten Flaserkalk. Das Karbonat ist feinkörnig, wobei es jedoch teilweise rekristallisiert ist und somit „Riesenkristallwachstum“ aufweist. An den Korngrenzen sind Auflösungserscheinungen erkennbar. Der untergeordnet enthaltene Quarz ist idiomorph.



Abb. 14: EB-A2, 100-fache Vergrößerung (Bildlänge 1,4 mm), //N

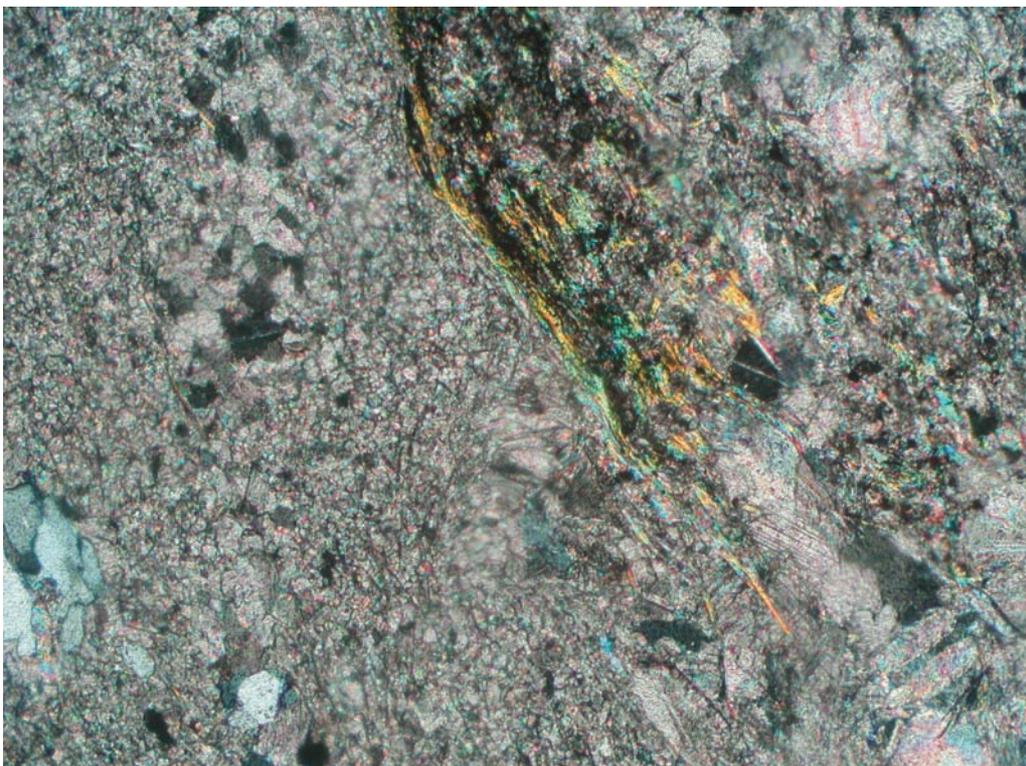


Abb. 15: EB-A2, 100-fache Vergrößerung (Bildlänge 1,4 mm), +N

Dünnschliff EB-A3c

Das Probenmaterial stammt aus einer Kalkbrekzie. Das Karbonat zeigt Spaltbarkeit im Winkel von ca. 60°. In Klüften ist Quarz vorhanden.



Abb. 16: EB-A3c, 100-fache Vergrößerung (Bildlänge 1,4 mm), //N

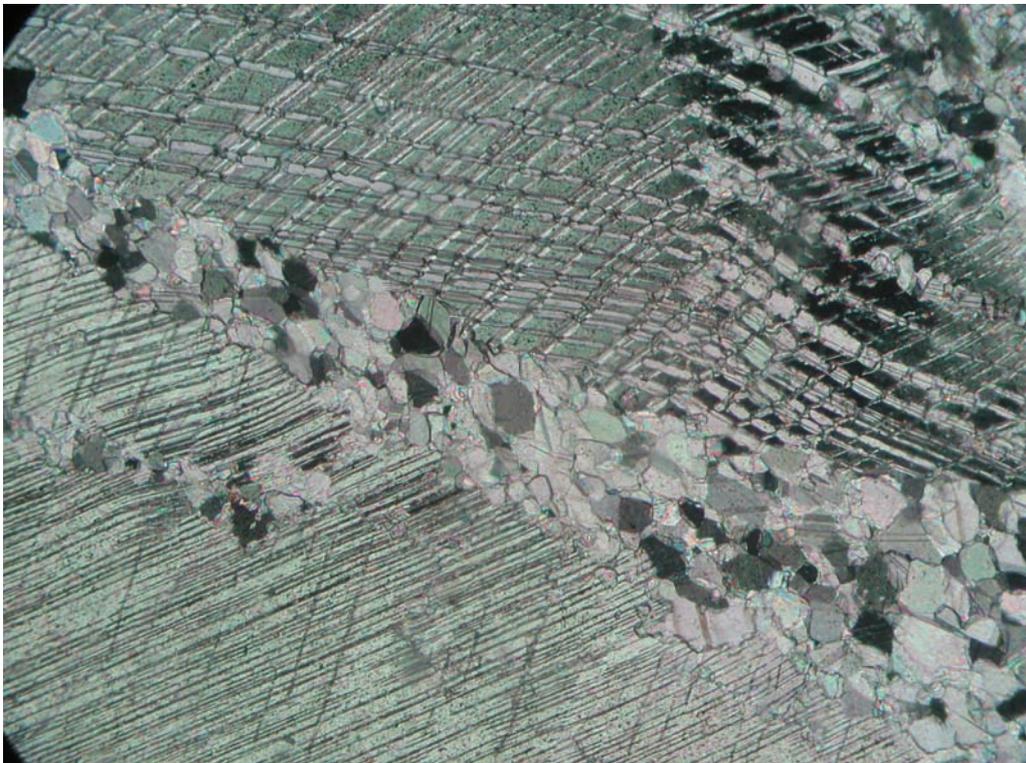


Abb. 17: EB-A3c, 100-fache Vergrößerung (Bildlänge 1,4 mm), +N

Dünnschliff EB-A4a

Das feinkörnige Karbonat der Kalkbrekzie ist in Klüften rekristallisiert. Stellenweise sind durch Drucklösung Stylolithe entstanden. Quarz ist nur untergeordnet vorhanden.



Abb. 18: EB-A4a, 25-fache Vergrößerung (Bildlänge 5,6 mm), //N



Abb. 19: EB-A4a, 25-fache Vergrößerung (Bildlänge 5,6 mm), +N

Dünnschliff EB-A4b

Das Karbonat ist feinkörnig, zum Teil rekristallisiert und zerklüftet. Untergeordnet treten idiomorpher Quarz, Chlorit und andere silikatische Phasen auf.



Abb. 20: EB-A4b, 100-fache Vergrößerung (Bildlänge 1,4 mm), //N

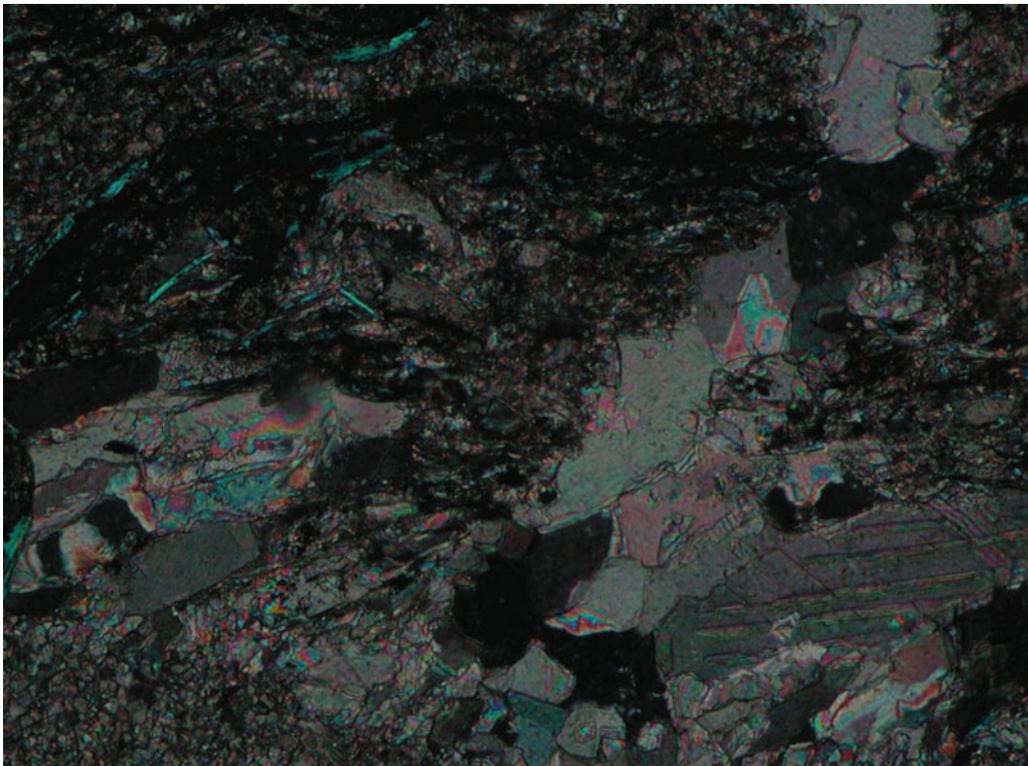


Abb. 21: EB-A4b, 100-fache Vergrößerung (Bildlänge 1,4 mm), +N

Dünnschliff EB-A6

Bei dieser Probe handelt es sich um einen Sideritgang im alterierten Porphy. Das Karbonat ist frei von Nebenphasen, stark geklüftet und teilweise angewittert.



Abb. 22: EB-A6, auf der rechten Seite befindet sich der Porphyr, links ist Siderit zu sehen. 25-fache Vergrößerung (Bildlänge 5,6 mm), //N

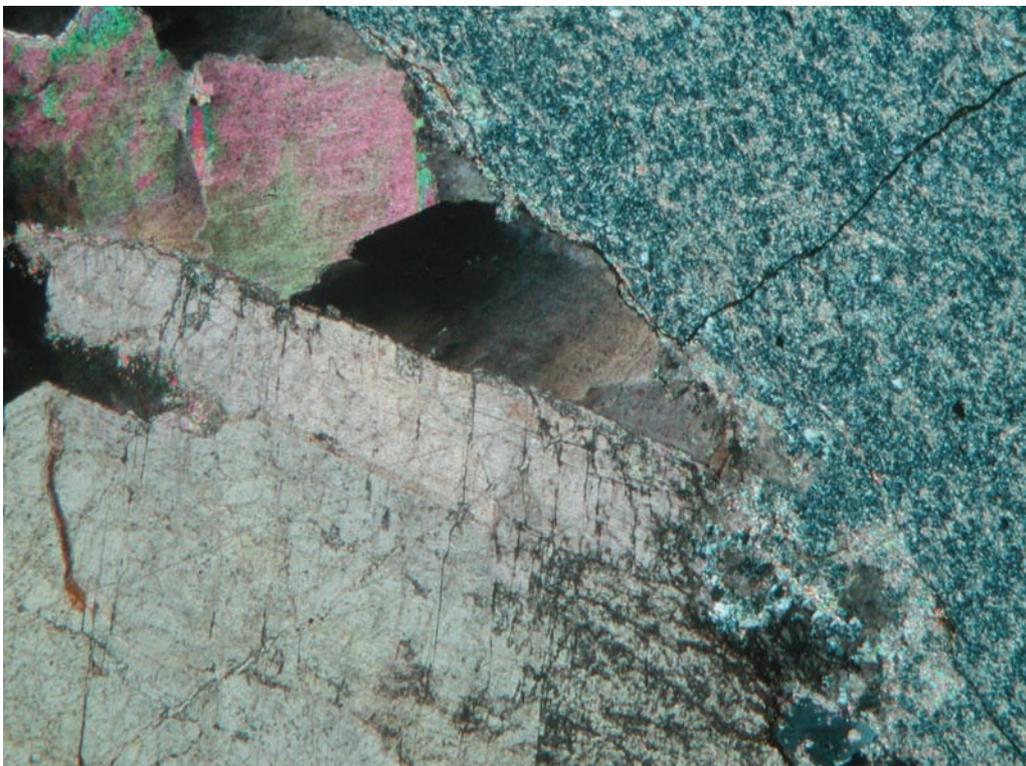


Abb. 23: EB-A6, auf der rechten Seite befindet sich der Porphyr, links ist der Siderit zu sehen. 25-fache Vergrößerung (Bildlänge 5,6 mm), +N

Dünnschliff EB-A7

Bei dieser Probe handelt es sich um einen Quarzgang im alterierten Porphy.

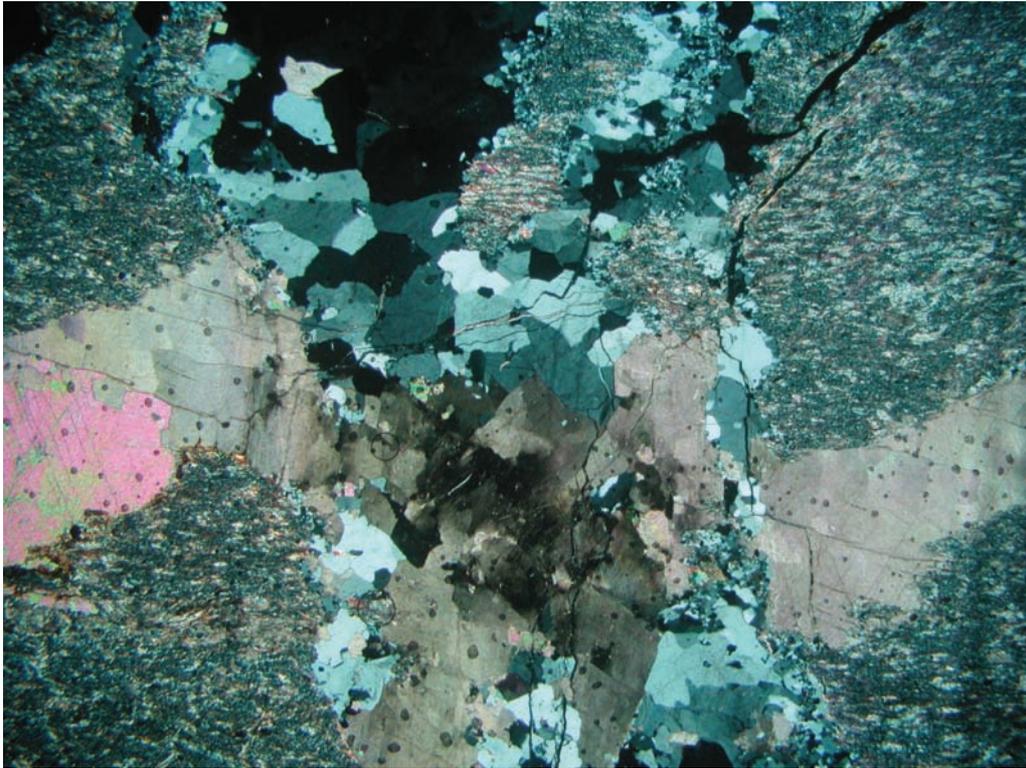


Abb. 24: In N-S Richtung erstreckt sich ein Quarzgang, wobei ein E-W orientierter Sideritgang kreuzt. Versatz ist erkennbar. Im zentralen Bereich befindet sich viel Karbonat. 25-fache Vergrößerung (Bildlänge 5,6 mm), +N

Dünnschliff EB-B1

Die vorhandenen Mineralphasen sind Karbonat (Siderit und Ankerit), Chlorit und Quarz. Bei dem Quarz handelt es sich um idiomorphen Quarz. An den Korngrenzen zeigen sich Auflösungserscheinungen.



Abb. 25: EB-B1, 100-fache Vergrößerung (Bildlänge 1,4 mm), //N

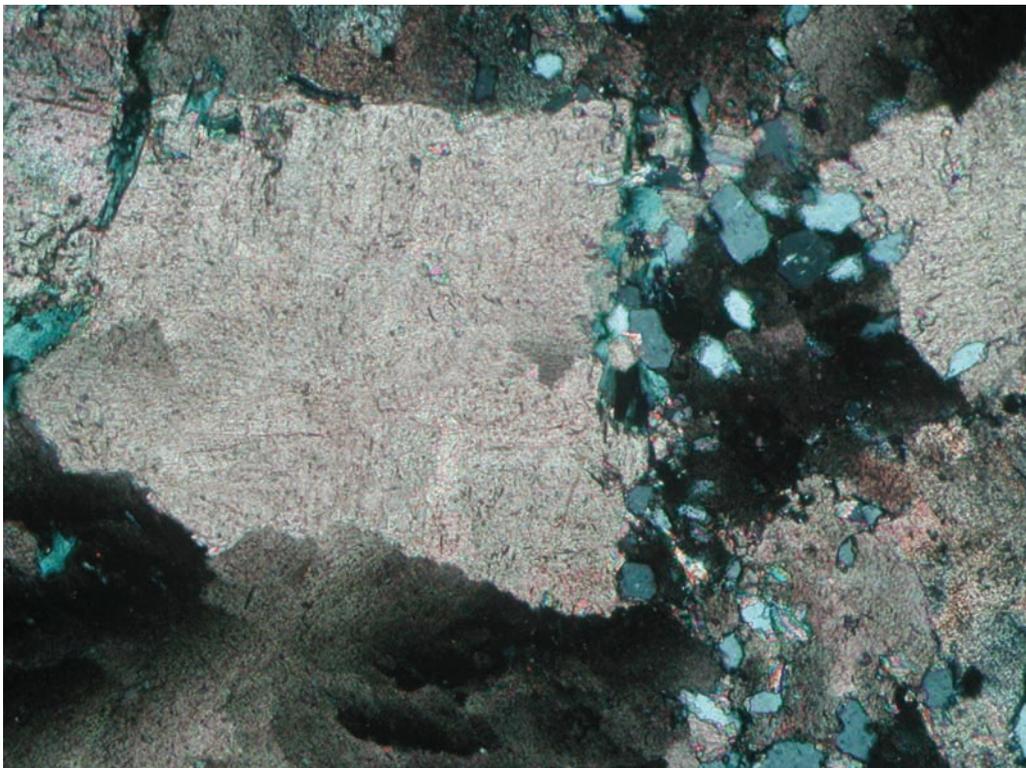


Abb. 26: EB-B1, 100-fache Vergrößerung (Bildlänge 1,4 mm), +N

Dünnschliff EB-B3

Siderit (tw. angewittert); glimmerige Lagen aus Chlorit, Serizit (?); idiomorpher Quarz; keine Auflösungserscheinungen an den Korngrenzen; ungerichtetes Gefüge

Das Vorhandensein von idiomorphem Quarz weist auf eine hydrothermale Bildung hin (nicht metamorph).



Abb. 27: EB-B3, 100-fache Vergrößerung (Bildlänge 1,4 mm), //N



Abb. 28: EB-B3, 100-fache Vergrößerung (Bildlänge 1,4 mm), +N

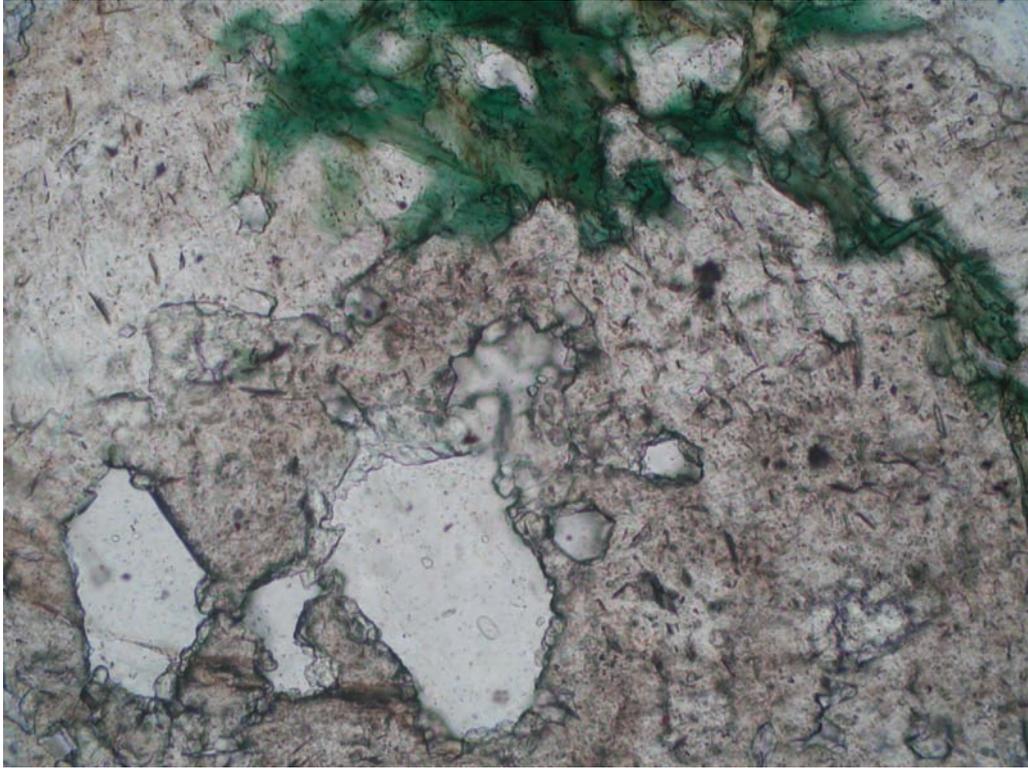


Abb. 29: EB-B3, 250-fache Vergrößerung (Bildlänge 0,56 mm), //N



Abb. 30: EB-B3, 250-fache Vergrößerung (Bildlänge 0,56 mm), +N

Dünnschliff EB-B4

Karbonat liegt neben Chlorit und untergeordnet Quarz vor.



Abb. 31: EB-B4, 100-fache Vergrößerung (Bildlänge 1,4 mm), //N

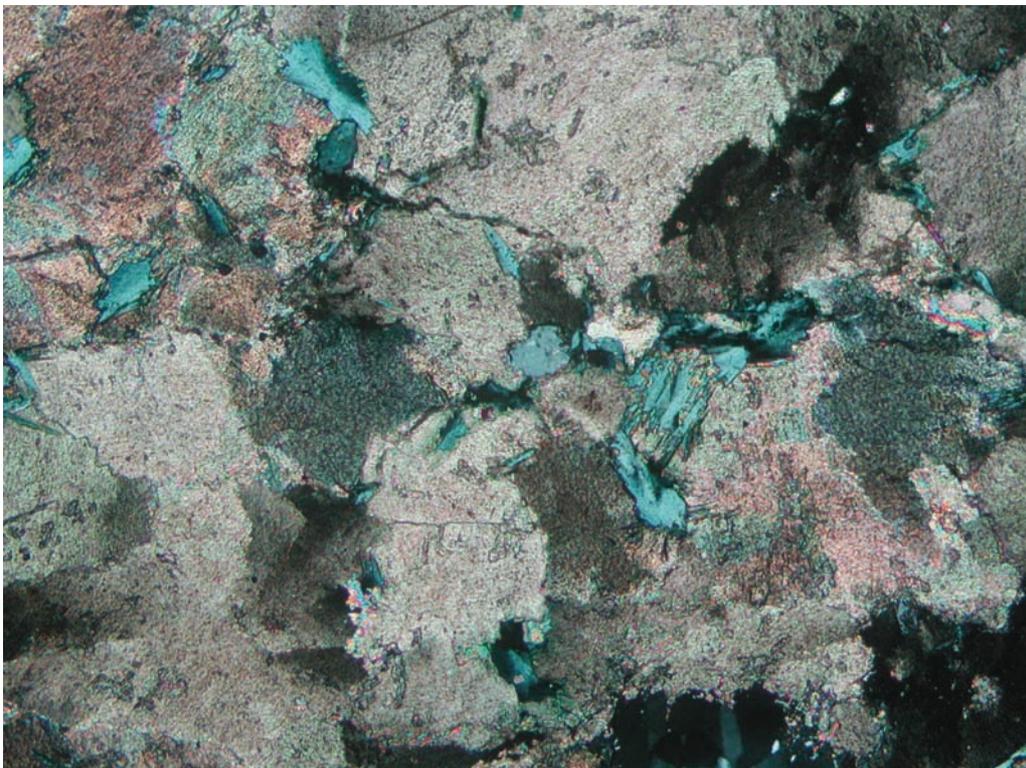


Abb. 32: EB-B4, 100-fache Vergrößerung (Bildlänge 1,4 mm), +N

Dünnschliff EB-B7

Die Probe enthält Siderit und Ankerit, neben Pyrit (opake Phase), jedoch keinen Quarz.

