

Lehrstuhl für Geologie und Lagerstättenlehre

Masterarbeit

Erzpetrographische und geochemische Analyse der polymetallischen Kupferlagerstätte Walchen bei Öblarn, Steiermark

Peter Brandner, BSc

Mai 2021



EIDESSTATTLICHE 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.

Ich erkläre, dass ich die Richtlinien des Senats der Montanuniversität Leoben zu "Gute wissenschaftliche Praxis" gelesen, verstanden und befolgt habe.

Weiters erkläre ich, dass die elektronische und gedruckte Version der eingereichten wissenschaftlichen Abschlussarbeit formal und inhaltlich identisch sind.

Datum 26.05.2021

Unterschrift Verfasser/in Peter Brandner Vorgelegt von:

Peter Brandner, BSc

01435151

Betreuer:

Univ.-Prof. Mag.rer.nat. Dr.mont Frank Melcher

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen bedanken, die mich bei der Verwirklichung dieser Arbeit unterstützt haben. Zu Beginn möchte ich Herrn Univ.-Prof. Mag.rer.nat. Dr.mont. Frank Melcher für die fachliche Betreuung und Unterstützung im Gelände danken. Besonders möchte ich mich auch bei Herrn Ass. Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Heinrich Mali und Herrn Mag. Dr. Christoph Iglseder für die freundliche Hilfsbereitschaft und die zahlreichen Fachgespräche bedanken. Mein Dank gilt auch Herrn Dr. Etienne Skrzypek für die fachliche und freundliche Betreuung an der Mikrosonde im Zuge der Uraninitdatierung. Weiters möchte ich Herrn Dipl.-Ing. Martin Gassner und Herrn Ulrich Koch für die Hilfestellung im Gelände danken. Vielen Dank möchte ich auch allen anderen MitarbeiterInnen am Lehrstuhl für Geologie und Lagerstättenlehre aussprechen.

Bei meinen Studienkollegen und langjährigen Freunden Max, Christian, Florian, David und Berenice möchte ich mich für die schöne gemeinsame Studienzeit und zahlreiche fachliche Gespräche bedanken.

Besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mich persönlich und finanziell unterstütz haben und so diese Ausbildung ermöglichten. Zu guter Letzt will ich mich auch noch herzlich bei meiner Freundin Anna bedanken, die mir während meiner Studienzeit Kraft, Mut und Liebe gab und mir in guten sowie in schlechten Zeiten Rückhalt gibt.

Kurzfassung

Erzpetrographische und geochemische Analyse der polymetallischen Kupferlagerstätte Walchen bei Öblarn, Steiermark

Bei der stratiformen Sulfidlagerstätte Walchen handelt es sich um eine Fe-reiche, sedimentärexhalativ gebildete Vererzung, welche in grünschieferfaziellen Sedimentgesteinen auftritt. Die Ost-West verlaufenden Erzlager liegen in einer Grenzzone zwischen dem Wölzer-Glimmerschieferkomplex und der Ennstaler Phyllitzone und sind von äußerst komplexer Zusammensetzung. Insgesamt lassen sich fünf Erz-Typen unterscheiden: Pyrit-, Pyrrhotin-, Chalkopyrit-, Sphalerit-Imprägnationserz und Pyrrhotin-Derberz. Haupt-Erzminerale sind, nach Häufigkeit geordnet, Pyrit, Pyrrhotin, Chalkopyrit, Sphalerit und Galenit. Neben- und Spurengemengteile sind Arsenopyrit, Zinnkies, Ag-führendes Fahlerz, Boulangerit, Bournonit, Ullmannit-Willyamit, Jamesonit, Kassiterit, Ilmenit, Gudmundit, Bi-Sb-Legierungen und Ag-Au-Hg-Phasen.

In den nicht-sulfidischen Begleitmineralen kommen überwiegend Quarz, Alkali-Feldspat, Phyllosilikate und Karbonate (Dolomit-Ankerit, Siderit) vor. Akzessorisch treten Monazit- und Xenotimgruppen Minerale, Rutil, Ilmenit, Uraninit sowie Zirkon auf. Das Nebengestein besteht im Allgemeinen aus den gleichen Mineralen, allerdings fehlt hier das Fe-Karbonat. Mineralogisch und geochemisch unterscheiden sich die Gesteine aus dem Liegenden und Hangenden der Vererzung nur in den Spurenelementkonzentrationen (Cr, Ni).

Im Zuge der Arbeit wurden LA-ICP-MS Spurenelementanalysen von Pyrit, Pyrrhotin, Chalkopyrit und Sphalerit ausgewertet. Pyrit zeigt eine starke Anreicherung von Co (543 ppm) und As (1099 ppm). Chalkopyrit weist erhöhte Median-Gehalte von Ag (190 ppm) und In (51 ppm) auf. Sphalerit zeigt eine starke Anreicherung von Fe (8,4 %) und In (111 ppm). Eine Anreichung von Spurenelementen in einem bestimmten Erz-Typ konnte nicht erkannt werden. Sphalerite und Chalkopyrite in den Derberzproben (Ph-DE) zeigen am häufigsten erhöhte Konzentrationen von Spurenelementen.