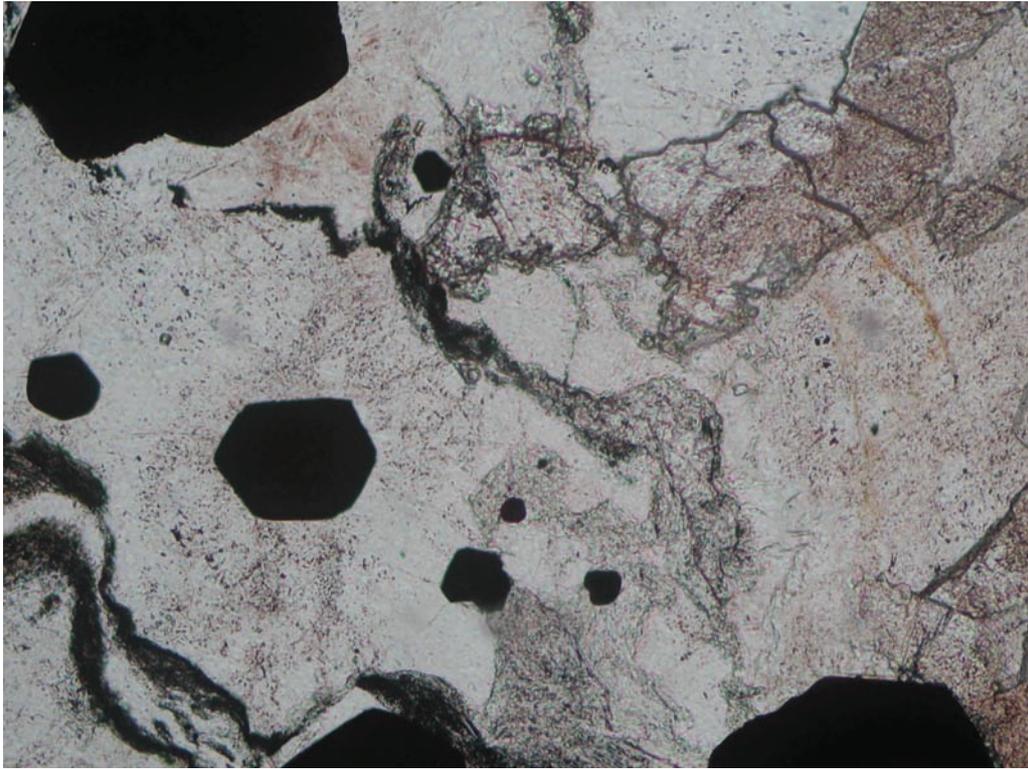


Abb. 33: EB-B7, 100-fache Vergrößerung (Bildlänge 1,4 mm), //N

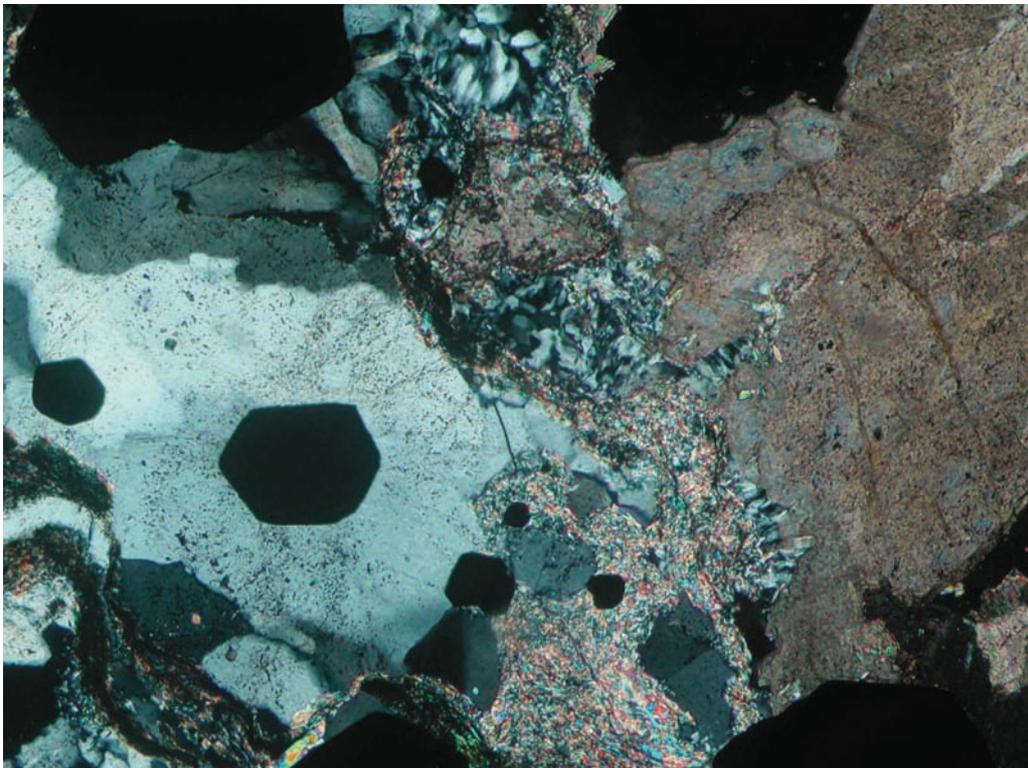


Abb. 34: EB-B7, 100-fache Vergrößerung (Bildlänge 1,4 mm), +N

Anschliff EB-B7

v.a. Pyrit (reduzierendes Milieu, wie auch Siderit); bei starker Vergrößerung (ab 200-fach) sind Verwachsungen erkennbar; die Pyrite zeigen konzentrisches Wachstum, wobei in der Mitte Kupferkies (?) eingeschlossen ist.

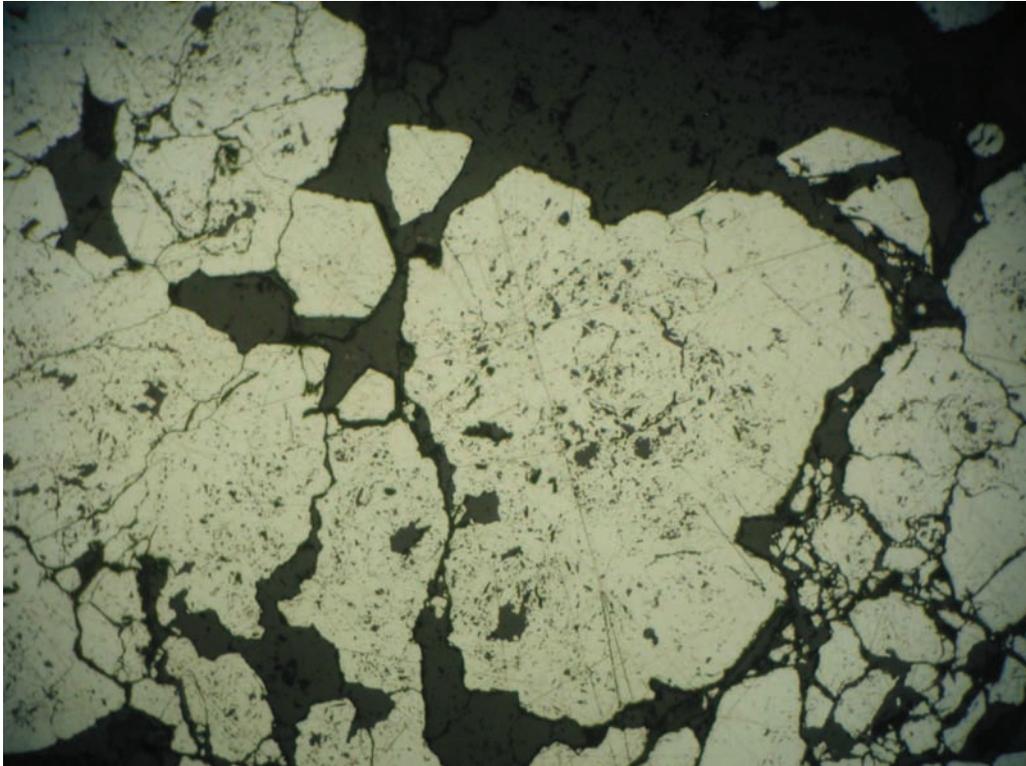


Abb. 35: EB-B7, Pyrit, 100-fache Vergrößerung (Bildlänge 1,4 mm)

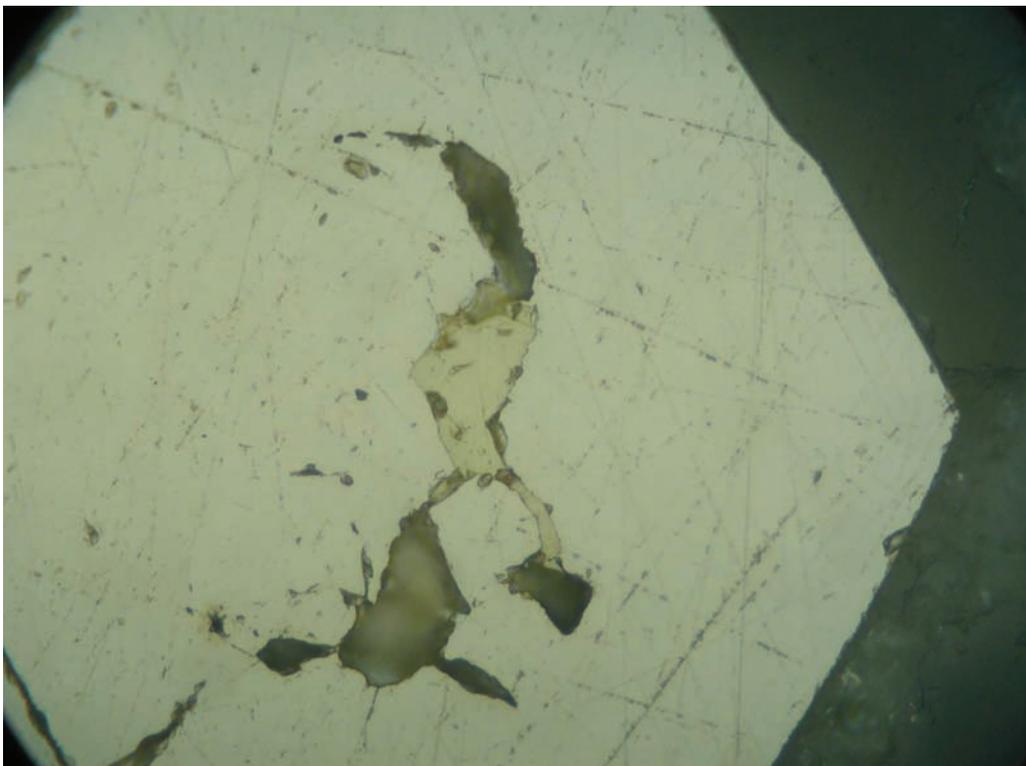


Abb. 36: EB-B7, Pyrit, 500-fache Vergrößerung (Bildlänge 0,28 mm), (eingeschlossene Mineralphase)

Dünnschliff EB-B8

Der Schliff besteht hauptsächlich aus Karbonat. Weiters ist Chlorit vorhanden. Quarz kommt untergeordnet vor.

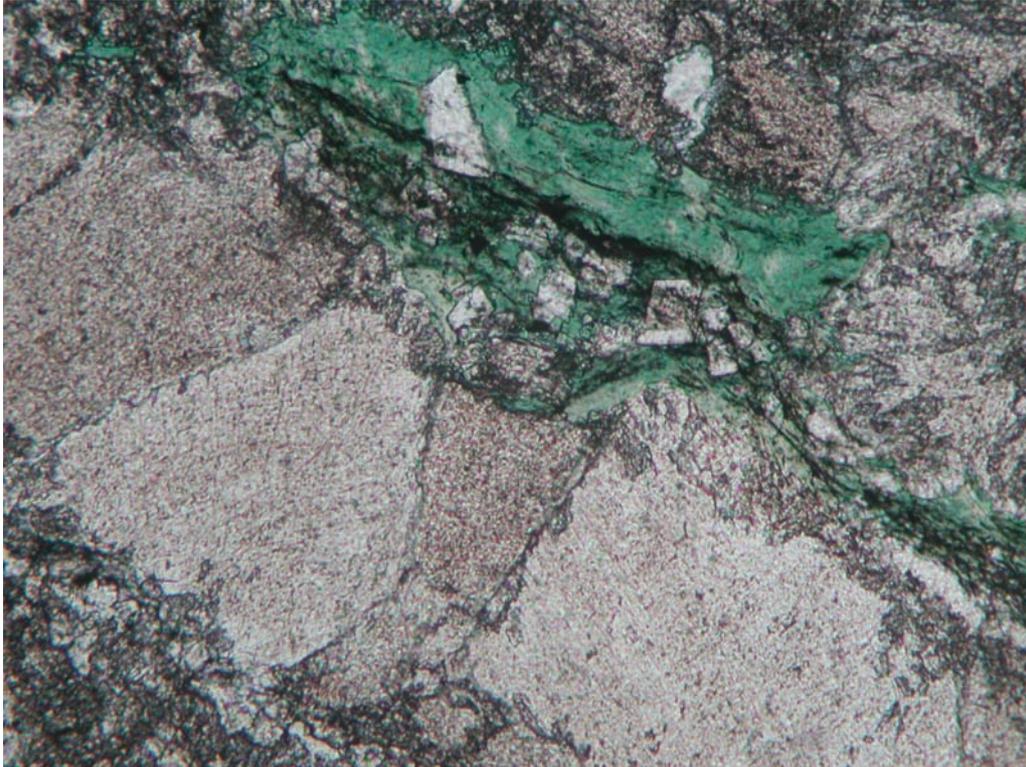


Abb. 37: EB-B8, 100-fache Vergrößerung (Bildlänge 1,4 mm), //N

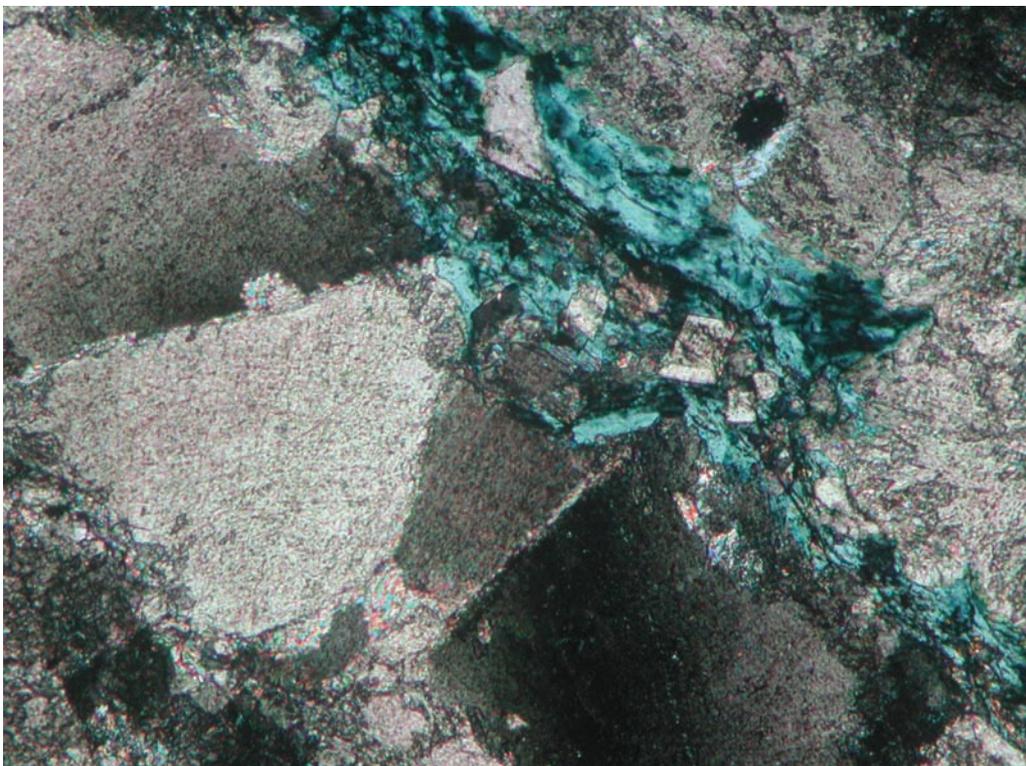


Abb. 38: EB-B8, 100-fache Vergrößerung (Bildlänge 1,4 mm), +N

Anschliff EB-B8

In der Probe liegen Siderit neben Ankerit und Pyrit vor. Untergeordnet ist auch Hämatit in Quarz vorhanden.



Abb. 39: EB-B8, Pyrit, Siderit und Ankerit. 20-fache Vergrößerung (Bildlänge 7,0 mm)

Dünnschliff EB-B9

Das Karbonat zeigt Spaltbarkeit in 2 Richtungen in einem Winkel von 60°. Das Gefüge ist ungerichtet. Die Korngrenzen sind klar definiert und zeigen keine Auflösungserscheinungen. Chlorit ist in Bändern angeordnet. Der vorhandene Quarz ist idiomorph und teilweise undulös auslöschend.



Abb. 40: EB-B9, 100-fache Vergrößerung (Bildlänge 1,4 mm), //N

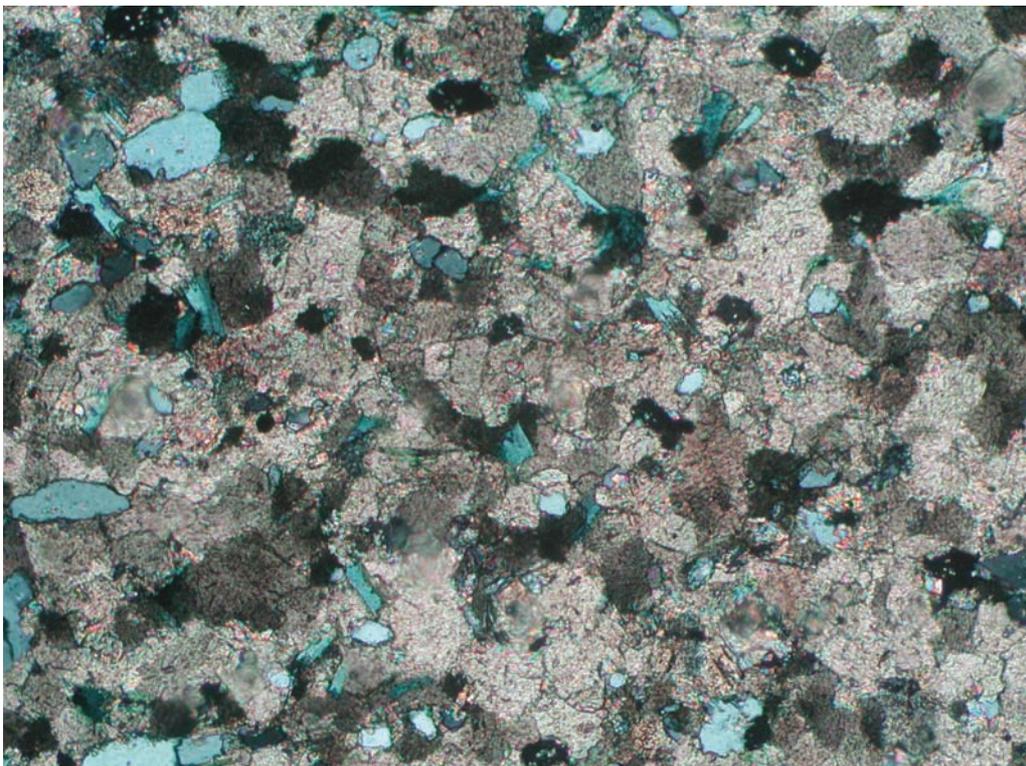


Abb. 41: EB-B9, 100-fache Vergrößerung (Bildlänge 1,4 mm), +N

Dünnschliff EB-B10

Bei der Probe handelt es sich um Kalk mit Tufflagen. Das Karbonat ist feinkörnig und teilweise rekristallisiert. Die opaken Phasen stammen vom Tuff.

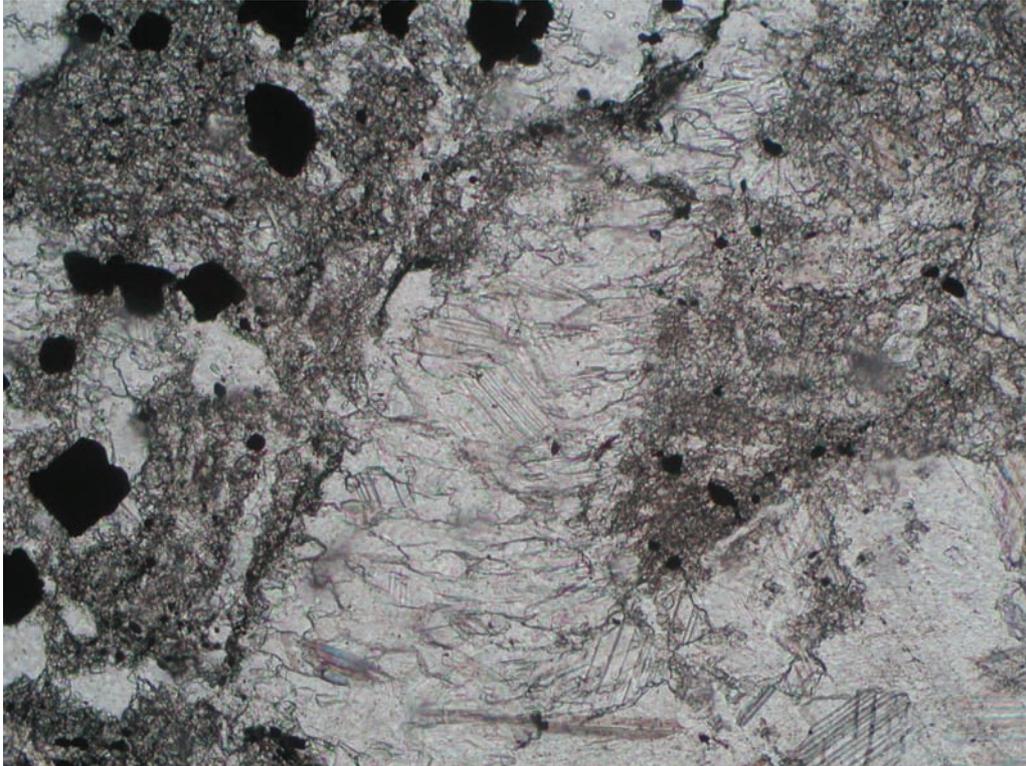


Abb. 42: EB-B10, 100-fache Vergrößerung (Bildlänge 1,4 mm), //N

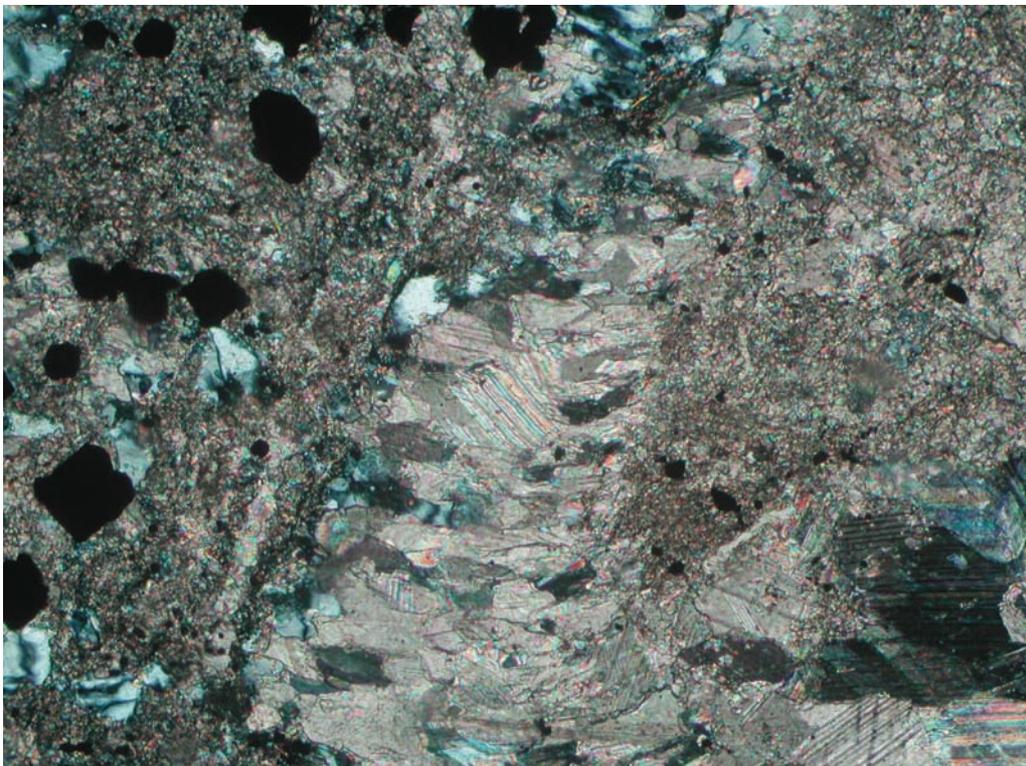


Abb. 43: EB-B10, 100-fache Vergrößerung (Bildlänge 1,4 mm), +N

Dünnschliff EB-B13

Der Schliff enthält neben Siderit und Ankerit, Quarz und Chlorit.

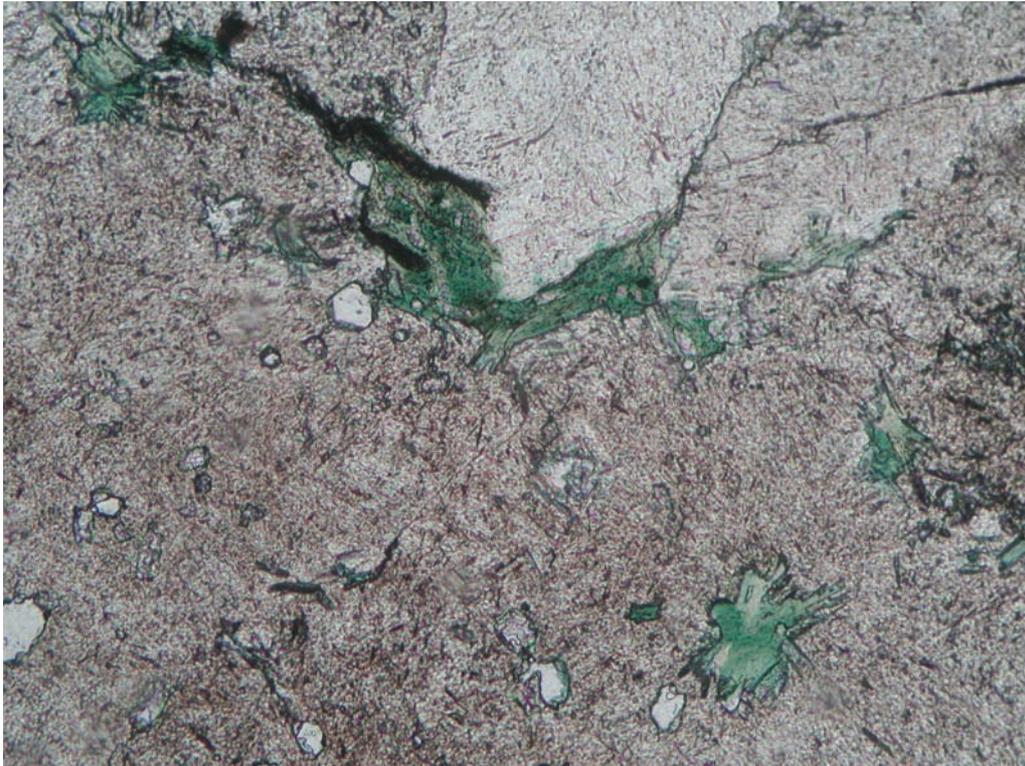


Abb. 44: EB-B13, 100-fache Vergrößerung (Bildlänge 1,4 mm), //N

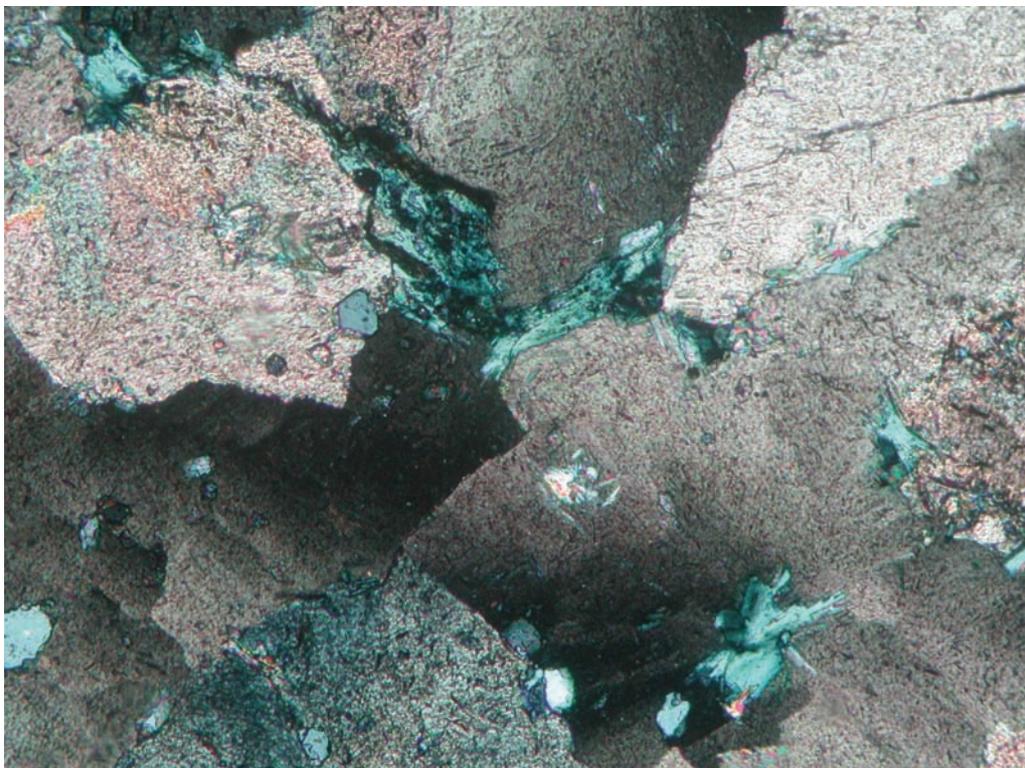


Abb. 45: EB-B13, 100-fache Vergrößerung (Bildlänge 1,4 mm), +N

Dünnschliff GB-9

Im feinkörnigen Karbonat sind opake Phasen vorhanden. Teilweise ist der Hämatit durch Schnittlageneffekte auch im Durchlicht erkennbar.

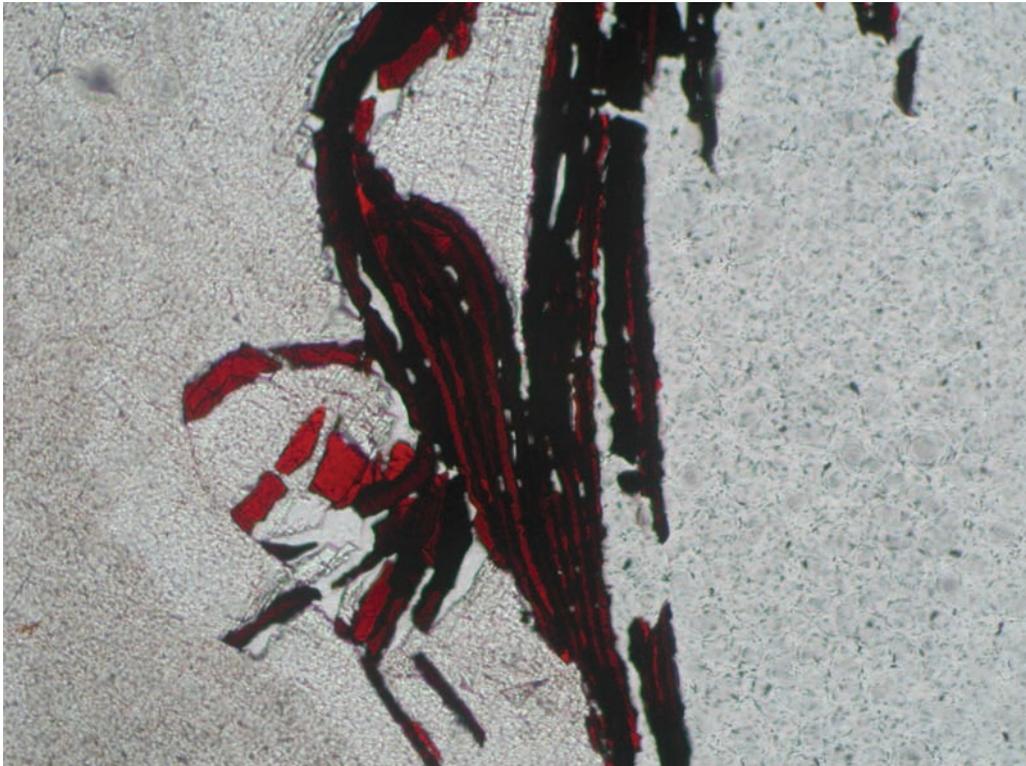


Abb. 46: GB-9, 100-fache Vergrößerung (Bildlänge 1,4 mm), //N

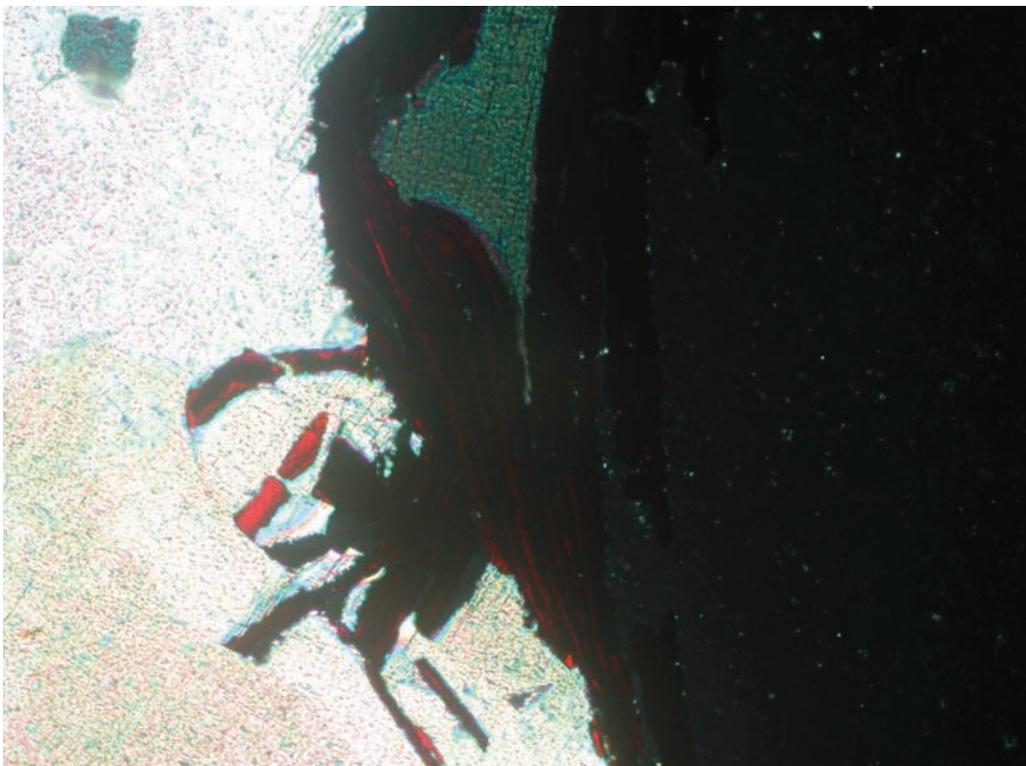


Abb. 47: GB-9, 100-fache Vergrößerung (Bildlänge 1,4 mm), +N

Dünnschliff GB-14

Das Karbonat liegt im porphyrischen Gefüge stellenweise rekristallisiert vor. Bei dem vorhandenen Quarz handelt es sich um idiomorphe Minerale. Untergeordnet treten opake Phasen auf. Das Gefüge weist eine Vorzugsrichtung auf.



Abb. 48: GB-14, 100-fache Vergrößerung (Bildlänge 1,4 mm), //N

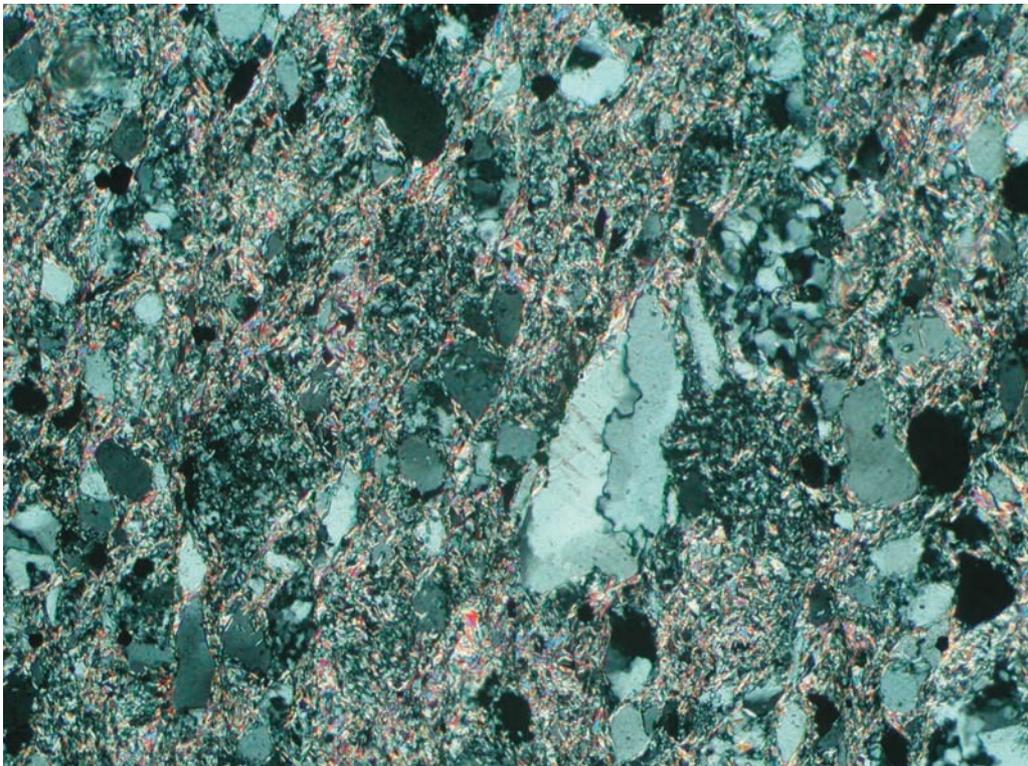


Abb. 49: GB-14, 100-fache Vergrößerung (Bildlänge 1,4 mm), +N

8.1. Zusammenfassung und Bewertung der Dünnschliffe und Anschliffe

Aus der Betrachtung der Dünnschliffe lassen sich Rückschlüsse auf die Bildungsbedingungen des Siderit ziehen. Aus dem Vorhandensein von idiomorphen Quarzen, sowohl im Siderit als auch in den Kalken des Nebengesteins lässt sich eine authigene hydrothermale Bildung ableiten. Das Vorhandensein von Pyrit lässt auf ein reduzierendes Bildungsmilieu schließen.

9. AUSWERTUNG DER ANALYSEDATEN

9.1. Ionenchromatographie

9.1.1. Na-Cl-Br Systematik

Na-Cl-Br Zusammensetzungen ermöglichen eine einfache Unterscheidung von Lösungen unterschiedlicher Herkunft. Die meisten Lösungen werden durch Evaporation von Meerwasser oder Lösung mariner Evaporite gebildet. Dadurch entstehen Wässer, die in einem Na/Br – Cl/Br Diagramm entlang verschiedener Trends zu liegen kommen (PROCHASKA 1997).

Ausgehend von der Meerwasserzusammensetzung kann man zwei Trends unterscheiden:

- ❖ Während der Evaporitbildung bleiben die Verhältnisse der gelösten Stoffe konstant, bis es zur Ausscheidung von Halit kommt. An diesem Punkt sinken die Cl/Br und Na/Br Verhältnisse, da Halit nur wenig Br einbaut. Br ist daher im System stets angereichert. Das Na/Cl Verhältnis bleibt weiterhin konstant bei etwa 0,86. Bei fortschreitender Evaporitbildung kommt es zur Bildung von K- und Mg-Salzen, was zu einem weiteren Ansteigen des Na/Cl Verhältnisses führt, wodurch sich die Lösungszusammensetzung in Richtung Ursprung entwickelt (WALTER ET AL. 1993).
- ❖ Im Gegensatz dazu wird bei der Salzauflösung im durch das Gestein migrierende Fluid der Br-Gehalt im Verhältnis zu Na und Cl verdünnt (Salzauf Lösungstrend).

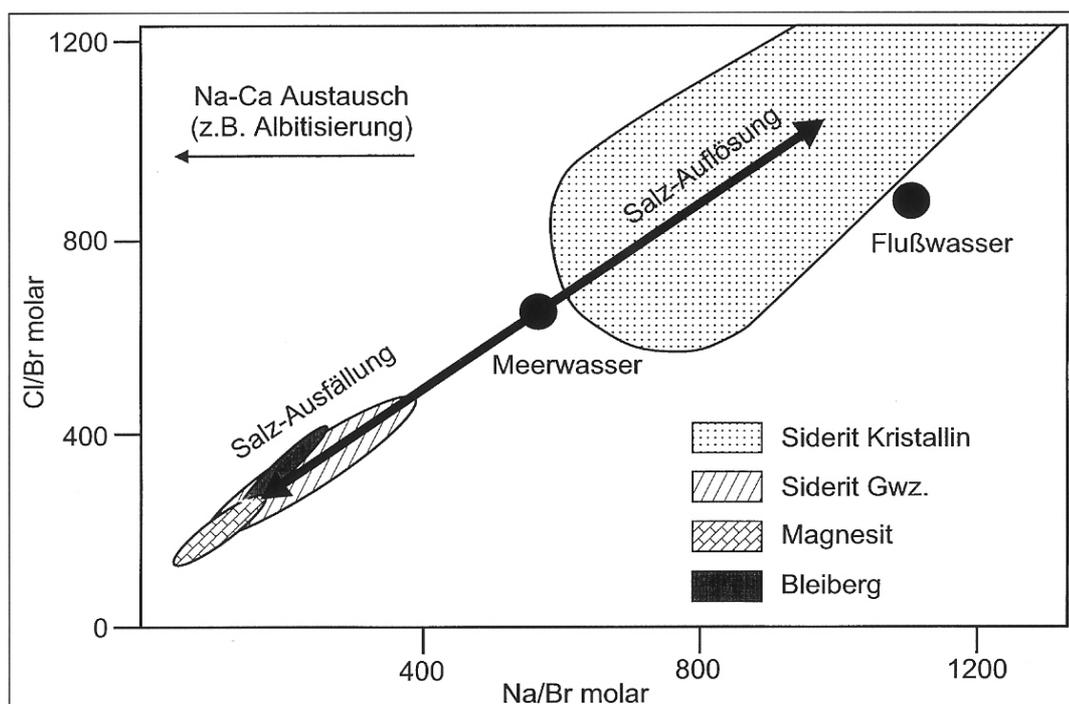


Abb. 50: Cl/Br vs. Na/Br Diagramm von Flüssigkeitseinschlüssen nach der Crush-and-Leach-Methode (PROCHASKA 1997)

Es sind die Bereiche der Fluidzusammensetzung von Probengruppen wiedergegeben. Diese Systematik wird durch die Zufuhr von H₂O, zum Beispiel in Form meteorischer Wässer nicht beeinflusst.

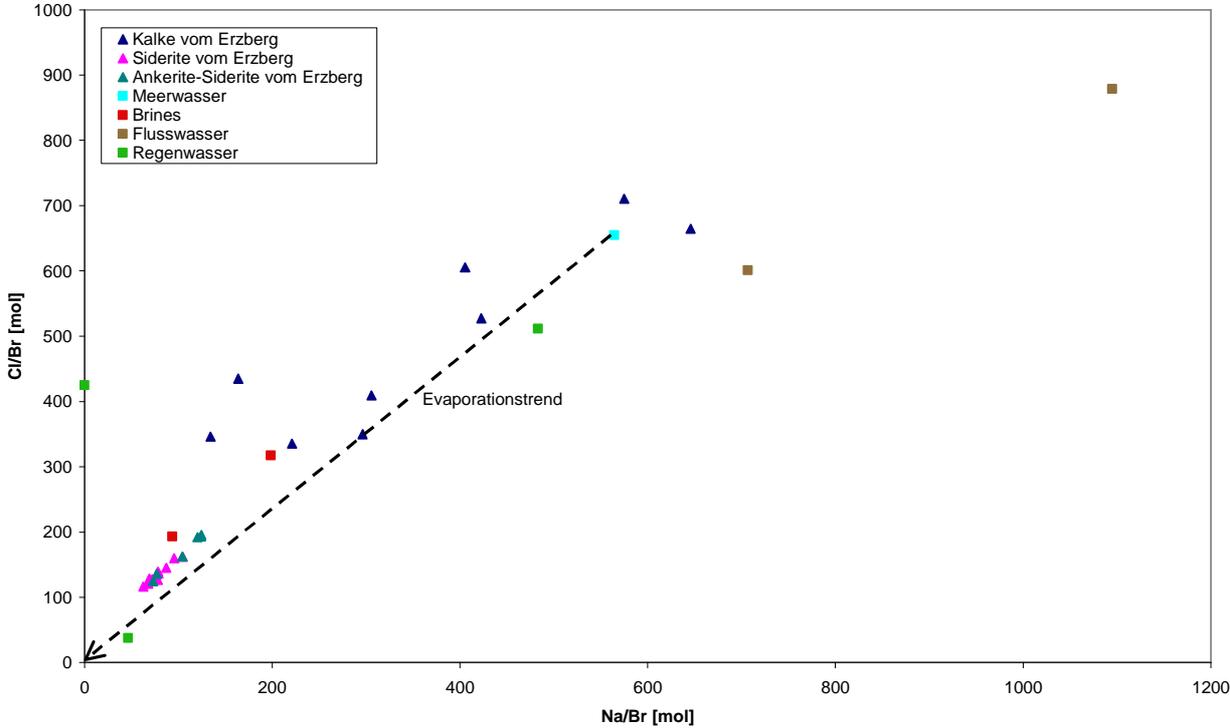


Abb. 51: Na-Cl-Br Diagramm für die Kalke, Siderite und Ankerite-Siderite vom Erzberg

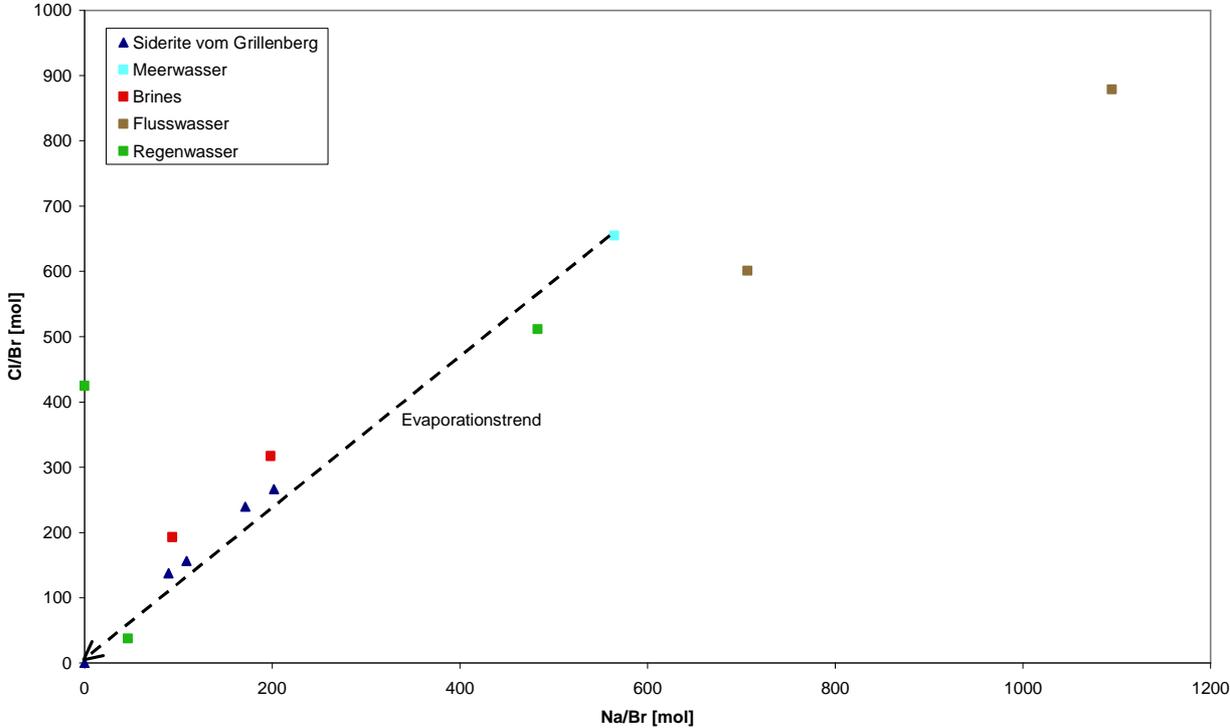


Abb. 52: Na-Cl-Br Diagramm für die Siderite vom Grillenberg

Den Cl/Br – Na/Br-Diagrammen lässt sich entnehmen, dass die Fluidzusammensetzung auf einen Salz-Ausfällungstrend hinweist. Die Werte stimmen mit den in der Literatur für „brines“ angegebenen Daten überein.

Es ergibt sich eine Zusammensetzung, wie sie für Siderite der Grauwackenzone im allgemeinen üblich ist.

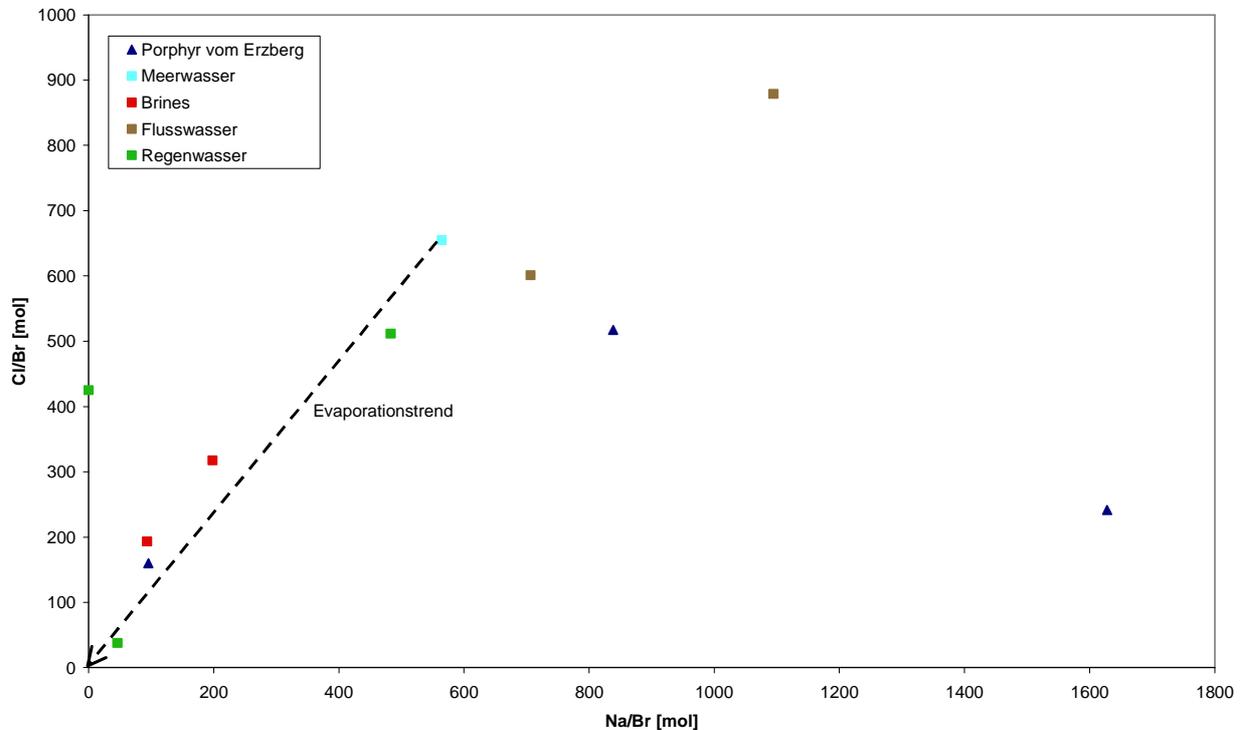


Abb. 53: Na-Cl-Br Diagramm für porphyrische Proben vom Erzberg

Für den Porphyry lässt sich keine eindeutige Aussage treffen, da zu wenige Werte vorhanden sind, die zudem zu stark streuen. Doch die Probe vom Sideritgang im Porphyry scheint ebenfalls eine den „brines“ entsprechende Zusammensetzung aufzuweisen.