Mineralchemische Analysen zeigen, dass die metamorphe Überprägung der Lagerstätte bei Temperaturen von mindestens 350°C und Drücken von etwa 3,8 kbar stattgefunden hat. U-Pb-Messungen mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde an Mikro-Uraniniten aus den Imprägnationserzen ergeben ein mittleres Alter von 93 Ma, welches die letzte Metamorphose der Gesteine datiert.

Abstract

Ore petrographic and geochemical analysis of the polymetallic copper deposit Walchen near Öblarn, Styria

The stratiform sulfide deposit Walchen is an Fe-rich, polymetallic sedimentary-exhalative mineralization, which occurs in greenschist facies metamorphic sedimentary host rocks. The east-west trending orebodies are located in a transition zone between the Wölz Micaschist complex and the Ennstal phyllite zone. A total of five ore types can be distinguished, i.e. pyrite, pyrrhotite, chalcopyrite, sphalerite impregnation ore, and massive pyrrhotite ore. The main ore minerals, in decreasing order of frequency, are pyrite, pyrrhotite, chalcopyrite, sphalerite and galena. Minor and trace minerals are arsenopyrite, stannite, Ag-bearing fahlore, boulangerite, bournonite, ullmannite-willyamite, jamesonite, cassiterite, ilmenite, gudmundite, Bi-Sb alloys and Ag-Au-Hg phases.

The gangue is composed of non-sulfidic minerals with the majority being quartz, alkali feldspar, phyllosilicates and carbonates (dolomite-ankerite, siderite). Monazite and xenotime-group minerals, rutile, ilmenite, uraninite and zircon are accessories. The host rock generally consists of the same minerals except of Fe-rich carbonates. Whereas only minor mineralogical and geochemical differences are found between footwall and hanging wall rocks of the orebody, a significant difference is visible in the trace element contents (i.e. Cr, Ni).

LA-ICP-MS trace element analyses of pyrite, pyrrhotite, chalcopyrite and sphalerite were evaluated. Pyrite shows a strong accumulation of Co (543 ppm) and As (1099 ppm). Chalcopyrite reveals increased median contents for Ag (190 ppm) and In (51 ppm). In sphalerite Fe (8.4 %), Cd (0.16 %) and In (111 ppm) are accumulated. Preferred accumulation of trace elements in a certain ore type could not be recognized. However, sphalerite and chalcopyrite in massive ore samples (Ph-DE) often show elevated trace element concentrations.

Mineral chemical analyses indicate that the metamorphic overprint of the deposit took place at temperatures of at least 350 °C at pressures around 3.8 kbar. Uranium-lead measurements with the electron microprobe on micro-uraninites from the impregnation ores show a mean age of 93 Ma which is interpreted as the age of the last metamorphic overprint.