9.1.2. I-Cl-Br Systematik

Der Jodat-Gehalt im Meerwasser ist sehr gering, ungefähr 0,05 ppm. Ein Großteil davon wird durch organisches Material absorbiert und abgeführt. Wie aus einem I/Br – I/Cl Diagramm ersichtlich, ändert sich das I/Br Verhältnis nicht maßgeblich während der Evaporation von Meerwasser, da Halit im Verlauf der Ausfällung weder viel Br noch viel Jod einbaut. Wenn Jodat einem System zugeführt wird, so wird die Fluidzusammensetzung entlang dem „I addition trend“ zu liegen kommen, dessen Ausgangspunkt die ursprüngliche Meerwasserzusammensetzung ist (NESBITT ET AL. 1998).

Erhöhte Jodatgehalte in Fluiden aus der Kruste werden allgemein als Resultat eines Ionenaustausches mit organischem Material entlang der Aufstiegswege gedeutet (BOHLKE & IRWIN 1992, WORDEN 1996).

Wird während der Halitbildung Cl aus dem System abgeführt, oder Br kommt hinzu, werden die Werte parallel zum „I addition trend“ zu höheren I/Cl Werten verschoben (NESBITT ET AL. 1998).

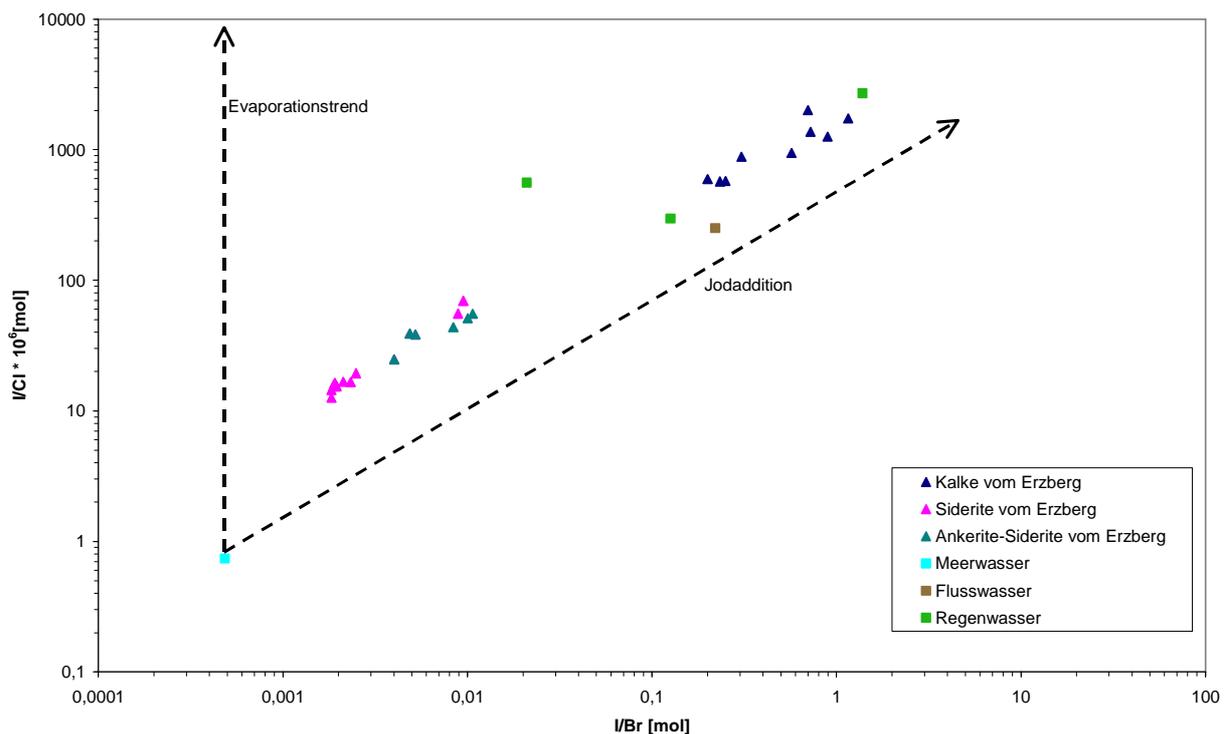


Abb. 54: I-Cl-Br Diagramm für die Kalke, Siderite und Ankerite-Siderite vom Erzberg

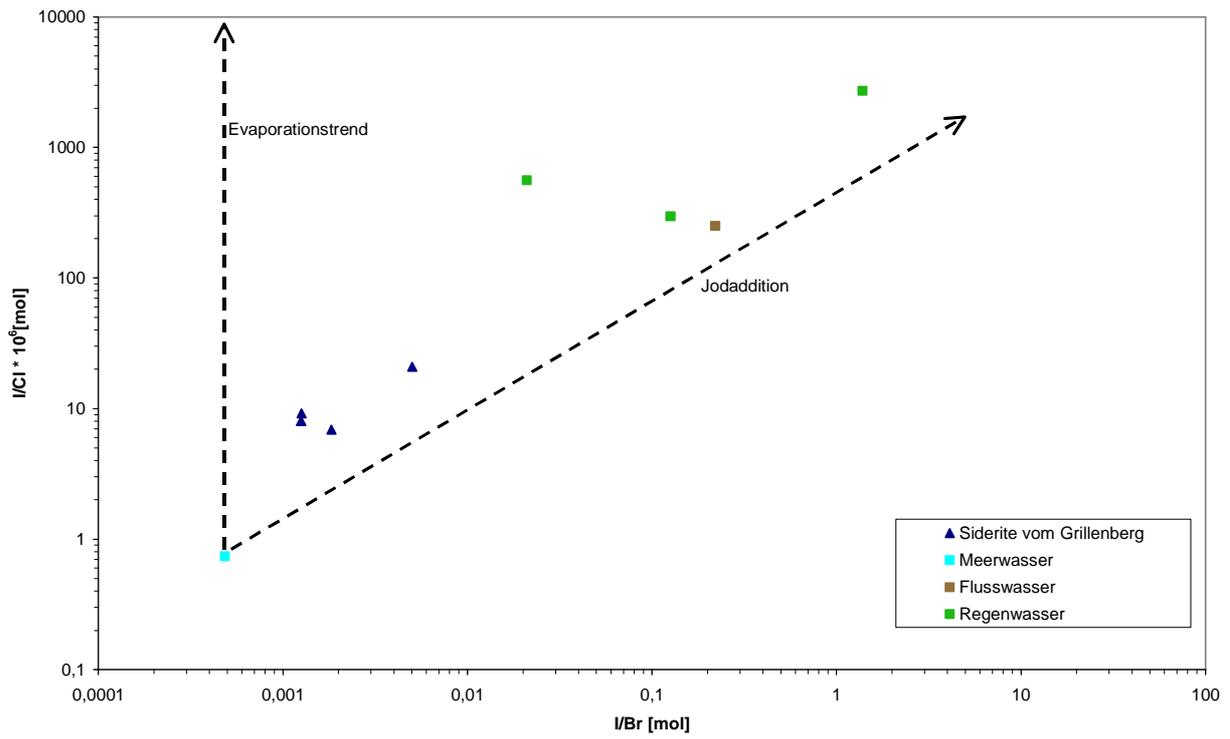


Abb. 55: I-Cl-Br Diagramm für die Siderite vom Grillenberg

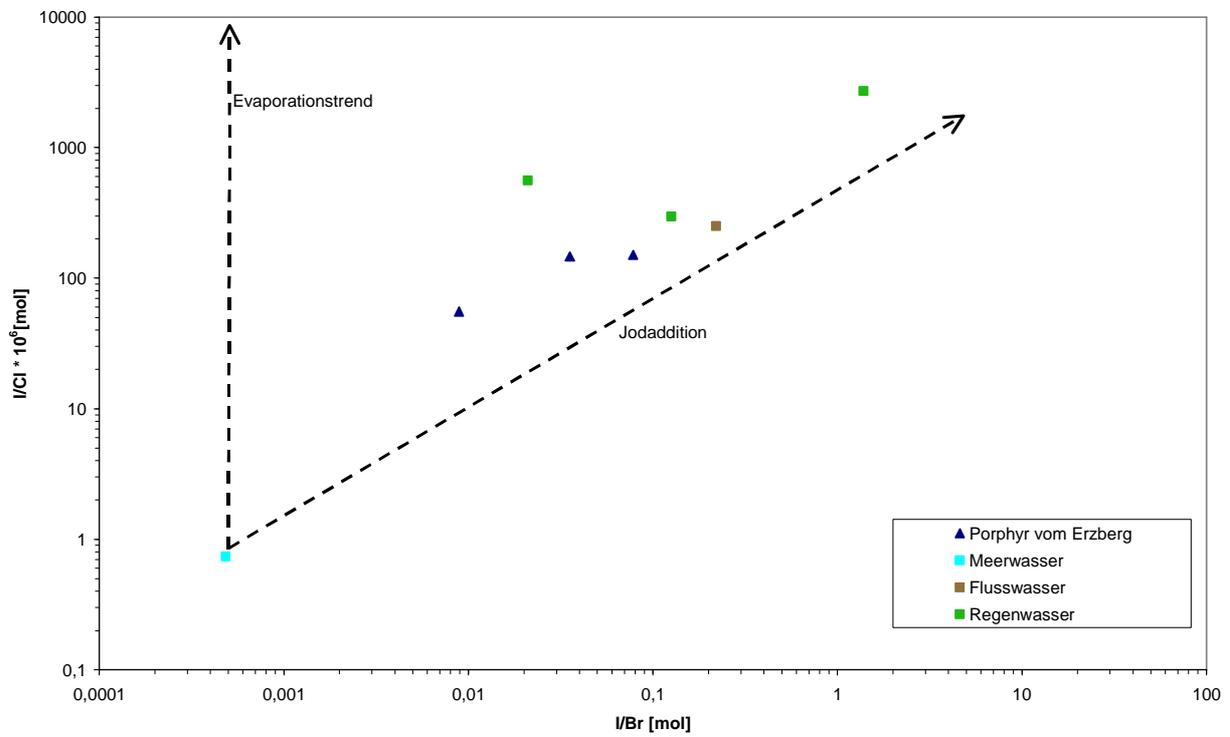


Abb. 56: I-Cl-Br Diagramm für porphyrische Proben vom Erzberg

9.1.3. Na-Cl-I Systematik

Aufgrund der Affinität zu organischem Material wird Jod im Gegensatz zu Br bei der Salzausfällung eingebaut und somit besonders in sedimentären Karbonaten eingebaut. Daraus folgt, dass sich die Na/I – Cl/I Verhältnisse der marinen Karbonate Richtung Ursprung entwickeln.

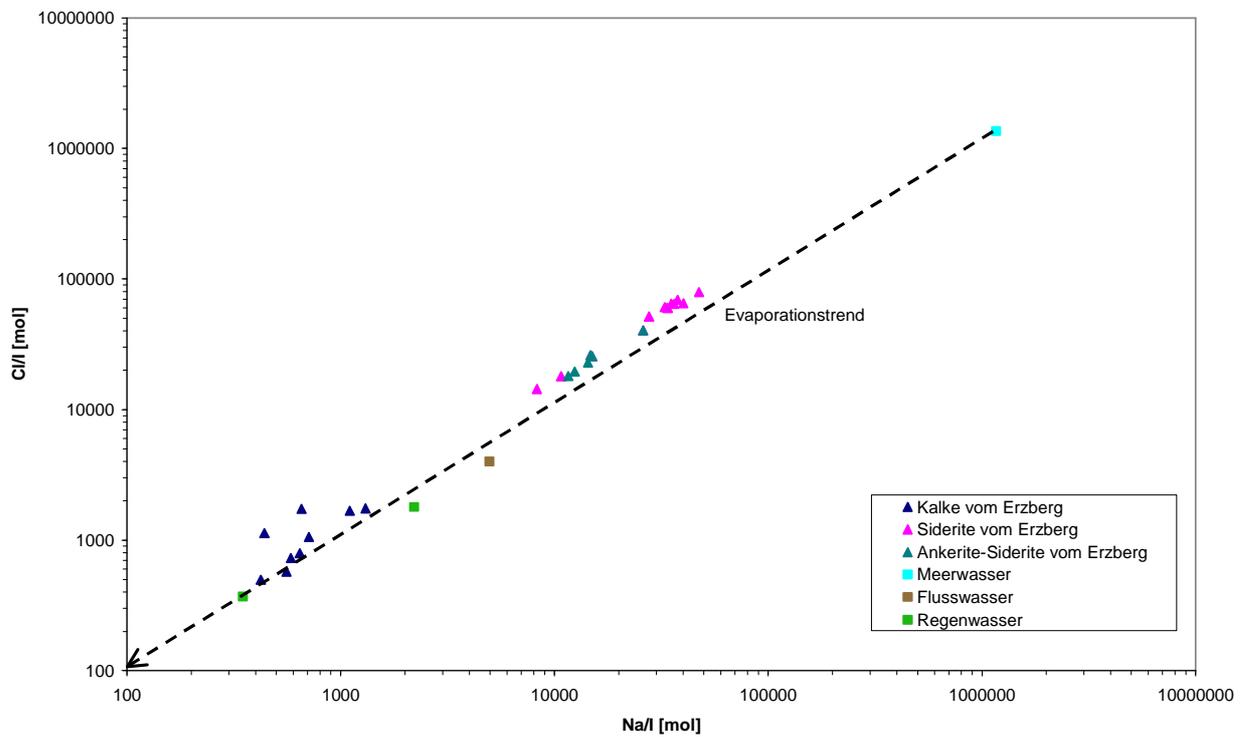


Abb. 57: Na-Cl-I Diagramm für Kalke, Siderite und Ankerite-Siderite vom Erzberg

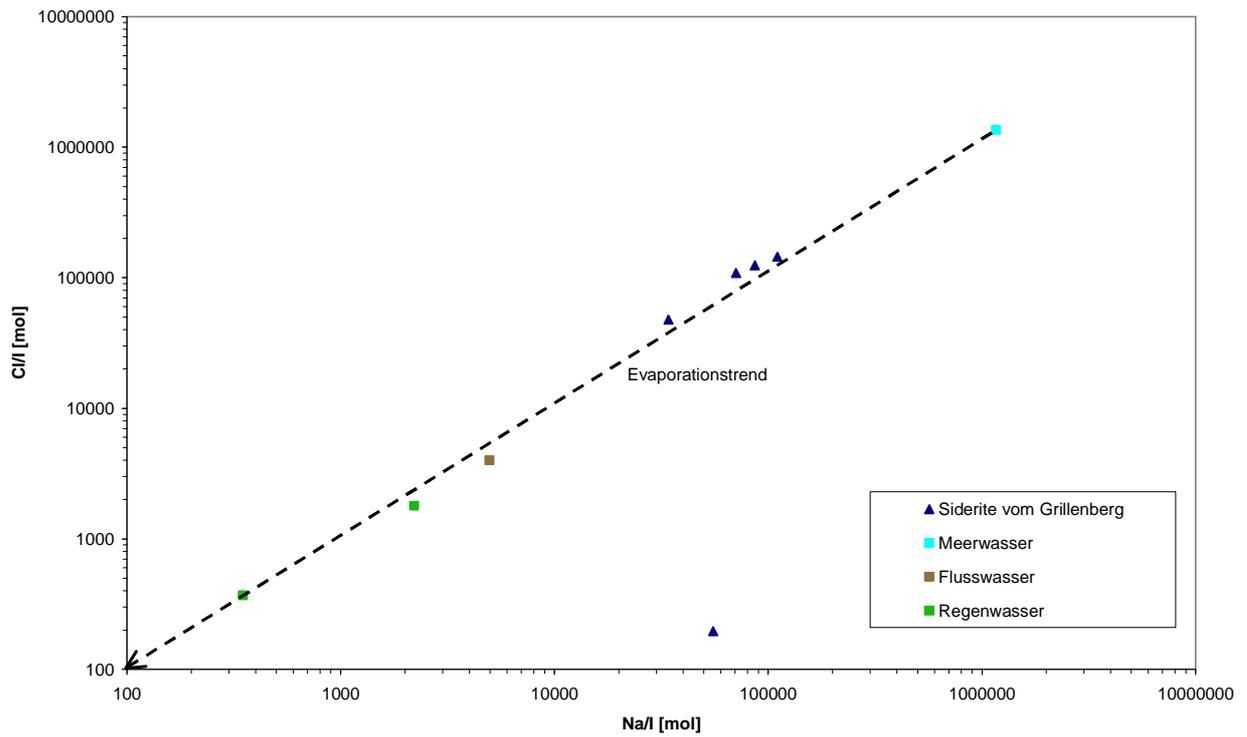


Abb. 58: Na-Cl-I Diagramm für Siderite vom Grillenberg

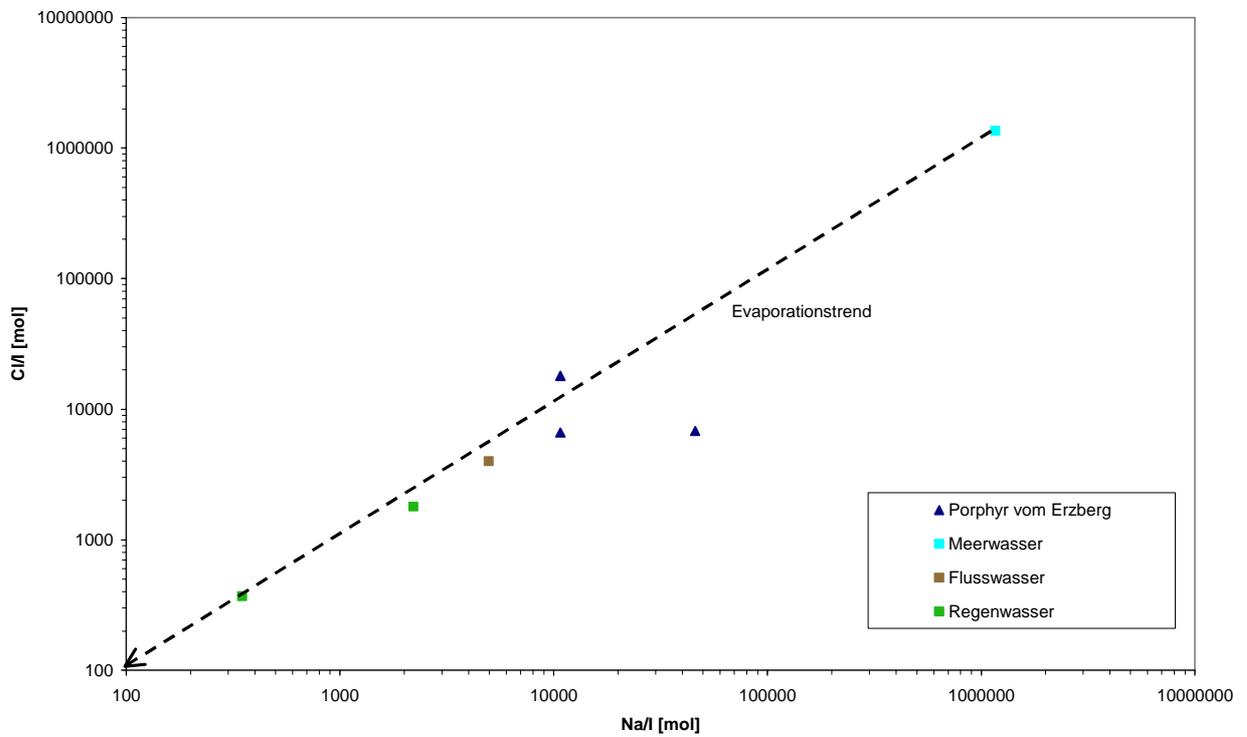


Abb. 59: Na-Cl-I Diagramm für porphyrische Proben vom Erzberg

9.1.4. F-Cl-Br Systematik

Der Fluoridgehalt im Meerwasser beträgt etwa 1,3 ppm und ist höher als der Jodatgehalt. Beginnt das Meerwasser einzudampfen, so kommen die Werte entlang dem Salzausfällungstrend zu liegen. Wird Fluor dem System zugeführt, so entwickeln sich die Werte entlang dem „F addition trend“. Beide Trends haben ihren Ursprung in der Meerwasserzusammensetzung. Verlust von Cl, durch Halitausfällung, oder Addition von Br würden zu einer Verringerung des Cl/Br-Verhältnisses führen. Bei Addition von F kommen die Werte parallel und über dem „F addition trend“ zum Liegen. Im umgekehrten Fall, Zufuhr von Cl und Abfuhr von Br, plotten die Werte unterhalb und parallel dieses Trends (NESBITT ET AL. 1998).