Inhaltsverzeichnis

Seite

	Ab	okür	zunę	jsverzeichnis	5
1	I	EIN	LEIT	UNG	7
	1.1	1	Auf	gabenstellung	7
	1.2	2	Geo	graphischer Überblick	8
2	(GE	OLO	GISCHER ÜBERBLICKFEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT	
	2.1	1	Tek	tonische Stellung	8
	2.2	2	Ges	teine im Lagerstättenbereich10	0
	2.3	3	Met	amorphosegrad Fehler! Textmarke nicht definier	t.
3	I	DIE	LA	GERSTÄTTE1	3
	3.1	1	Ber	gbaugeschichte1	3
	3.2	2	Erz	körper14	4
	3.3	3	Tek	tonik1	5
	3.4	4	Erz	ninerale und Gehalte10	6
	3.5	5	Ger	ese und tektonische Stellung1	7
4		PR	OBE	N UND METHODIK	0
4	ا 4.2	PR(OBE Gel	N UND METHODIK	0
4	4.1 4.2	PR(1 2	DBE Gel Met	N UND METHODIK	0 0 5
4	4.2 4.2	PR(1 2 4.2.	OBE Gel Met	N UND METHODIK	0 5 5
4	4.2 4.2	PR(1 2 4.2. 4.2.	OBE Gel Met .1	N UND METHODIK	0 5 5 5
4	4.2 4.2	PR(1 2 4.2. 4.2.	Gel Met .1 .2 .3	N UND METHODIK	0 5 5 5 5
4	4.2 4.2	PR(1 2 4.2. 4.2. 4.2.	OBE Gel Met .1 .2 .3 .4	N UND METHODIK 20 ändearbeit 20 hodik 21 Mikroskopie 22 Rasterelektronenmikroskop (REM-EDX) 22 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) 24 Mikrosonde 20	0 5 5 5 6
4	4.2 4.2 4.2 4.3	PR(1 2 4.2. 4.2. 4.2. 3	Gel Met .1 .2 .3 .4 Pro	N UND METHODIK 20 ändearbeit 20 hodik 21 Mikroskopie 22 Rasterelektronenmikroskop (REM-EDX) 22 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) 22 Mikrosonde 20 Den 20	0 5 5 5 6 6
4	4.2 4.2 4.3	PR(1 2 4.2. 4.2. 4.2. 3 MA	Gel Met 1 2 3 4 Pro	N UND METHODIK 20 ändearbeit 20 hodik 21 hodik 22 Mikroskopie 23 Rasterelektronenmikroskop (REM-EDX) 24 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) 24 Mikrosonde 26 Den 26 SKOPISCHE BESCHREIBUNG 27	0 5 5 5 6 6 7
4	4.2 4.2 4.3 4.3 1 5.2	PR(1 2 4.2. 4.2. 4.2. 3 MA 1	Gel Met 1 2 3 4 Pro KRC Erz	N UND METHODIK 20 ändearbeit 20 hodik 21 Mikroskopie 22 Rasterelektronenmikroskop (REM-EDX) 23 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) 24 Mikrosonde 24 Den 24 SKOPISCHE BESCHREIBUNG 24 2 2<	0 5 5 5 6 7 7
4	4.2 4.2 4.2 4.3 1 5.2	PR(1 2 4.2. 4.2. 4.2. 3 MA 1 2	Gel Met 1 2 3 4 Pro KRC Erz Net	N UND METHODIK 20 ändearbeit 21 hodik 21 Mikroskopie 22 Rasterelektronenmikroskop (REM-EDX) 21 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) 22 Mikrosonde 21 pskopische BESCHREIBUNG 22 engesteine im Lagerstättenbereich 21	0 5 5 5 6 7 9
4 5 6	4.2 4.2 4.2 4.3 1 5.2 5.2	PR(1 2 4.2. 4.2. 4.2. 3 MA 1 2 MIK	Gel Met 1 2 3 4 Pro KRC Erz Net	N UND METHODIK 20 ändearbeit 21 hodik 22 Mikroskopie 24 Rasterelektronenmikroskop (REM-EDX) 24 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) 24 Mikrosonde 24 pskOPISCHE BESCHREIBUNG 24 Pengesteine im Lagerstättenbereich 24 SKOPISCHE BESCHREIBUNG 34	0 5 5 5 5 6 6 7 7 9 9 1
4 5 6	4.2 4.2 4.2 4.3 1 5.2 5.2 1 6.2	PR(1 2 4.2. 4.2. 4.2. 4.2. 3 MA 1 2 MIK 1	Gel Met 1 2 3 4 Pro KRC Erz Net KRO	N UND METHODIK 20 ändearbeit 21 hodik 22 Mikroskopie 23 Rasterelektronenmikroskop (REM-EDX) 24 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) 24 Mikrosonde 24 Deen 24 PSKOPISCHE BESCHREIBUNG 25 Pengesteine im Lagerstättenbereich 24 SKOPISCHE BESCHREIBUNG 35 gefüge 35	0 0 5 5 5 6 6 7 7 9 1 1

	6.2	1 Haupt-Erzminerale	35
	6.2	2 Weitere Erzminerale	45
6	5.3	Nicht sulfidische Begleitminerale	59
	6.3	1 Akzessorien	62
6	5.4	Nebengestein	66
	6.4	1 Hauptgemenge	66
	6.4	2 Nebengemenge	68
	6.4	3 Akzessorien	71
7	GE	DCHEMIE	76
7	7.1	Auswertung der Hauptelemente	76
7	7.2	Auswertung der Spurenelemente	78
7	7.3	Charakterisierung der sedimentären Ausgangsgesteine	81
8	SPI	JRENELEMENT ANALYSE	85
8	3.1	Pyrit	85
8	3.2	Pyrrhotin	87
8	3.3	Sphalerit	88
8	3.4	Chalkopyrit	90
8	3.5	Vergleich der Spurenelementkonzentrationen in den analysierten Mineralen	91
8	3.6	Vergleich der Konzentrationen mit REM-Analysen	95
9			
c	GE	OTHERMOBAROMETRIE	97
	GE 9.1	OTHERMOBAROMETRIE	97 97
ç	GE 9.1 9.2	OTHERMOBAROMETRIE Chlorit Thermometer Siderit-Ankerit Thermometer	93 97 97 99
ç	GE 9.1 9.2 9.3	OTHERMOBAROMETRIE Chlorit Thermometer Siderit-Ankerit Thermometer Sphalerit Thermometer	97 97 99 99
ç ç	GE 9.1 9.2 9.3 9.4	Chlorit Thermometer Siderit-Ankerit Thermometer Sphalerit Thermometer Sphalerit Barometer	97 97 99 99 99
((((9.1 9.2 9.3 9.4 9.5	Chlorit Thermometer Siderit-Ankerit Thermometer Sphalerit Thermometer Sphalerit Barometer Arsenopyrit Thermometer	97 97 99 99 99 100 101
	9.1 9.2 9.3 9.4 9.5 9.6	Chlorit Thermometer Siderit-Ankerit Thermometer Sphalerit Thermometer Sphalerit Barometer Arsenopyrit Thermometer Chalkopyrit	97 97 99 99 99 100 101 102
	9.1 9.2 9.3 9.4 9.5 9.6 9.7	Chlorit Thermometer Siderit-Ankerit Thermometer Sphalerit Thermometer Sphalerit Barometer Arsenopyrit Thermometer Chalkopyrit Vergleich der Bildungsbedingungen	97 97 99 99 100 101 102 103
2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	9.1 9.2 9.3 9.4 9.5 9.6 9.7 AL	Chlorit Thermometer	97 97 99 99 99 100 101 102 103 104
9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9	9.1 9.2 9.3 9.4 9.5 9.6 9.7 AL ⁻ DIS	Chlorit Thermometer	97 97 99 99 99 99 99
د د د د د د د د د د د د د د د د د د د	9.1 9.2 9.3 9.4 9.5 9.6 9.7 AL ⁻ DIS 11.1	Chlorit Thermometer	97 97 99 99 99 99
د د د د د د د د د د د د د د د د د د د	9.1 9.2 9.3 9.4 9.5 9.6 9.7 AL⁻ DIS 11.1	Chlorit Thermometer	97 97 99 99 99 99 99

11.4	Geothermobarometrie	
11.5	Spurenelement Analyse	112
11.6	Altersdatierung	115
11.7	Genese und tektonische Stellung	115
12 SC	HLUSSFOLGERUNG	118
13 VEI	RZEICHNISSE	121
13 VE	RZEICHNISSE	121 121
13 VEI 13.1 13.2	RZEICHNISSE Literaturverzeichnis Tabellen	121
13 VEI 13.1 13.2 13.3	RZEICHNISSE Literaturverzeichnis Tabellen Abbildungen	

Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
а	Jahr
bdl	below-detection-limit (unter der Nachweisgrenze)
ged.	gediegen
etc.	et cetera
AKZ	Akzessorien
NG	Nebengestein
v.a.	vor allem
z.B.	Zum Beispiel
IMA	International Mineralogical Association
a.p.f.u.	Atoms per formula unit
n. s. BM	Nicht-sulfidische Begleitminerale
m%	Massenprozent
Py-IE_1	Pyrit-Imprägnationserz Typ 1
Py-IE_2	Pyrit-Imprägnationserz Typ 2
Ph-DE	Pyrrhotin-Derberz
Ph-IE	Pyrrhotin-Imprägnationserz
Cpy-IE	Chalkopyrit-Imprägnationserz
Sph-IE	Sphalerit-Imprägnationserz
Minerale	
Ар	Apatit
Ару	Arsenopyrit
Bol	Boulangerit
Bon	Bournonit
Chl	Chlorit
Сру	Chalkopyrit
Fsp	Feldspat
Gn	Galenit
Grt	Granat

Gud	Gudmundit
Jms	Jamesonit
Kb	Karbonat
Ms	Muskovit
Ph	Pyrrhotin
Ру	Pyrit
Qz	Quarz
Sid	Siderit
Sph	Sphalerit
Trt	Tetraedrit

1 Einleitung

1.1 Aufgabenstellung

Ziel der Arbeit ist die erzpetrographische und geochemische Analyse der polymetallischen Kupferlagerstätte Walchen bei Öblarn. Im Zuge einer mehrtägigen Geländearbeit werden Erzund Nebengesteinsproben genommen sowie Befahrungen des Stollensystems durchgeführt.

Bei der Analyse soll besonderes Augenmerk auf die komplexe Zusammensetzung der Metallsulfide gelegt werden. Eine Einteilung der unterschiedlichen Erz-Typen erfolgt anhand von Textur und Gefüge. Eine makroskopische sowie mikroskopische Beschreibung der Erze und Nebengesteine wird vorgenommen. Für die

Erfassung der unterschiedlichen Mineralphasen wird mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM-EDX) gearbeitet. Dafür werden Anschliffe, Dickschliffe und Dünnschliffe analysiert.

Für die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Nebengesteine wird eine Röntgenfluoreszenzanalyse durchgeführt. Analysiert werden Haupt- und Spurenelemente. Die Ergebnisse sollen Aufschluss über die Charakterisierung der Ausgangsgesteine geben. Zusätzlich werden Spurenelementkonzentrationen in Sulfidmineralen ausgewertet. Die Messungen erfolgen mittels LA-ICP-MS. Mit den geochemischen Daten werden die metamorphen Bildungsbedingungen ermittelt. Dabei werden unterschiedliche Geothermometer und -barometer angewendet.