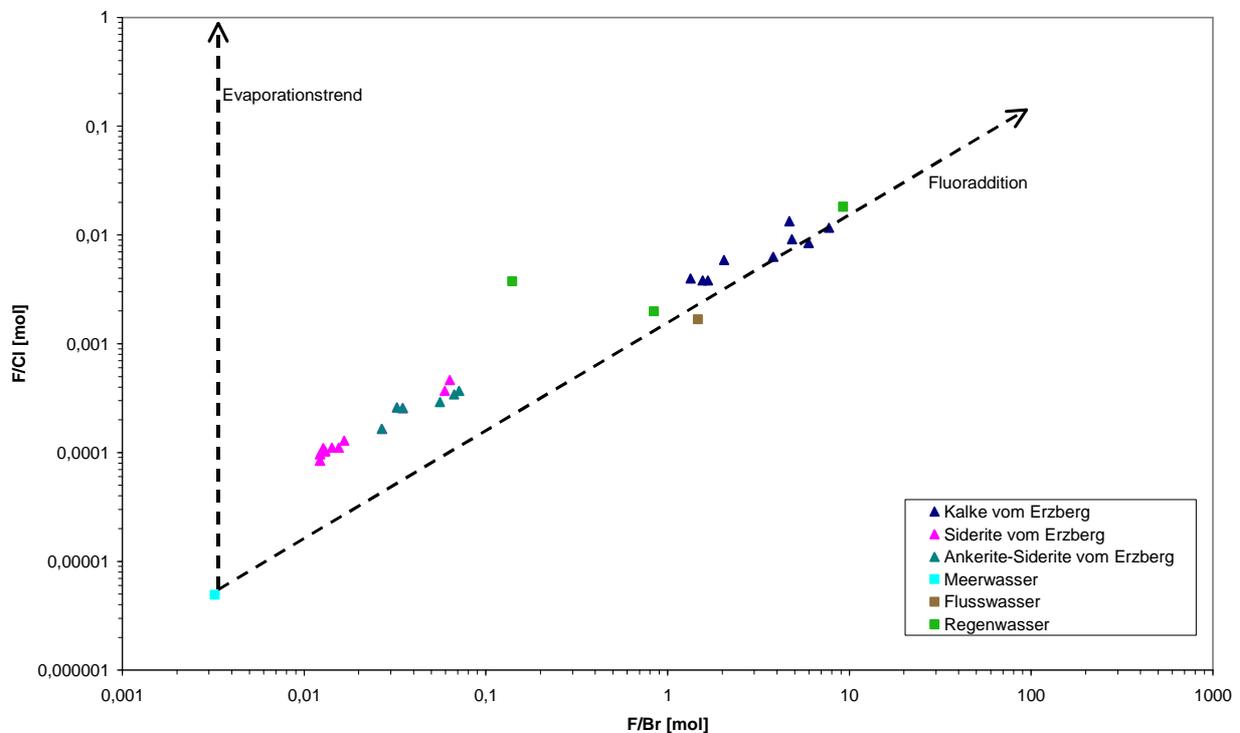


Abb. 60: F-Cl-Br Diagramm für Kalke, Siderite und Ankerite-Siderite vom Erzberg

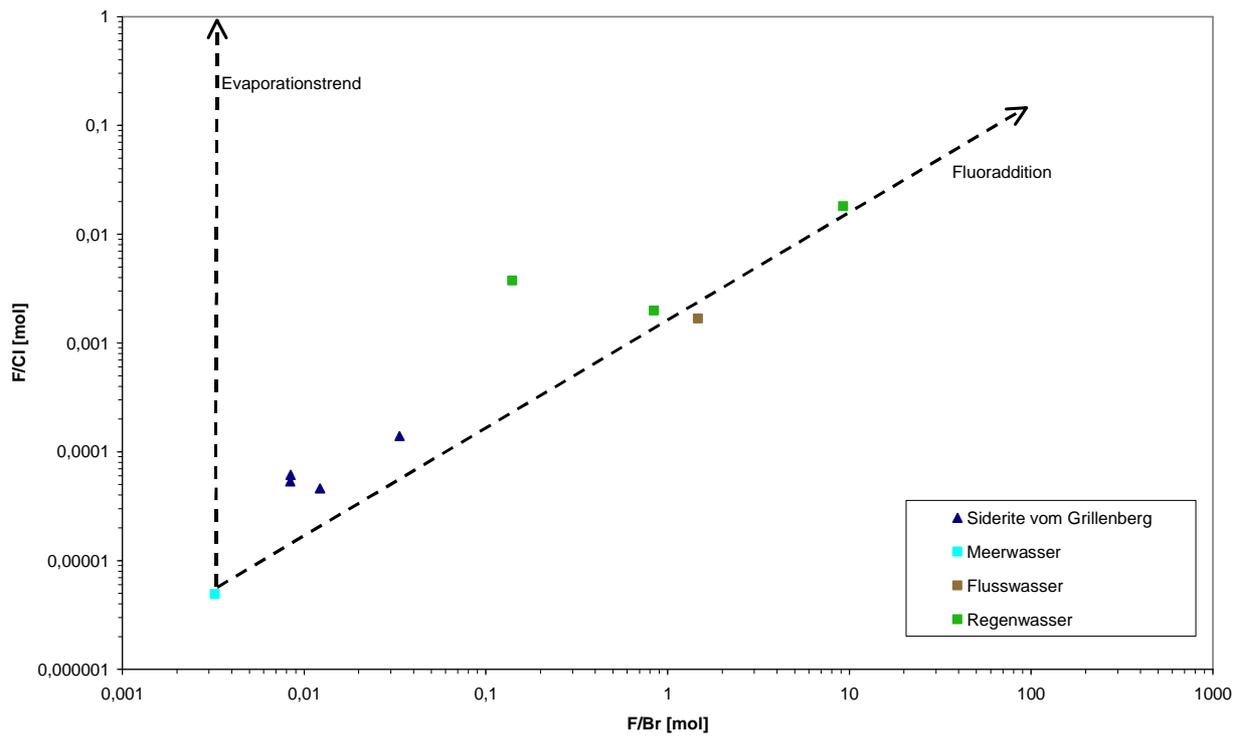


Abb. 61: F-Cl-Br Diagramm für Siderite vom Grillenberg

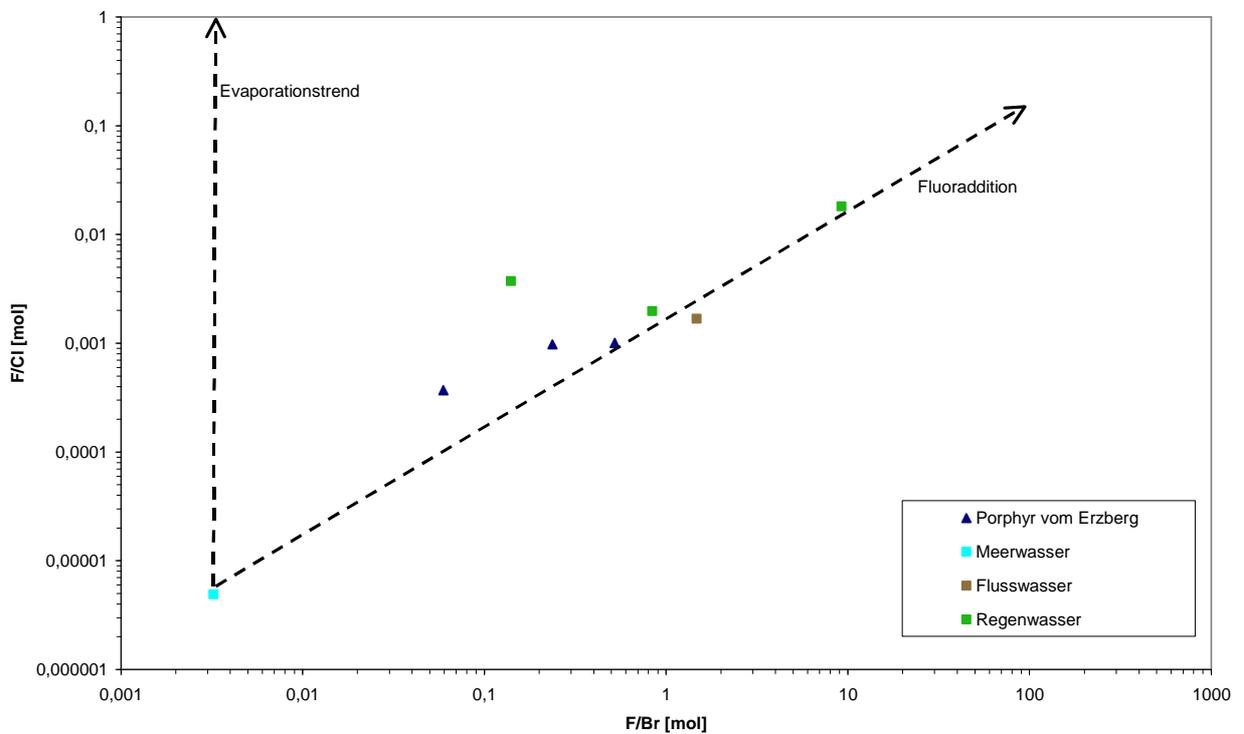


Abb. 62: F-Cl-Br Diagramm für porphyrische Proben vom Erzberg

9.1.5. K-Na-SO₄-Cl und K-Na-Br-Cl Systematik

HURAI ET AL. (2008) wenden diese Systematiken für Siderite an. Die Siderite zeigen eine Anreicherung an Brom, die für permo-triadische Becken vorhandene Anhydrit-Sättigung übersteigt.

Die Daten zeigen eine Abreicherung an SO₄-Ionen im Vergleich zum Meerwasserevaporationstrend. Das gegenläufige Br – SO₄ Verhalten weist auf sekundäre Bromanreicherung hin, die entweder zeitgleich mit der Reduktion von Sulfat zu Sulfid stattfand, oder von dieser gefolgt wurde.

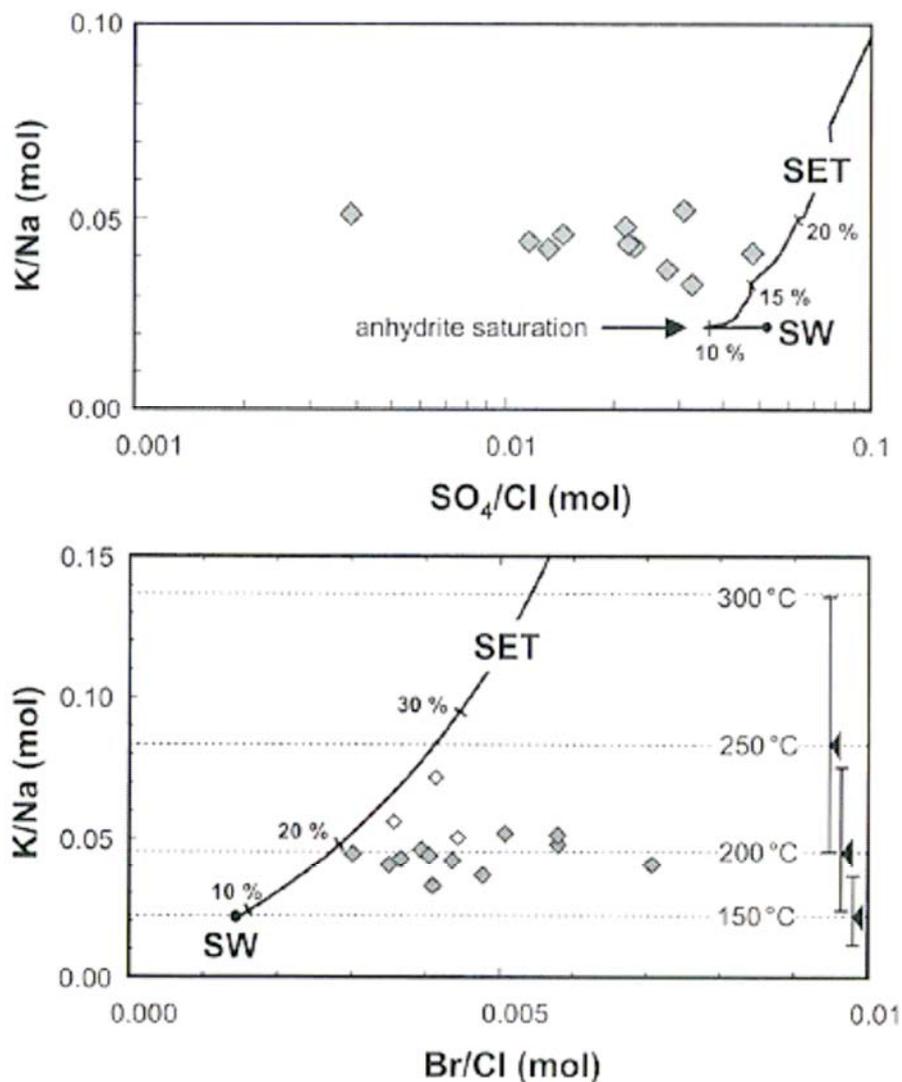


Abb. 63: Variationen von K/Na, Br/Cl und SO₄/Cl Verhältnissen von crush-leach-Analysen von Sideriten und Bariten des Droždiak Ganges. Zum Vergleich ist der Meerwasserevaporationstrend (SET) mit dem Prozentsatz der Evaporation angegeben (MCCAFFREY ET AL. 1987). Die vertikalen Balken im unteren Diagramm entsprechen dem Fehler (1 σ) des K/Na Geothermometers (VERMA & SANTOYO 1997) bei Temperaturen, die durch einen Pfeil dargestellt werden.

Für die Proben von Erzberg und Grillenberg werden dieselben Werte und Prozentsätze für den Evaporationstrend angenommen.

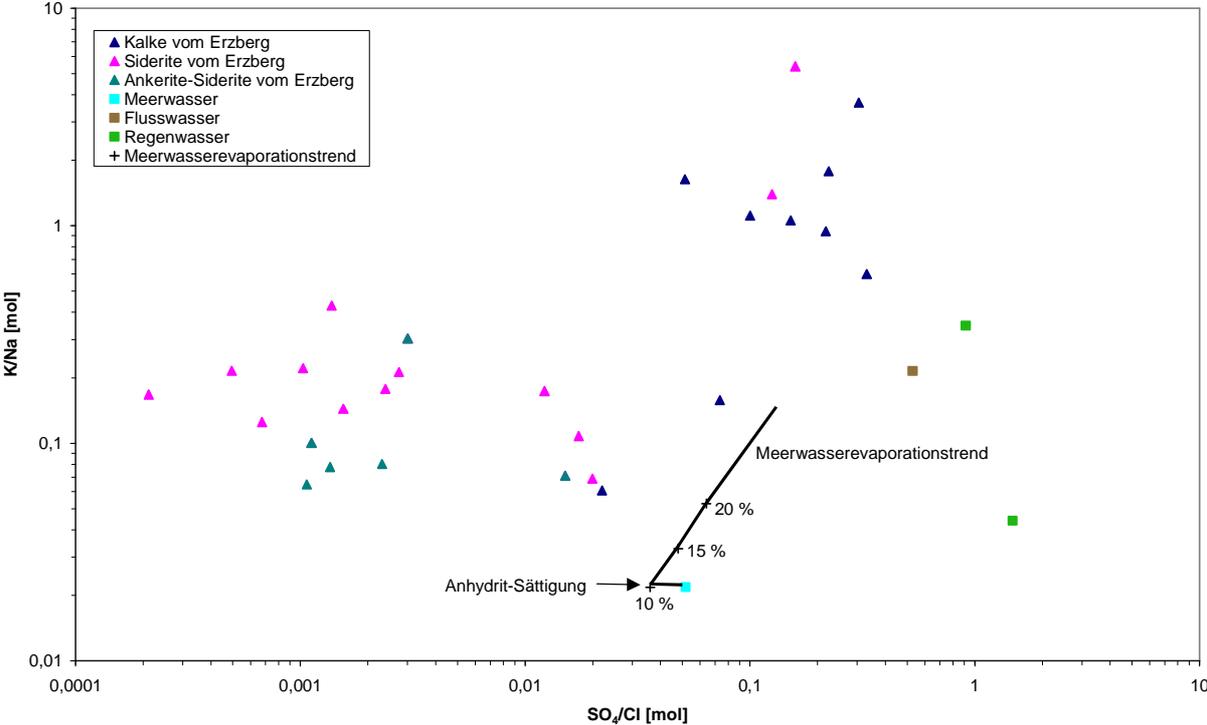


Abb. 64: K-Na-SO₄-Cl Diagramm für Kalke, Siderite und Ankerite-Siderite vom Erzberg

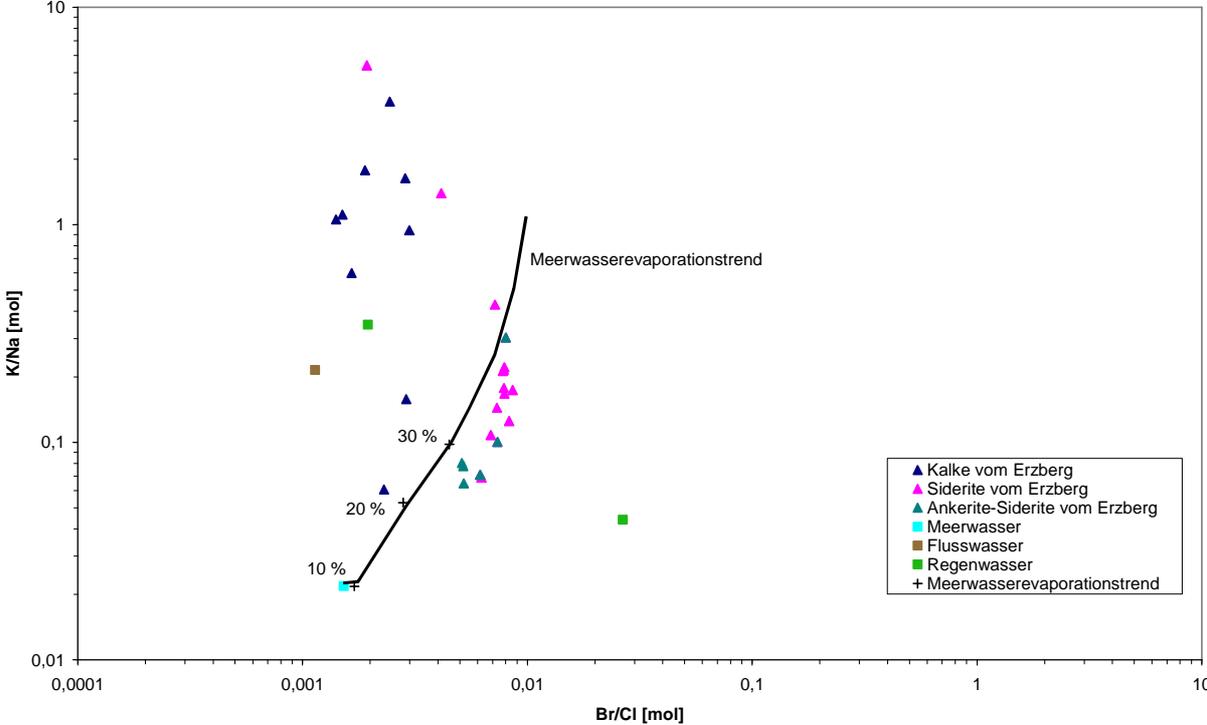


Abb. 65: K-Na-Br-Cl Diagramm für Kalke, Siderite und Ankerite-Siderite vom Erzberg

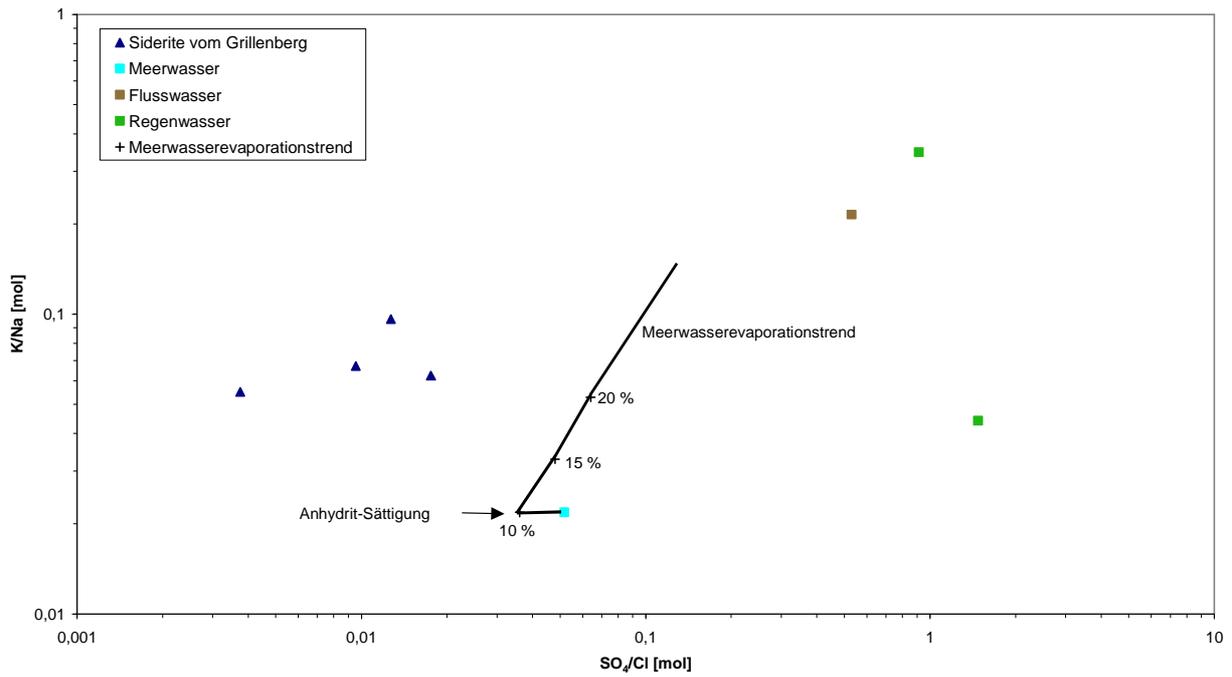


Abb. 66: K-Na-SO₄-Cl Diagramm für Siderite vom Grillenberg

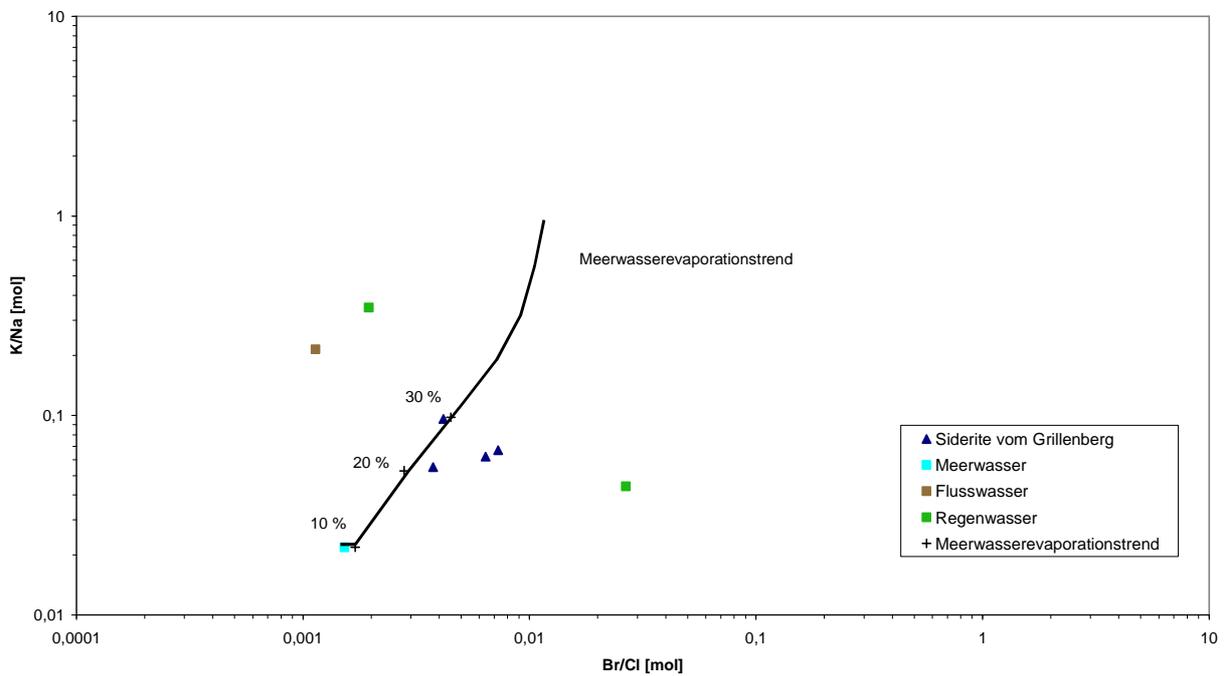


Abb. 67: K-Na-Br-Cl Diagramm für Siderite vom Grillenberg

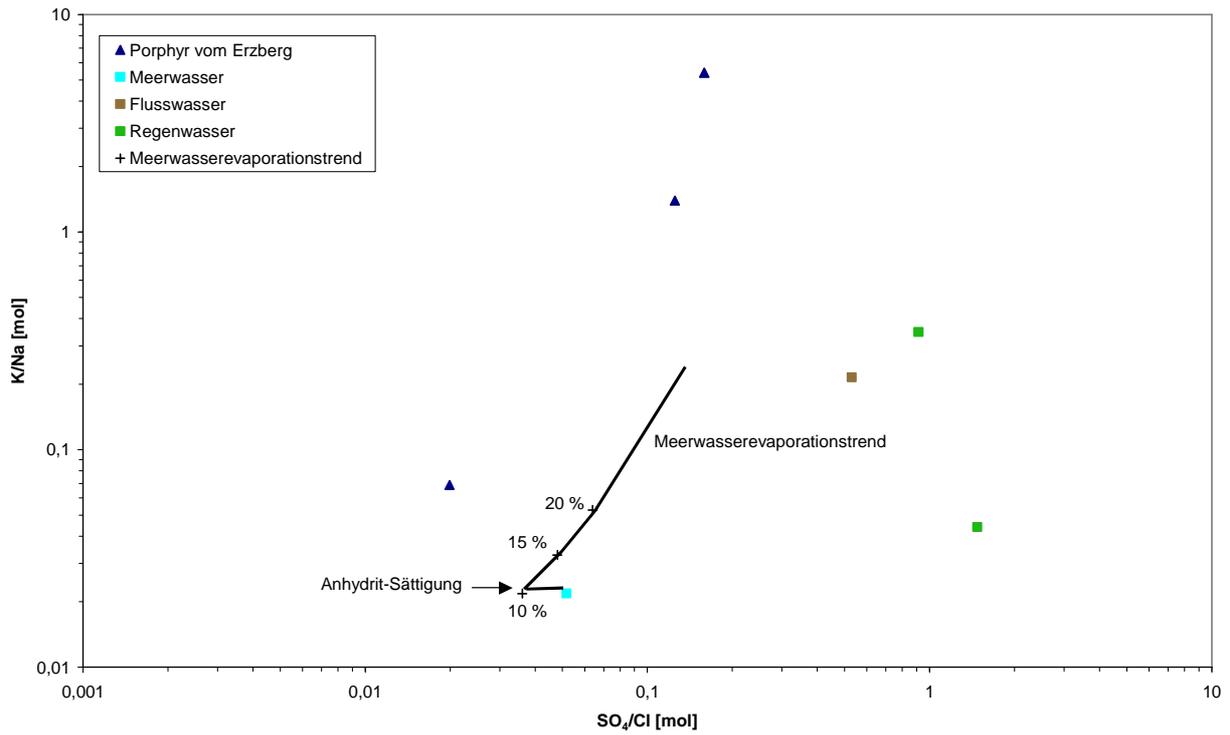


Abb. 68: K-Na-SO₄-Cl Diagramm für porphyrische Proben vom Erzberg

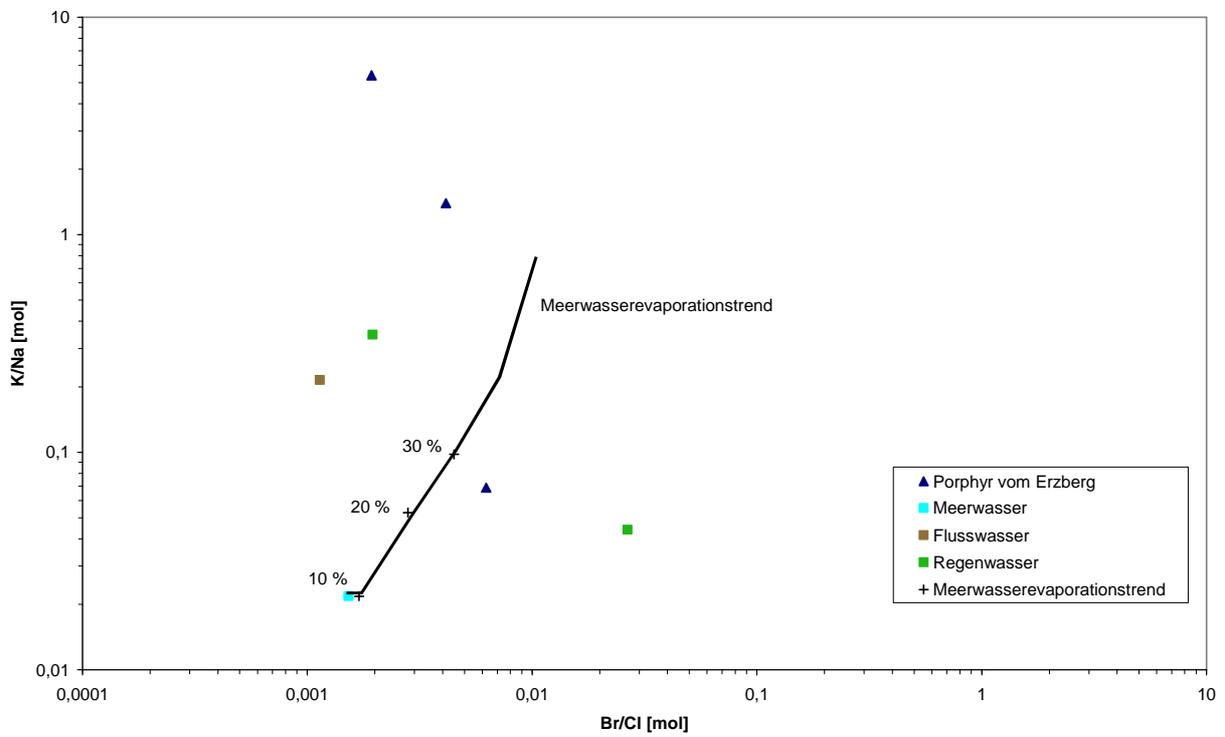


Abb. 69: K-Na-Br-Cl Diagramm für porphyrische Proben vom Erzberg

9.1.6. Bewertung der Fluide

Die Darstellung im Na-Cl-Br Diagramm zeigt, dass alle untersuchten Proben entlang des Salzausfällungstrend zu liegen kommen. Dadurch kann ausgeschlossen werden, dass die hohe Salinität und spezielle chemische Zusammensetzung der Fluide durch Auflösung einer evaporitischen Sequenz in der Kruste zustande gekommen sind.