Weiters wird im Zuge des MRI-DaMM Projekts (Datierung von Mineralisationsprozessen mittels innovativer Mikromineralanalysen) eine Altersbestimmung an Mikro-Uraninitkristallen durchgeführt. Die Messungen erfolgen mittels Elektronenstrahl-Mikrosonde an der Universität Graz. Die Datierung der akzessorisch auftretenden Minerale in den Erzproben soll Aufschluss über die Lagerstättenentwicklung und das Alter der Vererzung geben.

2 Lagerstättengeologische Einordnung

Die Kieslagerstätte Walchen gehört zum "Polymetallischen Erzbezirk Ennstaler-Quarzphyllite (IRIS–ID: 3065) und stellt die bedeutendste Vererzung in diesem Erzbezirk dar. Die Lagerstätte ist in der Geofast-Karten BMN-Kartenblatt 128-Gröbming (Pavlik, 2009, 2020) dargestellt.

2.1 Geographischer Überblick

Die ehemalige Kupfer-Lagerstätte Walchen liegt etwa sechs Kilometer südöstlich von Öblarn im Walchenbachgraben. Öblarn liegt im südlichen Ennstal, mittig positioniert zwischen Liezen und Schladming mit je 25 Kilometer Entfernung (Abbildung 1).



Abbildung 1: Geographischer Überblick Ennstal (BEV, 2021)

2.2 Geologisch-Tektonischer Überblick

Die Einordnung der Ennstaler Phyllite (Fritsch, 1953), auch Ennstaler Phyllitkomplex bzw. Ennstaler Phyllitzone (nach Pestal, et al. (2009) und Rupp et al. (2011)) oder "Ennstaler Phyllitzone" (Mandl et al., 2014) in ein großtektonisches Modell ist seit jeher unter Diskussion. Seit Schmid et al. (2004) und Froitzheim et al. 2008 wird die Ennstaler Phyllitzone mit der Kupferlagerstätte Walchen dem Koralpe-Wölz- Deckensystems zugeordnet.

Das Koralpe-Wölz-Deckensystem (K-W-DS) besteht aus mehreren tektonischen Decken, welche wiederum von lithostratigrafischen Komplexen aufgebaut sind, welche aufgrund ihrer unterschiedlichen Gesteinsvergesellschaftungen, Entwicklungsgeschichte, Metamorphoseprägungen und Geochronologischen Daten voneinander abgrenzbar sind. Charakteristisch für das K-W-DS sind fehlende permo-mesozoische Sedimentgesteine, welche im Zuge der Eoalpidischen Tektonik von ihrem kristallinen Basement abgeschert wurden (Schuster, 2015). Hat zwischen den Einheiten eine Relativbewegung stattgefunden, kann man diese Grenzflächen auch als Deckengrenze betrachten (Schmid, et al., 2004).

Im Bereich des Ennstales wird das Koralpe-Wölz-Deckensystems von Einheiten des Tirolisch-Norische-Deckensystem bzw. im äußersten Nordosten dem Veitsch-Silbersberg-Deckensystem überlagert. Oft liegt diese Grenze im Bereich von Seitenverschiebungen des SEMP-Störungssystem.



Abbildung 2: Geologischer Überblick Walchen, Lagerstätte (roter Punkt) (Quelle: GIS Steiermark)

Nach der früher gültigen großtektonsichen Einteilung durch Tollmann (1963) gehörten die Ennstaler Phyllite zur oberostalpinen Grauwackenzone. Die Wölzer Glimmerschiefer waren dem mittelostalpinen Kristallin zugeordnet. Nach Tollmann (1977) kam es in diesem Kontaktbereich während der alpidischen Hauptüberschiebung zu einer tektonischen Verschuppung, welche mit einer diaphthoritischen Überprägung verbunden ist.

Das Gebiet der Lagerstätte liegt im Grenzbereich zwischen Gesteinen des Wölz-Komplexes der liegenden Donnersbach-Decke im Süden und Gesteinen des "Ennstal Phyllit-Komplexes" der hangenden Ennstal-Decke im Norden (Abbildung 2). Die Grenzzone verläuft etwa Ost-West streichend und fällt zwischen 30° und 70° nach Norden ein.

Fritsch (1953) und Schlüter et al. (1984) ordnen die Erzlager, welche nur knapp oberhalb der Grenzzone liegen, der "Ennstaler Phyllitzone" zu. Unger (1968, 1969) positioniert die Lagerstätte in die Grenzzone, kann aber die Gesteine in diesem Grenzstreifen weder der "Ennstaler Phyllitzone" noch den Glimmerschiefern des Wölz-Komplexes zuordnen. Eine differente tektonische Position der Lagerstätte Walchen wird von Peer (1988, 1989) vertreten. Die Lagerstätte wird von ihm in den Grenzstreifen positioniert, jedoch wird dieser den Glimmerschiefern des Wölz-Komplexes zugeordnet.

Eine genaue Grenzziehung ist aufgrund der starken Überprägung der Gesteine durch metamorphe und vor allem Deformationsprozesse schwierig, wurden aber im Zuge der laufenden Kartierung des Kartenblatts 128-Gröbming neu beschrieben (Hejl, 2020).

2.3 Gesteine im Lagerstättenbereich

Das Koralpe-Wölz-Deckensystem besteht im Bereich der Lagerstätte aus zwei Gesteinseinheiten, dem Wölz-Komplex im Liegenden und dem Ennstal Phyllit-Komplex im Hangenden.

Gesteine des Wölz-Komplexes (Glimmerschiefer)

Im Süden wird die Lagerstätte befinden sich die "Wölzer Glimmerschiefer". Sie treten als Granatglimmerschiefer mit quarzitischen Lagen (mm bis cm) und Quarzknauern (cm bis dm) auf. Auch sind immer wieder metermächtige unreine Quarzite zwischengelagert. Mineralbestand der Glimmerschiefer ist Quarz, Muskovit (Serizit), Chlorit und Granatrelikte. Akzessorisch treten Graphit, Rutil, Titanomagnetit und Turmalin auf. Der Hellglimmeranteil überwiegt dem Chloritanteil deutlich. Gebietsweise tritt chloritisierter Granat als Nebengemengteil auf (Fritsch 1953a, Matura 1987). Weiter südlich des Lagerstättenbereichs befinden sich in den Glimmerschiefern eingelagert, die teilweise unreinen Kalzit- und Dolomitmarmore des Sölk-Gumpeneck-Marmors (Fritsch, 1953b, Unger 1968).

Grenzstreifen

Im Hangenden, zwischen Donnersbach- und Ennstal- -Decke liegt ein Grenzbereich. Charakteristisch sind weiße "Serizitquarzite" sowie weiße Serizitphyllite bzw. Serizitschiefer. Die Mächtigkeit des Grenzstreifens schwankt von einigen Zehnermetern bis 200-250 m Breite im Bereich der Lagerstätte (Unger 1968). Auffallend ist das Auftreten von mächtigen mylonitisierten Bereichen, welche typisch für Scherzonen sind (Peer, 1988, 1989).

Gesteine des Ennstal Phyllit-Komplexes

Der Ennstaler Phyllit-Komplex besteht hauptsächlich aus phyllitischen Gesteinen unterschiedlicher Zusammensetzung. Hauptgesteine sind Serizitphyllite, quarzitische Phyllite mit Einschaltungen von Grafitphylliten und Grafitquarziten. Gelegentlich treten Grünschiefer, karbonatische Phyllite und Serizitquarzite auf (Unger, 1968). Der Mineralbestand ist Quarz, Muskovit (Serizit), Chlorit, Karbonat (Ankerit). Akzessorisch treten Granat, Albit, Pyrit und Limonit auf (Fritsch, 1953a). Quarz ist das vorherrschende Hauptgemengteil, der Hellglimmeranteil überwiegt nur knapp gegenüber dem Chlorit (Matura, 1987). An der Basis sind die Gesteine stark mylonitisch überprägt (Fritsch, 1953a).

2.4 Eduktalter, Metamorphosegrad und Geochronologische Daten

Das Eduktalter der Glimmerschiefer sowie der Phyllite wird von Metz (1980) vom Ordovizium – Silur angenommen. Mikrofossilfunde (Chitinozoen) in den Ennstaler Phylliten ergaben ein Alter zwischen Oberordovizium und Silur (Priewalder& Schumacher, 1976).

Die Gesteine des Wölz-Komplexes zeigen anhand von Granatzonierungen zwei metamorphe Prägungen. Eine frühere wird dem Permischen Event zugeordnet, welche in den Granatglimmerschiefern amphibolitfazielle Bedingungen erreichte (Gaidies, et al., 2006).

Die sandigen- tonigen Ausgangsgesteine des Ennstal Phyllit-Komplexes, mit Kalkstein, Tuff und Kieselschiefer Einschaltungen wurden während der variszischen Orogenese einer niedriggradigen Regionalmetamorphose unterzogen (Priewalder & Schumacher, 1976). Für eine frühere metamorphe Prägung in Granat führenden Phylliten werden Bedingungen der oberen Grünschieferfazies angenommen, eine zeitliche Einordnung erfolgte bisher nicht (Schlüter et al, 1984).

Eine zweite Metamorphoseprägung im Wölz-Komplex zeigt Bedingungen der Amphibolitfazies (Gaidies, et al., 2006). Mit einem Temperaturgradienten von Südost Richtung Nordwest bzw. Ost nach West (Mandl et al., 2014). Am Kontakt zu dem Ennstal Phyllit-Komplex ist eine deutliche grünschieferfazielle Überprägung erkennbar. Anhand Geochronologischer K-Ar-Altern an Hellglimmern und Rb-Sr-Abkühlalter (Hejl, 1983; Rockenschaub, 1986) kann diese Metamorphose dem kreidezeitlichen Eoalpidischen Ereignis zugeordnet werden.