Das I-Cl-Br Diagramm zeigt, dass die Werte einem sogenannten „I addition trend“ folgen. Dieses Ergebnis kann in Zusammenhang mit einem Evaporationszyklus gedeutet werden, da Halitbildung zu Abfuhr von Cl aus dem System führt und somit das Verhältnis von I/Cl erhöht. Im Diagramm können zwei Homogenitätsbereiche unterschieden werden, die vermutlich zwei Generationen von Sideriten repräsentieren.

Die Na-Cl-I Systematik zeigt wohl am deutlichsten, dass die Siderite zwischen der Meerwasserzusammensetzung und der Zusammensetzung mariner Karbonate zu liegen kommen. Dies ist durch die Interaktion von eisenhaltigen hydrothermalen Lösungen mit den Karbonaten zu erklären ist.

Werden die Werte von F-Cl-Br geplottet, so lässt sich ein Evaporationstrend erkennen. Zusätzlich zur Abfuhr von Cl bei Halitbildung, bzw. zur Zufuhr von Br, ergibt sich aus den Daten eine Zugabe von Fluor.

Für die K-Na-SO₄-Cl und K-Na-Br-Cl Systematik zeigen die Proben von Sideriten und Ankeriten vom Steirischen Erzberg und vom Grillenberg ein Ergebnis, das jenem der Siderite und Barite des slowakischen Droždiak Ganges ähnelt.

Die Sulfat-Ionen sind im Vergleich zum Meerwasserevaporationstrend abgereichert. Brom ist angereichert und übersteigt den Wert für Anhydrit-Sättigung bei weitem.

9.1.7. Na/K Geothermometrie

Konzentrationen von gelösten Stoffen in geothermalen Systemen sind eine Funktion der Temperatur des Aquifers und der umgewandelten Mineralvergesellschaftung (WHITE 1965, ELLIS 1970, TRUESDELL 1976).

Theoretisch kann jeder Bestandteil, der temperaturabhängig ist, als Geothermometer verwendet werden.

Im Allgemeinen werden Si Geothermometer (FOURNIER & ROWE 1966, FOURNIER 1973), das Na-K-Ca Geothermometer (FOURNIER & TRUESDELL 1973), Na-K Geothermometer (WHITE 1965, ELLIS 1970, TRUESDELL 1976, FOURNIER 1979) und das Mg-korrigierte Na-K-Ca Geothermometer (FOURNIER & POTTER 1979) angewandt.

Das Na-K Geothermometer liefert vor allem für geothermale Systeme mit Temperaturen über 150 °C gute Werte.

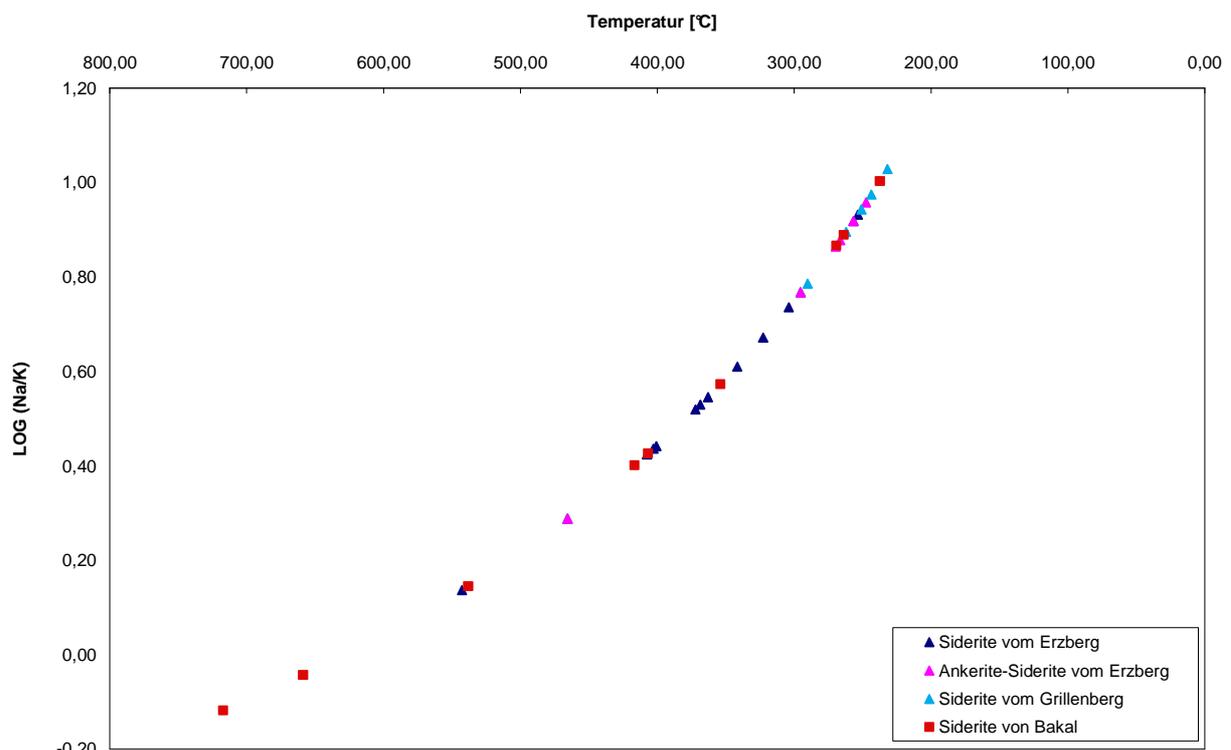


Abb. 70: Na/K Verhältnis als eine Funktion der Temperatur

Die aus den Fluiden ermittelten Temperaturdaten fallen in den Bereich geothermaler Fluide.

Die Siderite vom Grillenberg weisen im allgemeinen niedrigere Temperaturen als die Siderite vom Erzberg auf.

Die Daten liegen annähernd auf einer Geraden, was ein Hinweis darauf ist, dass sie nicht aus einem niedrig-temperierten Milieu stammen. Bei niedrig-temperierten Wässern ist eine stärker streuende Temperaturverteilung typisch.

Die für die Siderite und Barite des Droždiak Ganges ermittelten Temperaturen bewegen sich zwischen 150°C und 250°C.

Die Siderit und Ankerit Proben vom Erzberg und vom Grillenberg liegen zwischen 230°C und 550°C.

Die Proben fallen mit Werten von Sideriten aus Bakal zusammen. Wobei diese Proben teilweise noch höhere Temperaturen anzeigen. Die Daten der Siderite von Bakal stammen von PROCHASKA (2008, unveröffentlichte Arbeit).

9.2. SEE-Verteilung

Ebenso wie beim Magnesit wird beim Siderit die SEE-Analytik zur Lösung für genetische Probleme herangezogen. Zur Zeit liegen erst wenige Daten vor. Siderit von Hüttenberg ist durch eine deutlich positive Eu-Anomalie ausgezeichnet, die mit der des Magnesits von Radenthein vergleichbar ist (SCHROLL 1997). Dies wird als Beweis für die Herkunft des Eisens aus metamorphen Prozessen angesehen (BAU & MÖLLER 1992).

Wie explorative Daten zeigen, sind in hydrothermal gebildeten Sideriten häufig positive Eu-Anomalien vorhanden, wie im Siderit vom Schendleck, Radmer oder Wagrein (SCHROLL 1997). Fluide der „black smoker“ oder Siderite der archaischen Eisenformation haben positive Eu-Anomalien (BAU & MÖLLER 1991). Dies lässt sich durch die reduzierenden Bildungsbedingungen erklären.

Laut SPINDLER (1991) lassen Siderite aus der Basisbrekzie des Erzberges und Ankerite eine positive Eu-Anomalie erkennen.

Positive Eu-Anomalien wurden auch bei Sideriten aus dem Zwischenschiefer („Schiefererze“) gefunden. Der SEE-Bestand des karbonatischen Nebengesteins entspricht dem mariner Karbonatsedimente (SCHROLL 1997).

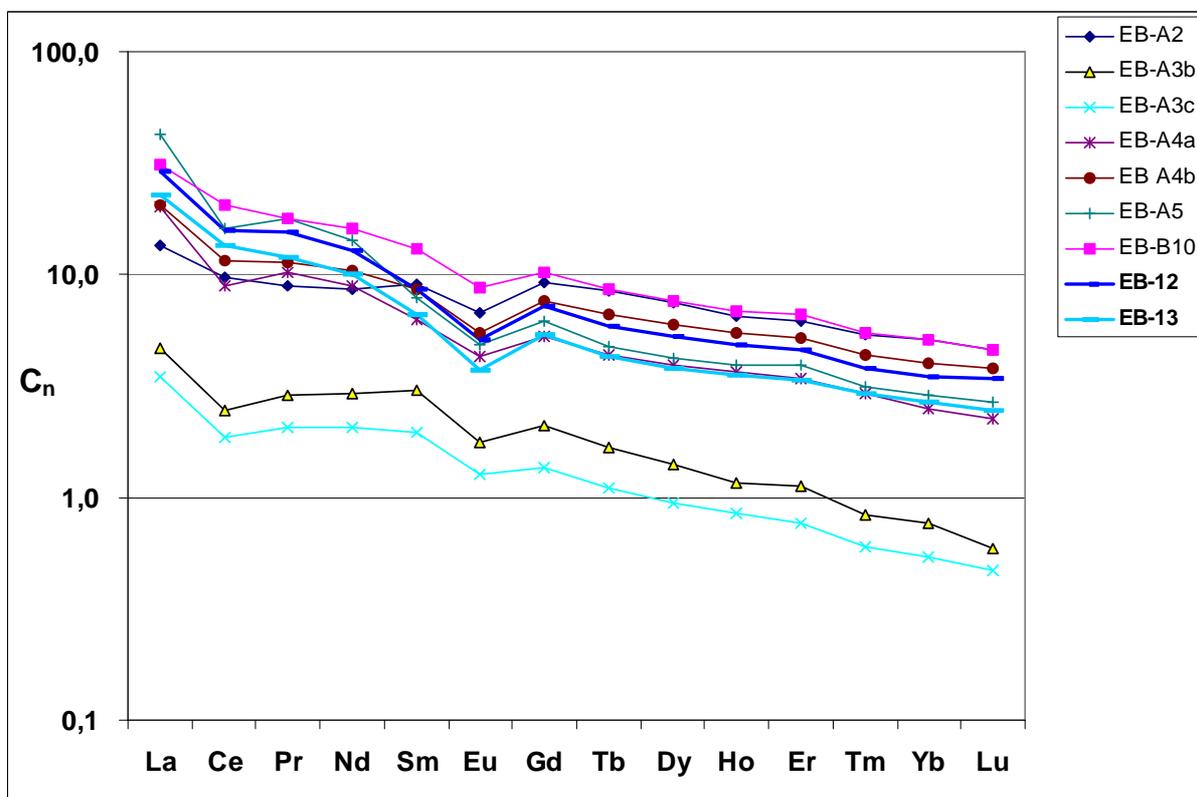


Abb. 71: Chondrit-normierte SEE-Spektren, Kalke vom Erzberg

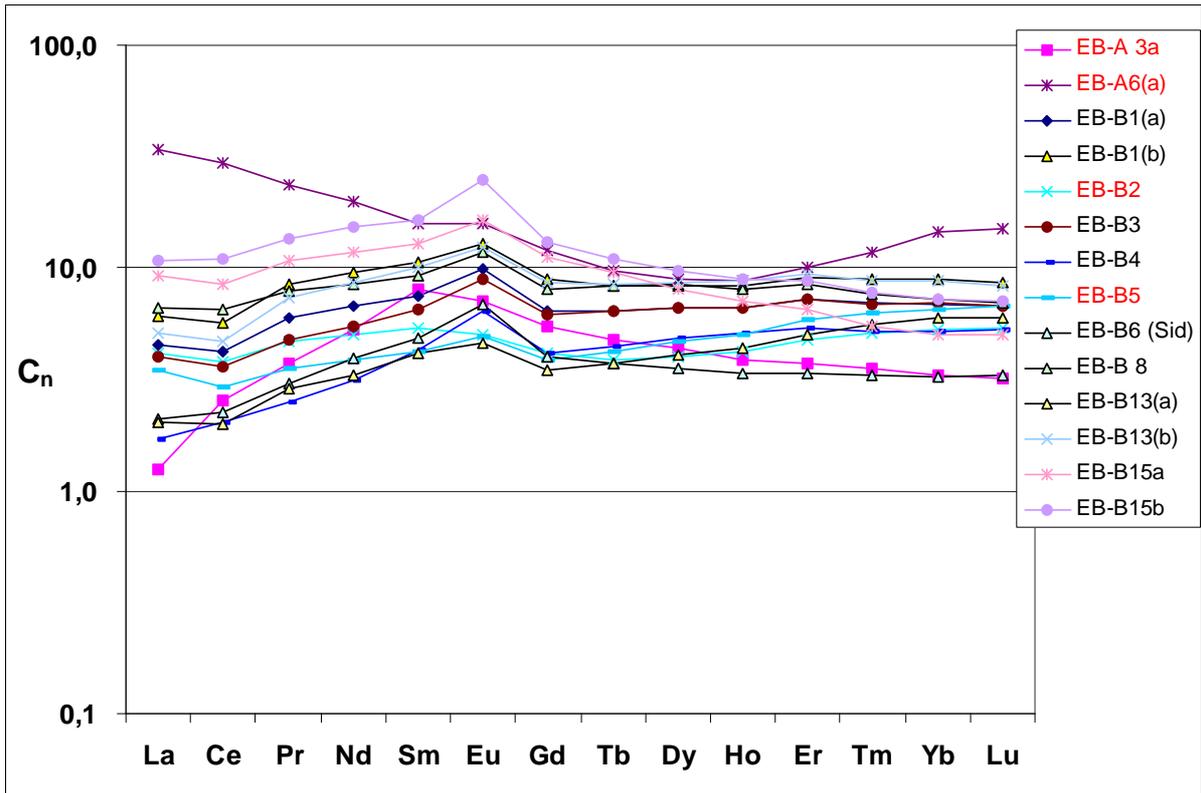


Abb. 72: Chondrit-normierte SEE-Spektren, Siderite vom Erzberg

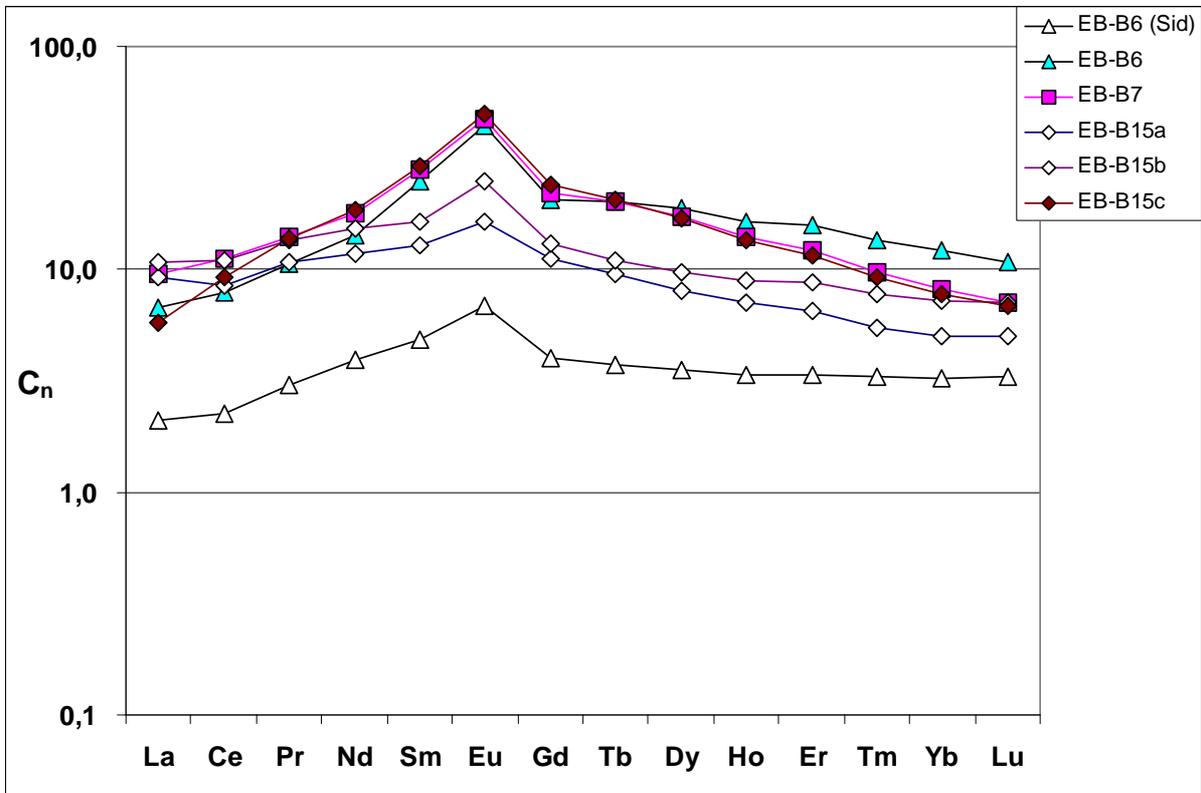


Abb. 73: Chondrit-normierte SEE-Spektren, Ankerite-Siderite vom Erzberg

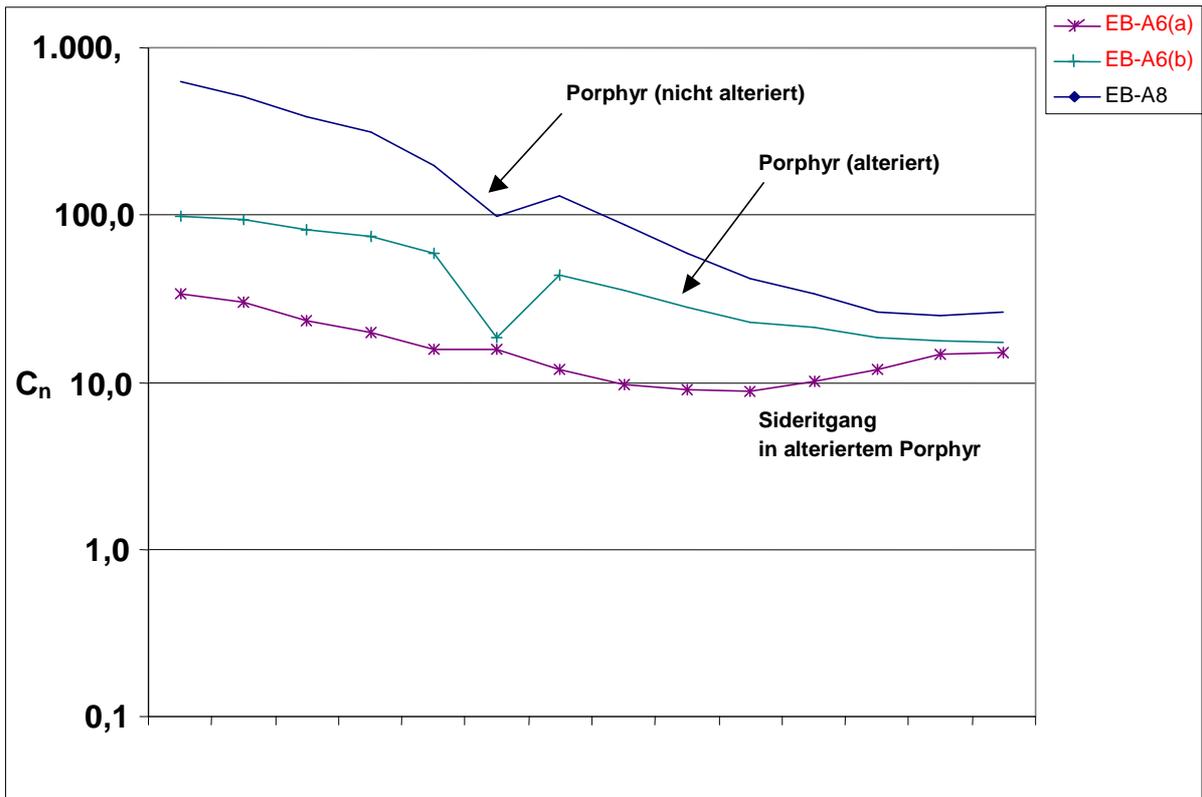


Abb. 74: Chondrit-normierte SEE-Spektren, Porphyry vom Erzberg

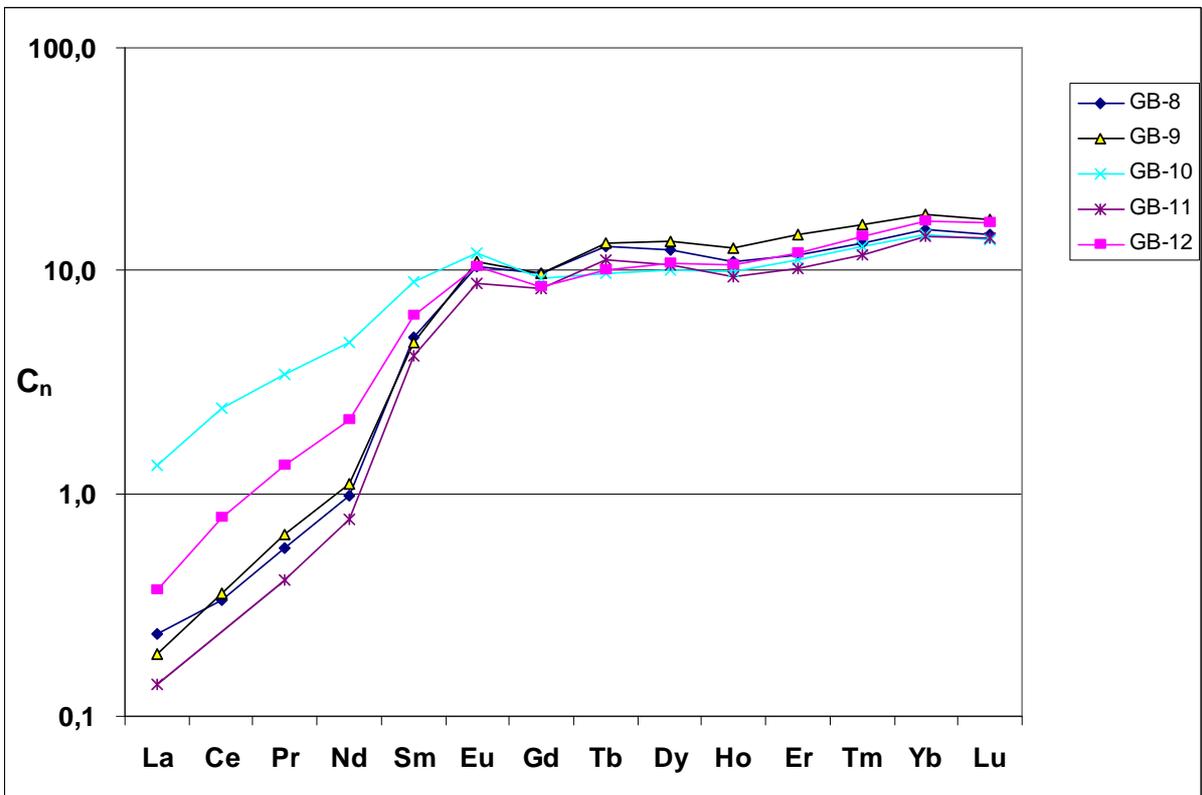


Abb. 75: Chondrit-normierte SEE-Spektren, Siderite vom Grillenberg

10. SCHLUSSFOLGERUNGEN

Obwohl vor allem von SCHULZ und BERAN eine synsedimentäre Lagerstättengenese der Vererzungen der östlichen Grauwackenzone immer wieder aufgegriffen und diskutiert wird, konnte dafür im Rahmen dieser Arbeit kein Hinweis gefunden werden.

Anhand der Analysen der Flüssigkeitseinschlüsse können folgende Rückschlüsse gezogen werden.

Die untersuchten Proben kommen entlang des Salzausfällungstrend zu liegen. Dadurch kann ausgeschlossen werden, dass die hohe Salinität und spezielle chemische Zusammensetzung der Fluide durch Auflösung einer evaporitischen Sequenz in der Kruste zustande gekommen sind.

Frühere Untersuchungen deuten ebenfalls darauf hin, dass diese aus eingedampften Meerwasser oder Ölfeldwässern stammen.

Die Werte folgen einem sogenannten „I addition trend“. Dieses Ergebnis kann in Zusammenhang mit einem Evaporationszyklus gedeutet werden, da Halitbildung zu Abfuhr von Cl aus dem System führt und somit das Verhältnis von I/Cl erhöht.

Die Siderite kommen im Na-Cl-I Diagramm zwischen der Meerwasserzusammensetzung und der Zusammensetzung mariner Karbonate zu liegen. Dies ist durch die Interaktion von eisenhaltigen hydrothermalen Lösungen mit den Karbonaten zu erklären ist.

Werden die Werte von F-Cl-Br geplottet, so lässt sich ein Evaporationstrend erkennen. Zusätzlich zur Abfuhr von Cl bei Halitbildung, bzw. zur Zufuhr von Br, ergibt sich aus den Daten eine Zugabe von Fluor.