Auch die Gesteine des Ennstal Phyllit-Komplexes zeigen eine grünschieferfazielle Überprägung (Fritsch, 1953a) mit einem schwach abnehmenden Grad der Metamorphose Richtung Westen (Mandl et al., 2014). Anhand von K-Ar-Altern an Hellglimmern (Rockenschaub, 1986) wird diese Metamorphoseprägung dem kreidezeitlichen Eoalpidischen Ereignis zugeordnet. Nach (Unger, 1968) wurden die ursprünglich getrennten, altpaläozoischen Schichtpakete (Ennstaler Phyllit-Komplex und Wölz-Komplex) während der alpidischen Orogenese gegeneinander bewegt. Dadurch wurden die Glimmerschiefer am Kontakt zu den Phylliten in Bezug auf den Metamorphosegrad angeglichen. Ein wichtiges Unterscheidungskriterium stellt hier die unterschiedliche strukturelle Prägung der 2 Gesteins-Komplexe dar. Während im Wölz-Komplex ist eine E-W-streichende frühere offene Faltung erkennbar ist, welche Richtung Hangendes von einer jüngeren Isoklinalverfaltung mit einer diskreten Achsenflächenschieferung überprägt wird, sind diese jüngeren Strukturen im Ennstal Phyllit-Komplex das hauptprägende Strukturelement (neu interpretiert und modifiziert nach Fritsch, 1953; Unger, 1968; Priewalder & Schuhmacher, 1976; Peer, 1988, 1989).

3 Die Lagerstätte

In der Arbeit von Unger (1968) befindet sich eine detaillierte Beschreibung der Lagerstätte sowie eine Zusammenfassung älterer Arbeiten über die Kupferlagerstätte Walchen. Die folgenden Absätze fassen einige Kapitel von Unger (1968) zusammen und stellen die für die Arbeit relevante Details dar. Ergänzt werden diese durch weitere Quellen und eigene Befahrungen.

3.1 Bergbaugeschichte

Der Kupferbergbau in der Walchen begann vor mehr als 500 Jahren. Zumindest seit 1469 gibt es einen urkundlichen Beleg der Bergbautätigkeit in der Walchen, ältere bergbauliche Tätigkeiten sind anzunehmen. Bis zur endgültigen Stilllegung des Grubenbetriebs im Jahre 1958 hat der Bergbau viele Male den Besitzer gewechselt, wurde geschlossen und wieder in Betrieb genommen.

Unger (1968) teilt den Bergbau in drei Reviere. Die ältesten Stollen und Einbaue befinden sich im Osten des Bergbaureviers. Diese sollen laut älterer Literatur bis 1860 immer wieder in Betrieb gewesen sein. Im Mittel-Revier befinden sich die teilweise heute noch befahrbaren Stollen der Glückbau-, Johann Adam-, Salvator- und Thaddäus-Stollen. Das Mittel-Revier stand von 1680 bis 1858 in Betrieb und stellt auch den ertragreichsten Teil des Bergbaus dar. Wiederbewältigungsversuche am Thaddäus-Stollen, im Jahre 1891 sowie später zwischen 1938 bis zur Stilllegung, waren erfolglos. Das dritte Revier ist von geringer Relevanz: Im West-Revier befinden sich alle Stollen und Einbaue westlich vom Thaddäus-Stollen, also auch westlich des "Westlichen Hauptverwerfers".

Im Laufe der Zeit wurden zahlreiche Stollen, Strecken und Schächte in den Berg getrieben, um dem Erzkörper zu folgen. Daraus entstand ein mehrere Kilometer langes, komplexes Netzwerk aus verzweigten Strecken und Förderstollen. Der Grubenbau ist heute wegen mehrerer Verbrüche nicht mehr zugänglich. Nur mehr wenige Stollen sind einige Hundert Meter befahrbar. Diese befinden sich, mehr oder weniger, noch im Ursprungszustand und weisen Schrämspuren an den Ulmen auf.

Hervorzuheben ist, dass der Kupferbergbau Walchen während seines Bestehens immer eine eigene Erzaufbereitung und Verhüttung hatte (Köstler, 1993). Mehrere Standorte von Schmelzhütten und Schwefelöfen sind im Bergbaugebiet bekannt. Aus dem komplexen Erz konnten Cu, Au und Ag gewonnen werden (Redlich, 1903).

Im Jahre 1998 wurde der Bergbauverein Öblarn gegründet. Dieser beschäftigt sich mit den montanhistorischen Ereignissen im Walchental. Ziel ist die Erhaltung und Sanierung der

Bergbaustollen sowie der Schmelz- und Schwefelöfen. Zusätzlich betreibt der Verein den Öblarner Kupferweg, einen Schaupfad und ein Museum über die Bergbauvergangenheit in der Walchen.