Für die K-Na-SO₄-Cl und K-Na-Br-Cl Systematik zeigen die Proben von Sideriten und Ankeriten vom Steirischen Erzberg und vom Grillenberg ein Ergebnis, das jenem der Siderite und Barite des slowakischen Droždiak Ganges ähnelt.

Die Sulfat-Ionen sind im Vergleich zum Meerwasserevaporationstrend abgereichert. Brom ist angereichert und übersteigt den Wert für Anhydrit-Sättigung bei weitem.

Aufgrund der Ähnlichkeit der Probensätze von Erzberg und Grillenberg und des Droždiak Ganges ist es nahe liegend von einer ähnlichen Entstehung auszugehen.

ŽAK ET AL. (1991), GRECULA ET AL. (1995) und RADVANEK ET AL. (2004) gehen von einer metamorphen-hydrothermalen Bildung für den Droždiak Gang aus.

Berücksichtigt man die Na/K Geothermometrie so lassen die Daten darauf schließen, dass die Bildung der Siderite und Ankerite vom Erzberg und vom Grillenberg unter höheren Temperaturen ablief.

Zusammenfassend handelt es sich bei den Flüssigkeitseinschlüssen um hochsalinare Fluide. Für die Herkunft des Fe sind hydrothermale Lösungen wahrscheinlich.

Neben der Untersuchung der Flüssigkeitseinschlüssen wurden ebenso SEE-Analysen und das Mikroskopieren von Dünnschliffen und Anschliffen herangezogen.

Aus dem petrographischen Befund lässt sich eine authigene, hydrothermale Bildung aus dem Vorhandensein idiomorpher Quarze ableiten. Das Milieu war reduzierend.

Ein wichtiges Kriterium zur Unterscheidung von unterschiedlichen Bildungsbedingungen ist die Bestimmung der Eu-Anomalie aus den SEE-Analysen. Das Auftreten von negativen Eu Anomalien bei sämtlichen Proben lässt auf eine sedimentäre Herkunft schließen.

Die Verteilung der Siderite vom Erzberg (Abb. 72) ist typisch für normale, tieftemperaturierte Lösung, d. h. im sedimentären Milieu.

Die dachartige Verteilungskurve der Siderite und Ankerite vom Erzberg (Abb. 73) könnte auf zwei Prozesse zurückzuführen sein. Die SSEE werden wegen ihrer geringen Löslichkeit von der Remobilisation in Mineralphasen gebunden und auch die LSEE gehen durch Ionenaustausch während der Fluid-Gestein-Reaktion verloren. Sie sind indikativ für die Migration von Fluiden.

Bei der Probe vom Porphyry (Abb. 74) ist wieder Remobilisat-Trend erkennbar.

Die Siderite vom Grillenberg (Abb. 75) entsprechen am ehesten reich an komplexbildenden Fluiden. Abb. 75 veranschaulicht die Tatsache, dass Karbonate vor allem mittlere und schwere SEE einbauen, wodurch eine Anreicherung an SSEE erfolgt.

Abschließend lässt sich sagen, dass keine eindeutigen Hinweise auf sedimentäre oder hydrothermal/epigenetische Bildung gefunden werden konnten. Abgesehen von den SEE-Analysen häufen sich jedoch die Anzeichen für eine hydrothermale Bildung.

Für eindeutigere Ergebnisse sind für die Zukunft Isotopenuntersuchungen und Sm/Nd-Altersdatierung geplant.

11. LITERATURVERZEICHNIS

ABBOTT, M. M. & VAN NESS, H. C. (1989). Thermodynamics.- Schaum's Outline Series, Ed., McGraw-Hill Publishing Company, New York

ALMOND, D. C. (1984). The concepts of "Pan-African episode" and "Mozambique Belt" in relation to the geology of E and NE Africa.- Bull. Fac. Earth Sci. Abdulaziz Univ., 6, 71-87

BAU, M. & MÖLLER, P. (1991). REE systematics as source of information on minerogenesis.- In: PAGEL, M. & LEROY, J.L. (eds.): Source, Transport and Deposition of metals, 17-20, Balkema, Rotterdam – Brookfield

BAU, M. & MÖLLER, P. (1992). Rare earth element fractionation in metamorphogenic calcite, magnesite and siderite.- Mineralogy and Petrology, 45, 231-246, Wien

BAUMGARTNER, W. (1976a). Zur Genese der Erzlagerstätten der östlichen Grauwackenzone und der Kalkalpenbasis etc.- Berg- und hüttenmänn. Mh, 121, 51-54, 4 Abb., Wien

BECK, R. (1901). Lehre von den Erzlagerstätten.- Berlin: Borntraeger

BELOCKY, R. (1992). Regional vergleichende Untersuchungen lagerstätten-bildender Fluide in den Ostalpen als Hinweis auf eine mögliche metamorphe Ableitung.- Braunschweiger geol.-paläontol. Diss., 103 S., Braunschweig

BERAN, A. (1979). Die Stellung der Ankeritgesteine im Rahmen der Genese von Sideritlagerstätten der östlichen Grauwackenzone.- Tschermaks Min. Petr. Mitt.

BERAN, A. & THALMANN, F. (1978). Der Bergbau Radmer-Buchegg – ein Beitrag zur Genese alpiner Sideritlagerstätten.- TMPM, 25, 287-303, Wien

BILLINGS, G. K. & RAGLAND, P. C. (1968). Geochemistry and mineralogy of the recent reef and lagoonal sediments south of Belize (British Honduras).- Chem. Geol. 3, 135-153

BÖHLKE, J. K. & IRWIN, J. J. (1992). Laser microprobe analyses of Cl, Br, J and K in fluid inclusions: Implications for sources of salinity in some ancient hydrothermal fluids.- Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 56, 203-225

- BOTTRELL, S., YARDLEY, B. & BUCKLEY, F. (1988). A modified crush-leach method for the analyses of fluid inclusion electrolyte.- Bull. Min., 111, 279-290, Paris
- BRAND, U & VEIZER, J. (1980). Chemical Diagenesis of a Multicomponent Carbonate System – 1: Trace Elements.- J. Sed. Petrol. 50, 1219-1236
- BROOKINS, D. G. (1988). Eh-pH-diagrams for Geochemistry.- Springer Verlag, Berlin – Heidelberg – New York
- BUSENBERG, E. & PLUMMER, L. N. (1985). Kinetic and thermodynamic factors controlling the distribution of SO_4^{2-} and Na^+ in calcites and selected aragonites.- Geochim. Cosmochim. Acta, 49, 713-725
- BUSENBERG, E. & PLUMMER, L. N. (1989). Thermodynamics of magnesian calcite solid-solutions at 25°C and 1 atm total pressure.- Geochim. Cosmochim. Acta, 53, 1189-1208
- CLAR, E. (1953b). Über die Herkunft der ostalpinen Vererzung.- Geol. Rdsch., 42, 107-127, Stuttgart
- DOLEZEL, P. & SCHROLL, E. (1979). Beitrag zur Geochemie der Siderite in den Ostalpen.- Proceedings 3rd ISMIDA, Verh. Geol. B.-A., 293-299, Wien
- EBNER, F. (1997). Die geologischen Einheiten Österreichs und ihre Rohstoffe.- In: Handbuch der Lagerstätten, der Erze, Industriemineralien und Energierohstoffe Österreichs.- Arch. f. Lagerst.forsch. Geol. B.-A., 19, 49-230, Wien
- EBNER, F. & PROCHASKA, W. (1989). Geochemical characterization of Carboniferous sedimentary rocks within the Rannach-Group of the Paleozoic of Graz (Eastern Alps, Austria).- Geol. Soc. Greece, Spec. Publ., 1, 23-33, Athens
- EBNER, F., FENNINGER, A., GOLLNER, H. ET AL. (1989). Stratigraphic Correlation Forms of Paleozoic Units in Austria.- Rend. Soc. Geol. It., 12, 213-239, Roma
- ELLIS, A. J. (1970). Quantitative interpretation of chemical characteristics of geothermal systems.- Geothermics, 2, 516-528

FEIN, J. B., HEMLEY, J. J., D'ANGELO, W. M. ET AL. (1992). Experimental study of iron-chloride complexing in hydrothermal fluids.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 3179-3190

FLÜGEL, H. (1963). Das Paläozoikum in Österreich.- *Mitt. Geol. Ges. Wien*, 56, H. 2, Wien

FLÜGEL, H. (1970). Fortschritte in der Stratigraphie des ostalpinen Paläozoikums (1964-1969).- *Zbl. Geol. Paläont.*, I/1970, 661-687, Stuttgart

FLÜGEL, H. (1976). Fortschritte in der Stratigraphie des alpinen Paläozoikums (1970 bis 1975).- *Zbl. Geol. Paläont.*, I, 1995, 665-684, Stuttgart

FOURNIER, R. O. (1973). Silica in thermal water : Laboratory and field investigations.- In: *Proceedings of the International Symposium on Hydrogeochemistry and Biogeochemistry, Japan, 1970: Vol. 1, Washington, DC, The Clark Company, 122-139*

FOURNIER, R. O. (1979). A revised equation for the Na/K geothermometer.- *Geothermal Resources Council Transactions*, 3, 221-224

FOURNIER, R. O. & POTTER, R. W., II. (1979). An equation correlating the solubility of quartz in water from 25° to 900°C at pressures up to 10,000 bars.- *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46, 1969-1973

FOURNIER, R. O. & ROWE, J. J. (1966). Estimation of underground temperatures from the silica content of water from hot springs and wet-steam wells.- *American Journal of Science*, 264, 685-697

FOURNIER, R. O. & TRUESDELL, A. H. (1973). An empirical Na-K-Ca chemical geothermometer for natural waters.- *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37, 1255-1275

FRISCH, W. & NEUBAUER, F. (1989). Pre-Alpine terranes and tectonic zoning in the Eastern Alps.-*Geol. Soc. Amer., Spec. Pap.*, 230, 91-100, Boulder

GRECULA, P., ABONYI, A., ABONYIOVÁ, M. ET AL. (1995). Mineral Deposits of the Slovak Ore Mountains. *Mineralia Slovaca – Monograph*, Bratislava, 834 S.

HURAI, V., PROCHASKA, W., LEXA, O., SCHULMANN, K., THOMAS, R. & IVAN, P. (2008). High-density nitrogen inclusions in barite from a giant siderite vein : implications for Alpine

evolution of the Variscan basement of Western Carpathians, Slovakia.- *J. metamorphic Geol.*, 26, 487-498

JAMES, H. L. & TRENDALL, A. F. (1992). Banded iron formation : distribution in time and paleoenvironmental significance.- In: HOLLAND, H. D. & SCHIDLOWSKI, M. (EDS.): *Mineral Deposits and the Evolution of the Biosphere*.- Dahlem Konferenzen, Berlin

KESLER, S. E., MARTINI, A. M., APPOLD, M.S., WALTER, L. M., HUSTON, T. J. & FURMAN, F. C. (1996). Na-Cl-Br systematics of fluid inclusions from Mississippi valley-type deposits, Appalachian basin: Constraints on solute origin and migration paths.- *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 225-233

KRANZ, J. R. (1974). *Geochemische Charakteristik des erzhöflichen Oberen Wettersteinkalkes (alpine Mitteltrias) der Ostalpen*.- Diss. Arb. Berlin

LAND, L. S. & HOOPS, G. K. (1973). Sodium in Carbonate Sediments and Rocks: A possible index to the Salinity of Diagenetic Solutions.-*J. Sed. Petrol.* 43/3, 614-617

LAUBE, N., FRIMMEL, H. E. & HOERNES, S. (1995). Oxygen and Carbon isotopic study on the genesis of the Steirische Erzberg siderite deposit (Austria).- *Mineralium Deposita*, 30, 285-290, Springer, Berlin – Heidelberg – New York

LOESCHKE, J. & HEINISCH, H. (1993). Paleozoic Volcanism of the Eastern Alps and Its Paleotectonic Significance.- In: RAUMER, R. F. v & NEUBAUER, F. (eds.): *Pre-Mesozoic Geology in the Alps*, 441-455, Springer, Berlin

LOESCHKE, J., KRETSCHMAR, T., LANGER, V. & STRECK, M. (1990). Zur Geologie der Norischen Decke nordwestlich Kalwang (Eisenerzer Alpen, Steirische Grauwackenzone/Österreich).- *Jb. Geol. B.-A.*, 133, 345-363, Wien

MCCAFFREY, M. A., LAZAR, B. & HOLLAND, H.D. (1987). The evaporation path of seawater and the coprecipitation of Br⁻ and K⁺ with halite.- *J. Sed. Petrol.*, 57, 928-937

MEIXNER, H. (1970). Anschliffbeobachtungen zu verschiedenen Metasomatosen in österreichischen Lagerstätten karbonatischer Eisenerze.- *Archiv Lagerstättenforschung*, 10, 61-74

MÖLLER, P. (1991). REE fractionation in hydrothermal fluorite and calcite.- In: PAGEL, M. ET AL. (EDS.): Source, Transport and Deposition of Metals, 91-94, Balkema, Rotterdam

NESBITT, B. E. & PROCHASKA, W. (1998). Solute chemistry of inclusion fluids from sparry dolomites and magnesites in Middle Cambrian carbonate rocks of the southern Canadian Rocky Mountains.- Can. J. Earth Sci., 35, 546-555

NEUBAUER, F., HANDLER, R., HERMANN, S. & PAULUS, G. (1994). Revised lithostratigraphy and structure of the eastern Greywacke Zone (Eastern Alps).- Mitt. Österr. Geol. Ges., 86, 61-74, Wien

NEUBAUER, F., EBNER, F., FRISCH, W. & SASSI, F. P. (1996). Terranes and tectonostratigraphic units in the Alps.- Ann. Geol. Pays Helleniques, 37, Athens

NEUMEIER, G. (1999). Genese der Sideritvererzungen der östlichen Grauwackenzone.- Diplomarbeit, 85 S., Leoben

OGORELEC, B. & ROTHE, P. (1979). Diagenetische Entwicklung und faziesabhängige Na-Verteilung in Karbonatgesteinen Sloweniens.- Geol. Rdsch., 68, 965-978

PAULUS, G. (1992). Die Entwicklungsgeschichte der Altkristallinschollen von Vöstenhof/Schlögelmühl sowie geochemische, geochronologische und petrogenetische Untersuchungen der Riebeckitgneise von Gloggnitz im Ostteil der Nördlichen Grauwackenzone (Ostalpin).- Diss. Univ. Graz, 150 S., Graz

PETRASCHEK, W. (1932). Die Magnesite und Siderite der Alpen.- Sitz.-Ber. Akad. Wiss., mathem.-naturwiss. Kl. Abt. 1, 141, 195-242, Wien

PETRASCHEK, W. (1947). Die alpine Metallogenese.- Jb. Geol. B.-A. Wien, 90, 129-149

PINGITORE, N. E. (1978). The behavior of Zn^{2+} and Mn^{2+} during carbonate diagenesis: Theory and applications.- J. Sed. Petrol., 48, 799-814

POHL, W. & BELOCKY, R. (1994). Alpidic metamorphic fluids and metallogenesis in the Eastern Alps.- Mitt. Österr. Geol. Ges., 86, 141-152, Wien

POHL, W. (2005). Petraschek's Lagerstättenlehre.- E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart

PROCHASKA, W. (1997). Flüssigkeitseinschlüsse (Crush-and-Leach-Methode).- In: Handbuch der Lagerstätten, der Erze, Industrieminerale und Energierohstoffe Österreichs.- Geol. B.-A., Wien

PROCHASKA, W. (1999). Die Bedeutung der chemischen Zusammensetzung von Einschlußfluiden und laugbaren Salzen für die Genese von hydrothermalen und sedimentären Karbonatgesteinen in den Ostalpen.- Mitt. Österr. Geol. Ges., 90, 175-183

RADVANEK, M., GRECULA, P. & ŽÁK, K. (2004). Siderite mineralization of the Gemericum superunit (Western Carpathians, Slovakia): review and a revised genetic model.- Ore Geology Reviews, 24, 267-298

RATSCHBACHER, L. & KLIMA, K. (1985). Übersicht über Geologie und Mineralgehalt in einem Querprofil vom Altkristallin zur Kalkalpenbasis (Obersteiermark-Österreich).- Jb. Geol. B.-A., 128, 151-172, Wien

RATSCHBACHER, L. (1984). Beitrag zur Neugliederung der Veitscher Decke (Grauwackenzone) in ihrem Westabschnitt (Obersteiermark, Österreich).- Jb. Geol. B.-A., 127, 423-453, Wien

RATSCHBACHER, L. (1987b). Stratigraphy, tectonics and paleogeography of the Veitsch nappe (Greywacke Zone, Eastern Alps, Austria): A rearrangement.- In: Flügel, H. W. et al. (eds.): Pre-Variscan Events in the Alpine-Mediterranean Mountain Belts, 407-414, Alfa Publ., Bratislava

REDLICH, K. A. (1903). Über das Alter und die Entstehung einiger Erz- und Magnesitlagerstätten der steirischen Alpen.- Jb. Geol. R.-A., 53, 286-294, Wien

REDLICH, K. A. (1916). Der Steirische Erzberg.- Mitt. geolog. ges., IX. Bd., Heft 1-2, Wien

REDLICH, K. A. (1931). Die Geologie der innerösterreichischen Eisenerzlagerstätten.- 165 S., Verlag Stahleisen m.b.H. Julius Springer, Düsseldorf – Wien – Berlin

RICHTER, D. K. & FÜCHTBAUER, H. (1978). Ferroan calcite replacement indicates former magnesian calcite skeletons.- *Sedimentology*, 25, 843-860

RÖSLER, H. J. & LANGE, H. (1972). *Geochemical Tables*.- 468 S., New York (Elsevier)

SACCHI, R. (1989). Pan African Rejuvenation.- 28th Int. Geol. Congr., Abstr., 3, 2-3, Washington

SCHLAEGEL-BLAUT, P. (1990). Der basische Magmatismus der nördlichen Grauwackenzone, oberostalpinen Paläozoikum.- *Abh. Geol. B.-A.*, 43, 1-149, Wien

SCHMIDT, K. H. & GEBEL, A. (1999). Was ist ICP-MS.- , TU-Clausthal

SCHÖNLAUB, H. P. (1979). Das Paläozoikum in Österreich.- *Abh. Geol. B.-A.*, 33, 124 S., Wien

SCHÖNLAUB, H. P. & HEINISCH, H. (1993). The Classic Fossiliferous Units of the Eastern and Southern Alps.- In: RAUMER, J. F. v & NEUBAUER, F. (eds.): *Pre-Mesozoic Geology in the Alps*, 395-422, Springer, Berlin

SCHOUPPÉ, A. v (1854). *Analytische Geochemie Bd. II Grundlagen und Anwendungen*.- 374 S., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart

SCHROLL, E. (1997). Geochemische und geochronologische Daten und Erläuterungen.- In: *Handbuch der Lagerstätten, der Erze, Industriemineralien und Energierohstoffe Österreichs*.- *Geol. B.-A.*, Wien

SCHULZ, O. (1986). Die ostalpinen Lagerstätten mineralischer Rohstoffe in der Sicht neuer Forschungsergebnisse.- *Arch. f. Lagerst.forsch. Geol. B.-A.*, 7, 257-287, Wien

SCHULZ, O. & VAVTAR, F. (1996). Zur Genese des Steirischen Erzberges.- *Mitt. Österr. Min. Ges.*, 141, 217-218, Wien

SCHULZ, O., VAVTAR, F. & DIEBER, K. (1997). Die Siderit-Erzlagerstätte Steirischer Erzberg: eine geowissenschaftliche Studie mit wirtschaftlicher und geschichtlicher Betrachtung.- *Arch. f. Lagerst.forsch. Geol. B.-A.*, 20, 65-179, Wien

SEIDL, H. & SEIDL, S.F. (1985). Sedimentations- und Metasomatoseerscheinungen am Steirischen Erzberg.- Unveröff. Geolog. Meldearbeit, Montanuniversität Leoben

SPENGLER, E. & STINI, J. (1926). Erläuterungen zur geologischen Spezialkarte Blatt Eisenerz, Wildalpe und Aflenz.- 100 S., Geol. B.-A., Wien

SPINDLER, P. (1991). Beiträge zur Mineralogie und Geochemie der Werfener Basisbreccie des Steirischen Erzberges im Hinblick auf die Genese der vererzten Anteile.- Diss. Formal- u. Naturwiss. Fak., Univ. Wien, 128 S., Wien

STUMM, W. & MORGAN, J. J. (1970). Aquatic Chemistry, Wiley, 583 S.

TOLLMANN, A. (1977). Geologie von Österreich, Bd. 1: Die Zentralalpen.- 765 S., Franz Deuticke Verlag, Wien

TRUESDELL, A. H. (1976). Geochemical techniques in exploration, summary of section III.- Proceedings of the Second United Nations Symposium on the Development and Use of Geothermal Resources, San Francisco: Vol. 1., Berkeley, CA, University of California, 53-78

ULLMAN, W. J. & ALLER, R. C. (1985). The geochemistry of iodine in near-shore carbonate sediments.- *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 49, 2491-2509

VACEK, M. (1900). Skizze eines geologischen Profils durch den steirischen Erzberg.- *Jb. Geol. Reichsanst. Wien*, 50, 23-32

VEIZER, J., LEMIEUX, J., JONES, B., GIBLING, M. R. & SAVELLE, J. (1978). Paleosalinity and dolomitization of a Lower Paleozoic carbonate sequence, Somerset and Prince of Wales Islands, Arctic Canada.- *Can. J. Earth Sci.*, 15, 1448-1461

VERMA, S. & SANTOYO, E. (1997). New improved equations for K/Na, Na/Li and SiO₂ geothermometers by outlier detection and rejection.- *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 79, 9-23

WALTER, L. M., MARTINI, A. M., STUEBER, A. M. & MOLDOVANYI, E. P. (1993). Saline formation waters: New constraints on origin and migration from comparison at the basin scale.- *Geological Society of America Abstracts with Programs*, vol. 25, 6, A-23

WEDEPOHL, K. H. (1970). Geochemische Daten von sedimentären Karbonaten und Karbonatgesteinen in ihrem faziellen und petrogenetischen Aussagewert.- Verh. Geol. B.-A., 692-705, Wien

WEDEPOHL, K. H. (1979). Geochemische Aspekte der Diagenese von marinen Ton- und Karbonatsedimenten.- Geol. Rdsch., 68, 833-847, Stuttgart

WHITE, D. E. (1965). Saline waters of sedimentary rocks.- In: Young, A. & Galley, G. E. (eds.): Fluids in Subsurface Environments. American Association of Petroleum Geologists Memoir 4, 342-366

ŽÁK, K., RADVANEC, M., GREČULA, P. & BARTALSKÝ, B. (1991). Sr, S, C, O-isotopes and metamorphic-hydrothermal model of vein mineralisation in the Gemericum.- Mineralia Slovaca, 23, 95-108 (in Slovak)

12. ANHANG

Tab. 1: Probenverzeichnis

Lfd. Nr.	Proben Nr.	Lokalität	Lithologie
3295	EB-A2	Erzberg	rötlich-violetter Flaserkalk
3296	EB-A3a	Erzberg	Siderit-Ankerit aus Kontaktbereich zu Brekzie
3297	EB-A3b	Erzberg	Kalkgeröll aus Brekzie
3298	EB-A3c	Erzberg	Kalkgeröll aus Brekzie
3299	EB-A4a	Erzberg	weißer Kalk
3300	EB-A4b	Erzberg	rötlich violetter Flaserkalk
3301	EB-A5	Erzberg	grauer dichter Kalkstein
3302	EB-A6 (a)	Erzberg	Sideritgang im alterierten Porphy
3303	EB-A6 (b)	Erzberg	Sideritgang im alterierten Porphy
3304	EB-A8	Erzberg	nicht alterierter Porphy
3305	EB-B1 (a)	Erzberg	Siderit±Ankerit (Siderit "Flaserkalkstruktur")
3306	EB-B1 (b)	Erzberg	Siderit±Ankerit (Siderit "Flaserkalkstruktur")
3307	EB-B2	Erzberg	homogener Siderit
3308	EB-B3	Erzberg	wie B1
3309	EB-B4	Erzberg	Siderit±Ankerit (mit relikthicher Bänderung im Siderit)
3310	EB-B5	Erzberg	Siderit±Ankerit (mit relikthicher Bänderung im Siderit)
3311	EB-B6 (Siderit)	Erzberg	Siderit neben Ankerit
3312	EB-B6 (Ankerit)	Erzberg	Siderit neben Ankerit
3313	EB-B7	Erzberg	Ankerit mit Sulfid
3314	EB-B8	Erzberg	Siderit±Ankerit (mit relikthichen Anteilen an dunklen Bändern, diffus im Anschnitt)
3315	EB-B10	Erzberg	hellgrauer Kalk mit "Tufflage"

3316	EB-B13 (a)	Erzberg	Siderit±Ankerit mit diffuser Bänderung
3317	EB-B13 (b)	Erzberg	Siderit±Ankerit mit diffuser Bänderung
3318	EB-B15a	Erzberg	Siderit
3319	EB-B15b	Erzberg	grobkörniger radialstrahliger Siderit neben Ankeritdruse
3320	EB-B15c	Erzberg	Ankerit
3321	GB-8	Grillenberg	Siderit+Hämatit
3322	GB-9	Grillenberg	Siderit+Hämatit
3323	GB-10	Grillenberg	Siderit+Hämatit
3324	GB-11	Grillenberg	Siderit+Hämatit
3325	GB-12	Grillenberg	Siderit+Hämatit
3326	EB-12	Erzberg	Sauberger Kalk (Nebengestein)
3327	EB-13	Erzberg	Sauberger Kalk (Nebengestein)

Tab. 2: Analyseergebnisse der Flüssigkeitseinschlüsse (crush-leach-Methode, Ionenchromatographie)

Lfd. Nr.	Probe	Li	Na	K	Mg	Ca
3295	EB-A2	1,2	1103	6915	2510	9576
3296	EB-A3a	118,5	11868	2912	7395	25390
3297	EB-A3b	15,6	1246	335	975	11015
3298	EB-A3c	56,5	2536	262	955	12505
3299	EB-A4a	0,6	925	943	890	13415
3300	EB-A4b	1,5	1347	4072	915	11219
3301	EB-A5	1,0	1298	2083	1102	13566
3302	EB-A6 (a)	51,1	10915	1278	3491	30289
3303	EB-A6 (b)	0,4	1621	14895	477	2371
3304	EB-A8	16,9	5614	13319	478	4343
3305	EB-B1 (a)	174,2	14629	4325	5555	20717
3306	EB-B1 (b)	83,3	7256	2194	3506	11203
3307	EB-B2	94,3	7996	5838	3837	9731
3308	EB-B3	138,3	10240	3752	4374	12025
3309	EB-B4	89,2	9885	1818	3376	7452
3310	EB-B5	93,3	7965	3001	3720	8954
3311	EB-B6 (Siderit)	94,8	13986	1689	4253	21115
3312	EB-B6 (Ankerit)	160,9	16170	2142	10201	26584
3313	EB-B7	146,4	16354	2235	7693	30563
3314	EB-B8	120,5	10140	2888	5036	19613
3315	EB-B10	3,0	2115	5871	1441	12921
3316	EB-B13 (a)	108,9	10048	2142	3744	15709

3317	EB-B13 (b)	104,1	10154	3673	3816	22696
3318	EB-B15a	43,9	5826	3004	5614	26746
3319	EB-B15b	64,1	9398	1608	3103	28691
3320	EB-B15c	164,9	20918	2307	9262	36220
3321	GB-8	59,9	8048	1024	4037	8395
3322	GB-9	39,0	6160	1009	3102	4208
3323	GB-10	142,8	9328	1065	3314	5424
3324	GB-11	74,1	8116	761	2260	2720
3325	GB-12	65,2	5916	628	2867	2876
3326	EB-12	3,9	2019	3818	1312	11780
3327	EB-13	1,6	1422	2558	1148	13187
	Upper Basin		352			
	Steamboat		653			
	Morgan		1400			
	Island		233			
	Kamchatcha		1456			
Brines	Mississippi		63000			
	Mississippi		61100			
	Kont. Kruste ppm		25670			
	Salton sea		50400			
	Kraubath		9240	3060		
	Kraubath, Leitungsw		9345	3153	11548	35581
	Kraubath graben	6,0	7590	1765	2684	9543
	river water (Wedepohl)		6300	2300		

	river water (Reimann)	6100		4	18
	Seawater ppm	10556	392	1290	412
	rain (Wedepohl)	400	30		
	rain (Reimann)			0	0
	rain (Prochaska)	139	82	86	513
	Atlantis ppm	92600			
	Atlantis	46900			
	Atlantis	93050			

Tab. 3: Analyseergebnisse der Flüssigkeitseinschlüsse (Fortsetzung)

Lfd. Nr.	Probe	F	Cl	Br	J
3295	EB-A2	57	2278	12,5	4,7
3296	EB-A3a	33	31760	524,5	7,9
3297	EB-A3b	29	4957	32,3	15,7
3298	EB-A3c	18	10392	53,9	21,4
3299	EB-A4a	19	2130	7,9	7,2
3300	EB-A4b	40	2591	11,1	12,7
3301	EB-A5	40	3038	20,4	6,5
3302	EB-A6 (a)	13	28255	397,5	5,6
3303	EB-A6 (b)	196	1543	6,7	0,8
3304	EB-A8	360	1285	12,0	0,7
3305	EB-B1 (a)	35	41887	811,6	2,5
3306	EB-B1 (b)	1830	20629	365,4	1,1
3307	EB-B2	56	21973	354,9	1,3
3308	EB-B3	27	27922	493,5	1,7
3309	EB-B4	13	25506	395,5	1,2
3310	EB-B5	27	19961	355,1	1,1
3311	EB-B6 (Siderit)	11	33604	466,6	3,0
3312	EB-B6 (Ankerit)	9	38887	454,2	7,7
3313	EB-B7	9	39638	456,6	7,3
3314	EB-B8	33	28772	512,2	1,6
3315	EB-B10	91	3849	24,8	27,6
3316	EB-B13 (a)	16	27518	513,7	1,5

3317	EB-B13 (b)	42	29218	511,9	2,0
3318	EB-B15a	391	15354	277,3	2,1
3319	EB-B15b	12	25605	424,3	3,5
3320	EB-B15c	2299	51496	604,0	8,0
3321	GB-8	1489	44	n.a.	0,8
3322	GB-9	11	13296	125,0	1,0
3323	GB-10	10	22147	362,9	0,7
3324	GB-11	9	16514	139,7	0,4
3325	GB-12	7	13125	189,3	0,4
3326	EB-12	45	3206	10,9	20,0
3327	EB-13	34	2709	8,6	12,2
	Upper Basin	24	405	1,5	0,3
	Steamboat	2	865	0,2	0,1
	Morgan	2	2430	1,5	
	Island	12	126	0,2	
	Kamchatcha	1	700	8,0	
Brines	Mississippi		200400	2340,0	
	Mississippi		150700	1070,0	
	Kont. Kruste ppm		640	1,6	0,5
	Salton sea		155000	120,0	18,0
	Kraubath	73	15474	18,0	
	Kraubath graben	73	890	6,0	
	river water (Wedepohl)	100	7800	20,0	7,0
	river water (Reimann)		8000	30,0	

	Seawater ppm		18890	65,0	0,1
	rain (Wedepohl)		500	30,0	1,0
	rain (Reimann)		3960	21,0	4,2
	rain (Prochaska)	102	227	1,0	2,2
	Atlantis ppm		156030	128,0	
	Atlantis		80060	101,0	
	Atlantis		155300	119,0	

Tab. 4: Analyseergebnisse der Flüssigkeitseinschlüsse (Fortsetzung)

Lfd. Nr.	Probe	Na mol	Cl mol	Br mol	J mol
3295	EB-A2	48	64	0,157	0,03666302
3296	EB-A3a	516	896	6,5635	0,06223588
3297	EB-A3b	54	140	0,4038	0,1234396
3298	EB-A3c	110	293	0,674	0,16849312
3299	EB-A4a	40	60	0,0992	0,05666244
3300	EB-A4b	59	73	0,1386	0,10018161
3301	EB-A5	56	86	0,2555	0,05116679
3302	EB-A6 (a)	475	797	4,9752	0,04420448
3303	EB-A6 (b)	70	44	0,0841	0,00656321
3304	EB-A8	244	36	0,15	0,00531758
3305	EB-B1 (a)	636	1181	10,157	0,01941943
3306	EB-B1 (b)	316	582	4,5732	0,00838264
3307	EB-B2	348	620	4,4411	0,01032172
3308	EB-B3	445	788	6,1759	0,01313877
3309	EB-B4	430	719	4,9492	0,00906879
3310	EB-B5	346	563	4,444	0,00863261
3311	EB-B6 (Siderit)	608	948	5,8392	0,02339983
3312	EB-B6 (Ankerit)	703	1097	5,6845	0,06063272
3313	EB-B7	711	1118	5,714	0,05725057
3314	EB-B8	441	812	6,41	0,01252593
3315	EB-B10	92	109	0,3104	0,21757675
3316	EB-B13 (a)	437	776	6,4295	0,01206447

3317	EB-B13 (b)	442	824	6,4067	0,01594235
3318	EB-B15a	253	433	3,4703	0,01687285
3319	EB-B15b	409	722	5,3096	0,02773776
3320	EB-B15c	910	1453	7,5588	0,06333968
3321	GB-8	350	1		0,00632953
3322	GB-9	268	375	1,5646	0,00785293
3323	GB-10	406	625	4,5411	0,00572848
3324	GB-11	353	466	1,7479	0,0032024
3325	GB-12	257	370	2,3686	0,00297097
3326	EB-12	88	90	0,136	0,15750407
3327	EB-13	62	76	0,1076	0,09619279
	Upper Basin	15	11	0,0188	0,00236407
	Steamboat	28	24	0,0025	0,00078802
	Morgan	61	69	0,0188	0
	Island	10	4	0,0025	0
	Kamchatcha	63	20	0,1001	0
Brines	Mississippi	2740	5653	29,285	0
	Mississippi	2658	4251	13,391	0
	Kont. Kruste ppm	882	4	0,0313	0,0036249
	Salton sea	2192	4372	1,5018	0,14184397
	Kraubath	402	436	0,2253	0
	Kraubath, Leitungsw	406	0	0	0
	Kraubath graben	330	25	0,0751	0
	river water (Wedepohl)	274	220	0,2503	0,05516154

	river water (Reimann)	265	226	0,3755	0
	Seawater ppm	459	533	0,8135	0,00039401
	rain (Wedepohl)	17	14	0,3755	0,00788022
	rain (Reimann)	0	112	0,2628	0,03309693
	rain (Prochaska)	6	6	0,0125	0,01733649
	Atlantis ppm	4028	4401	1,6019	0
	Atlantis	2040	2258	1,264	0
	Atlantis	4047	4380	1,4893	0

Tab. 5: Analyseergebnisse der Flüssigkeitseinschlüsse (Fortsetzung)

Lfd. Nr.	Probe	F mol	Na/J mol	Cl/J mol	Na/Br mol	Cl/Br mol
3295	EB-A2	0,24489617	1309	1753	306	409
3296	EB-A3a	0,41571396	8294	14394	79	136
3297	EB-A3b	0,82453337	439	1133	134	346
3298	EB-A3c	1,12547516	655	1740	164	435
3299	EB-A4a	0,37848528	710	1060	405	605
3300	EB-A4b	0,66917812	585	730	423	527
3301	EB-A5	0,34177628	1104	1675	221	335
3302	EB-A6 (a)	0,29527045	10741	18029	95	160
3303	EB-A6 (b)	0,04383994	10740	6632	838	518
3304	EB-A8	0,03551958	45920	6816	1628	242
3305	EB-B1 (a)	0,12971503	32766	60840	63	116
3306	EB-B1 (b)	0,0559931	37653	69414	69	127
3307	EB-B2	0,06894547	33696	60045	78	140
3308	EB-B3	0,08776242	33900	59942	72	128
3309	EB-B4	0,06057633	47414	79330	87	145
3310	EB-B5	0,0576628	40132	65221	78	127
3311	EB-B6 (Siderit)	0,15630265	25999	40506	104	162
3312	EB-B6 (Ankerit)	0,40500536	11600	18090	124	193
3313	EB-B7	0,38241376	12426	19529	124	196
3314	EB-B8	0,08366884	35211	64790	69	127
3315	EB-B10	1,45333665	423	499	296	350
3316	EB-B13 (a)	0,08058646	36227	64336	68	121

3317	EB-B13 (b)	0,10648932	27703	51695	69	129
3318	EB-B15a	0,11270473	15018	25668	73	125
3319	EB-B15b	0,18527851	14738	26038	77	136
3320	EB-B15c	0,4230869	14365	22932	120	192
3321	GB-8	0,04227905	55306	196		
3322	GB-9	0,05245484	34121	47757	171	240
3323	GB-10	0,03826426	70830	109048	89	138
3324	GB-11	0,02139092	110239	145457	202	266
3325	GB-12	0,01984504	86622	124606	109	156
3326	EB-12	1,05207216	558	574	646	665
3327	EB-13	0,64253422	643	794	575	710
	Upper Basin		6477	4832	816	609
	Steamboat		36045	30962	11348	9748
	Morgan				3244	3651
	Island				4049	1420
	Kamchatcha				633	197
Brines	Mississippi				94	193
	Mississippi				198	317
	Kont. Kruste ppm		243233	980	28180	114
	Salton sea		15456	30822	1460	2911
	Kraubath				1784	1938
	Kraubath, Leitungsw					
	Kraubath graben				4397	334
	river water (Wedepohl)		4968	3988	1095	879

	river water (Reimann)				707	601
	Seawater ppm		1165348	1352292	564	655
	rain (Wedepohl)		2208	1790	46	38
	rain (Reimann)		0	3375	0	425
	rain (Prochaska)		349	369	483	512
	Atlantis ppm				2514	2747
	Atlantis				1614	1787
	Atlantis				2718	2941

Tab. 6: Analyseergebnisse (SEE, ICP-MS)

Proben Nr.	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
EB-A2	3,201	5,911	0,847	4,008	1,383	0,389
EB-A 3a	0,298	1,564	0,357	2,482	1,237	0,409
EB-A3b	1,113	1,499	0,274	1,36	0,464	0,102
EB-A3c	0,825	1,135	0,198	0,959	0,3	0,073
EB-A4a	4,758	5,495	0,967	4,193	0,964	0,247
EB A4b	4,842	7,066	1,088	4,827	1,31	0,317
EB-A5	10,03	9,931	1,697	6,674	1,209	0,283
EB-A6(a)	8,082	18,26	2,232	9,246	2,421	0,92
EB-A6(b)	23,4	57,26	7,724	34,93	8,942	1,07
EB-A8	150,5	310,7	36,72	147,3	30,19	5,661
EB-B1(a)	1,077	2,568	0,571	3,156	1,139	0,575
EB-B1(b)	1,45	3,451	0,801	4,49	1,621	0,739
EB-B2	0,986	2,304	0,446	2,325	0,821	0,292
EB-B3	0,947	2,224	0,455	2,538	1	0,516
EB-B4	0,406	1,234	0,237	1,467	0,659	0,372
EB-B5	0,825	1,797	0,338	1,805	0,649	0,287
EB-B6 (Sid)	0,502	1,368	0,288	1,821	0,739	0,395
EB-B6	1,585	4,817	1,006	6,633	3,776	2,545
EB-B7	2,251	6,831	1,337	8,393	4,326	2,76
EB-B 8	1,558	3,977	0,744	3,959	1,409	0,678
EB-B10	7,42	12,57	1,709	7,531	1,982	0,51
EB-B13(a)	0,478	1,22	0,273	1,529	0,637	0,268

EB-B13(b)	1,2	2,87	0,699	4,017	1,529	0,713
EB-B15a	2,189	5,191	1,031	5,488	1,954	0,957
EB-B15b	2,538	6,726	1,289	7,191	2,495	1,445
EB-B15c	1,372	5,628	1,306	8,594	4,483	2,868
GB-8	0,056	0,203	0,054	0,459	0,772	0,609
GB-9	0,045	0,218	0,062	0,518	0,734	0,638
GB-10	0,314	1,48	0,327	2,218	1,367	0,695
GB-11	0,033	0,576	0,039	0,358	0,635	0,505
GB-12	0,087	0,474	0,126	1,007	0,964	0,6
EB-12	6,874	9,71	1,482	6,038	1,319	0,298
EB-13	5,436	8,308	1,142	4,665	1,018	0,217

Tab. 7: Analyseergebnisse (SEE, ICP-MS), (Fortsetzung)

Proben Nr.	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
EB-A2	1,893	0,317	1,887	0,371	1,024	0,137	0,861	0,116
EB-A 3a	1,124	0,178	1,102	0,218	0,622	0,09	0,56	0,08
EB-A3b	0,43	0,062	0,36	0,066	0,187	0,021	0,13	0,015
EB-A3c	0,279	0,041	0,24	0,048	0,127	0,015	0,092	0,012
EB-A4a	1,089	0,163	1	0,206	0,566	0,074	0,425	0,058
EB A4b	1,559	0,247	1,505	0,308	0,86	0,111	0,674	0,096
EB-A5	1,268	0,177	1,074	0,222	0,646	0,08	0,49	0,068
EB-A6(a)	2,447	0,365	2,278	0,494	1,656	0,301	2,475	0,384
EB-A6(b)	9,016	1,332	7,061	1,284	3,519	0,473	2,994	0,437
EB-A8	26,4	3,265	14,97	2,331	5,582	0,665	4,258	0,665
EB-B1(a)	1,317	0,24	1,676	0,375	1,189	0,179	1,158	0,171
EB-B1(b)	1,819	0,309	2,122	0,471	1,504	0,227	1,514	0,219
EB-B2	0,854	0,145	1,014	0,239	0,782	0,13	0,904	0,136
EB-B3	1,265	0,239	1,684	0,374	1,191	0,176	1,18	0,172
EB-B4	0,85	0,167	1,222	0,288	0,889	0,132	0,882	0,134
EB-B5	0,79	0,157	1,185	0,285	0,964	0,16	1,115	0,17
EB-B6 (Sid)	0,82	0,139	0,892	0,189	0,558	0,085	0,552	0,085
EB-B6	4,222	0,758	4,784	0,926	2,604	0,344	2,061	0,272
EB-B7	4,508	0,756	4,364	0,794	2,025	0,246	1,383	0,179
EB-B 8	1,649	0,31	2,13	0,454	1,406	0,194	1,236	0,178
EB-B10	2,088	0,323	1,94	0,387	1,088	0,14	0,868	0,118
EB- B13(a)	0,717	0,139	1,033	0,246	0,837	0,141	1,014	0,152

EB-B13(b)	1,756	0,315	2,2	0,492	1,55	0,223	1,476	0,211
EB-B15a	2,283	0,354	2,049	0,403	1,08	0,139	0,857	0,127
EB-B15b	2,675	0,412	2,465	0,506	1,451	0,197	1,237	0,181
EB-B15c	4,959	0,761	4,284	0,76	1,929	0,236	1,318	0,175
GB-8	1,998	0,477	3,157	0,619	1,958	0,339	2,594	0,371
GB-9	2,011	0,498	3,439	0,717	2,379	0,412	3,021	0,429
GB-10	1,891	0,366	2,575	0,556	1,862	0,325	2,445	0,35
GB-11	1,707	0,416	2,684	0,527	1,692	0,3	2,42	0,357
GB-12	1,752	0,378	2,757	0,598	1,995	0,364	2,849	0,413
EB-12	1,485	0,218	1,34	0,273	0,756	0,096	0,596	0,086
EB-13	1,096	0,161	0,968	0,2	0,561	0,074	0,454	0,063

Tab. 8: Darstellung der Eu-Anomalien

	Sm	Eu	Gd	Eu* (Sm+Gd) ^{1/2}	Eu/Eu*	Eu** (Sm+Gd)/2	Eu/Eu**
EB-A2	1,383	0,389	1,893	1,810	0,215	1,638	0,237
EB-A 3a	1,237	0,409	1,124	1,536	0,266	1,180	0,347
EB-A3b	0,464	0,102	0,430	0,945	0,108	0,447	0,229
EB-A3c	0,300	0,073	0,279	0,761	0,096	0,290	0,253
EB-A4a	0,964	0,247	1,089	1,433	0,173	1,027	0,241
EB A4b	1,310	0,317	1,559	1,694	0,187	1,435	0,221
EB-A5	1,209	0,283	1,268	1,574	0,180	1,239	0,229
EB-A6(a)	2,421	0,920	2,447	2,206	0,417	2,434	0,378
EB-A6(b)	8,942	1,070	9,016	4,238	0,252	8,979	0,119
EB-A8	30,187	5,661	26,399	7,522	0,753	28,293	0,200
EB-B1(a)	1,139	0,575	1,317	1,567	0,367	1,228	0,468
EB-B1(b)	1,621	0,739	1,819	1,855	0,398	1,720	0,430
EB-B2	0,821	0,292	0,854	1,294	0,225	0,838	0,348
EB-B3	1,000	0,516	1,265	1,505	0,343	1,133	0,455
EB-B4	0,659	0,372	0,850	1,229	0,303	0,755	0,493
EB-B5	0,649	0,287	0,790	1,199	0,239	0,719	0,399
EB-B6 (Sid)	0,739	0,395	0,820	1,249	0,316	0,779	0,507
EB-B6	3,776	2,545	4,222	2,828	0,900	3,999	0,636
EB-B7	4,326	2,760	4,508	2,972	0,929	4,417	0,625
EB-B 8	1,409	0,678	1,649	1,749	0,388	1,529	0,443
EB-B10	1,982	0,510	2,088	2,017	0,253	2,035	0,251
EB-B13(a)	0,637	0,268	0,717	1,163	0,230	0,677	0,395
EB-B13(b)	1,529	0,713	1,756	1,813	0,393	1,643	0,434

EB-B15a	1,954	0,957	2,283	2,059	0,465	2,119	0,452
EB-B15b	2,495	1,445	2,675	2,274	0,635	2,585	0,559
EB-B15c	4,483	2,868	4,959	3,073	0,934	4,721	0,608
EB-12	1,319	0,298	1,485	1,675	0,178	1,402	0,212
EB-13	1,018	0,217	1,096	1,454	0,149	1,057	0,206
GB-8	0,772	0,609	1,998	1,665	0,366	1,385	0,439
GB-9	0,734	0,638	2,011	1,657	0,385	1,373	0,465
GB-10	1,367	0,695	1,891	1,805	0,385	1,629	0,427
GB-11	0,635	0,505	1,707	1,531	0,330	1,171	0,431
GB-12	0,964	0,600	1,752	1,648	0,364	1,358	0,442

Tab. 9: Daten zur Geothermometrie

Probe	Li	Na	K	Mg	Ca	Log Na/K	Na-K T	Mg-Li T	Na-Li T
EB-A2	1,20	1103,43	6915,40	2509,54	9575,53	-0,80	2027,52	37,28	151,88
EB-A3a	118,53	11867,63	2911,81	7394,85	25389,95	0,61	341,52	139,71	299,04
EB-A3b	15,58	1246,15	335,18	974,77	11015,29	0,57	354,56	108,16	319,84
EB-A3c	56,55	2535,84	262,38	954,91	12504,52	0,99	241,12	149,46	381,13
EB-A4a	0,57	924,84	943,47	890,09	13415,19	-0,01	633,76	33,03	125,57
EB-A4b	1,48	1346,87	4072,23	915,13	11218,81	-0,48	1149,55	51,48	152,41
EB-A5	0,98	1298,48	2083,25	1102,13	13566,49	-0,21	795,17	41,31	134,60
EB-A6 (a)	51,11	10915,42	1278,01	3491,01	30288,90	0,93	253,43	124,62	238,50
EB-A6 (b)	0,36	1620,57	14894,88	476,97	2371,13	-0,96	3131,19	30,52	86,09
EB-A8	16,93	5613,69	13318,87	477,62	4342,97	-0,38	989,33	121,19	208,86
EB-B1 (a)	174,17	14628,54	4325,16	5554,77	20716,57	0,53	368,58	158,26	315,19
EB-B1 (b)	83,25	7256,23	2194,32	3505,59	11202,62	0,52	372,02	140,38	311,71
EB-B2	94,27	7995,84	5837,98	3836,78	9730,54	0,14	542,70	143,07	314,26
EB-B3	138,30	10239,87	3751,89	4373,98	12024,61	0,44	402,81	154,22	327,34
EB-B4	89,21	9885,24	1818,01	3376,20	7452,20	0,74	303,91	143,37	290,11
EB-B5	93,34	7964,70	3000,71	3719,66	8954,07	0,42	407,53	143,26	313,69
EB-B6 Siderit	94,77	13986,21	1688,71	4252,94	21114,54	0,92	256,59	141,49	266,34
EB-B6 Ankerit	160,93	16169,72	2142,09	10201,33	26584,17	0,88	266,34	144,64	298,72
EB-B7	146,41	16354,20	2235,47	7692,88	30562,58	0,86	269,71	146,25	289,42
EB-B8	120,55	10139,61	2887,97	5035,67	19613,26	0,55	362,97	146,86	315,05
EB-B10	3,02	2114,77	5871,48	1440,53	12921,01	-0,44	1088,78	61,86	165,64
EB-B13 (a)	108,94	10047,97	2142,20	3743,65	15708,85	0,67	322,59	148,50	306,47
EB-B13 (b)	104,06	10153,59	3673,47	3816,03	22696,06	0,44	400,69	146,57	301,35

EB-B15a	43,93	5825,64	3003,83	5613,57	26745,86	0,29	465,58	112,84	274,98
EB-B15b	64,06	9398,23	1607,61	3103,28	28690,55	0,77	295,16	133,71	266,81
EB-B15c	164,88	20918,04	2306,62	9262,44	36220,27	0,96	247,39	147,15	278,63
GB-8	59,94	8047,85	1024,40	4036,66	8395,03	0,90	262,10	127,34	273,97
GB-9	39,00	6160,03	1009,29	3101,76	4208,40	0,79	290,09	118,13	261,00
GB-10	142,76	9328,13	1064,55	3314,35	5423,77	0,94	250,83	160,45	339,91
GB-11	74,09	8116,11	760,99	2259,74	2719,79	1,03	231,71	143,88	291,11
GB-12	65,19	5916,48	627,55	2866,72	2876,13	0,97	243,54	135,58	307,95
EB-12	3,86	2019,09	3817,53	1311,53	11780,18	-0,28	868,89	68,49	181,59
EB-13	1,60	1422,07	2558,29	1148,27	13187,28	-0,26	845,52	50,68	153,42
Bakal									
UMS-33	73,63	5528,27	2195,45	11305,47	2294,51	0,40	416,63	117,79	325,98
UMS-34	16,74	2729,25	730,44	22955,65	9767,00	0,57	353,84	69,32	258,54
UMS-35a	31,95	7803,53	775,77	17456,18	13818,51	1,00	237,26	88,46	229,08
UMS-35b	22,73	4848,12	626,84	18181,63	14550,53	0,89	263,75	79,38	238,59
UMS-40	39,40	5699,59	2137,55	6781,54	5371,27	0,43	406,75	106,95	267,94
UMS-42a	27,56	5098,63	5636,82	12881,80	3233,91	-0,04	658,76	88,56	248,97
UMS-42b	40,23	7965,99	1083,67	10026,88	2082,22	0,87	269,19	102,04	243,96
UMS-58	9,63	2348,12	1682,75	9854,66	4337,85	0,14	538,16	66,34	229,20
UMS-59	12,18	3315,61	4354,31	17035,59	2064,87	-0,12	717,23	65,46	221,72