3.2 Erzkörper

Die parallel verlaufenden Lagergänge liegen konkordant in den Nebengesteinen (Abbildung 3). Laut Unger (1968) liegen diese innerhalb des Grenzbereiches zu den Wölzer Glimmerschiefern. Nach Schlüter et al. (1984) liegt der Erzkörper in der Ennstaler Phyllitzone. Der Erzkörper streicht in etwa Ost-West und fällt mit den Nebengesteinen zwischen 30° und 70° nach Norden ein. Er besteht aus zumindest zwei annähernd parallel durchlaufenden, in etwa vier Kilometer weit nach Westen aufgeschlossenen Lagergängen. Nur im Bereich des "Schwarzen Sturz" befindet sich im Hangenden ein drittes Erzlager, welches wegen des hohen Siderit- und Ankerit-Gehalts auch als "Karbonatgang" bezeichnet wird. Die Mächtigkeit der einzelnen Erzlager nimmt von West nach Ost zu (0,5 m bis 4 m), sowie auch deren Wirtschaftlichkeit. Der Abstand zwischen den beiden Hauptlagern beträgt im Mittel etwa 80 m. Dazwischen befinden sich einige parallel verlaufende gering mächtige Erzkörper, die früher als "Kiesgrate" bezeichnet wurden. Die Tiefenerstreckung des Erzkörpers ist nicht bekannt, allgemein nimmt der Erzgehalt zur Teufe hin ab (Unger, 1968).



Abbildung 3: Kupferlagerstätte Walchen modifiziert aus Unger (1968)

Die Lagerstätte Walchen besitzt eine primäre und eine sekundäre Zone. Die Sekundärzone, auch Oxidationszone, reicht nur etwa 3 m tief und ist an die obertägig ausbeißenden Erzkörper gebunden. Hier treten folgende Sekundärminerale auf: Malachit, Azurit, Limonit, Gips, Devillin, Langit, Posnjakit und Linarit (IRIS online). Die charakteristische braune Farbe wird durch Limonit erzeugt. Diese von Limonit gefärbten Bereiche werden auch als "Brandenzonen" bezeichnet (Unger, 1968).

Die Primärzone lässt sich in zwei Arten von Vererzungen aufteilen.

1) Konkordante Erzlinsen

Dies sind im Serizitquarzit konkordant eingelagerte Erzlinsen, die als Derberz und Imprägnationserz auftreten. Das Derberz erreicht dabei eine maximale Mächtigkeit von 1-2 m. Die einzelnen Erzlinsen sind teilweise miteinander verbunden. Durch die starke tektonische Einwirkung auf die Erzlager wurden diese deformiert und abgetrennt. Man unterscheidet zwischen dem liegenden Lager (südlich), hangenden Lager (nördlich) und dem "Karbonatgang" als drittes Erzlager. Alle drei Erzkörper werden im Hangenden von Serizitphylliten (auch Serizitschiefer genannt) begleitet (Abbildung 5) (Unger, 1968).

2) Diskordante Gänge

Die diskordanten Gänge und feine Schnüre durchsetzen den älteren konkordanten Erzkörper. Diese jüngere Erzgeneration steht im Zusammenhang mit der alpidischen Orogenese. Im Zuge dieser Beanspruchung entstanden Erz-Mobilisate (Unger, 1968).

3.3 Tektonik



Abbildung 4: Tektonischer Bauplan der Lagerstätte (Unger, 1968)

Das gesamte Bergbaugebiet wird von NNO-SSW streichenden, steil stehenden (70° bis 90°), Richtung Westen einfallende Störungen zerteilt (Unger, 1968). Diese Bruchtektonik ist ober Tage wie unter Tage deutlich sichtbar. Alle größeren Verwürfe versetzen den östlichen Teil des Erzlagers nach Norden, also in das Hangende. Diese werden als "Hauptverwerfer" bezeichnet und sind Brüche mit Seitenverschiebung (Abbildung 4). Man unterschiedet zwischen dem östlichen Hauptverwerfer, der auch als "Schwarzer Sturz" bezeichnet wird, und dem "Westlichen Hauptverwerfer". Die Störungszonen stellen auch gleichzeitig die Grenzen der einzelnen Reviere dar. Innerhalb der beiden Störungen liegt das Mittel-Revier. Östlich des "Schwarzen Sturzes" liegt das Ost-Revier und im Westen des "Westlichen Hauptverwerfers" das West-Revier. Der vertikale Versatz liegt zwischen 80 und 230 m. Entlang der tektonischen Bewegungszonen wurden die Nebengesteine und auch die vererzten Bereiche stark mylonitisiert. Im Zusammenhang mit dieser Bruchtektonik stehen auch die häufig in den Stollen auftretenden Mylonitzonen (Unger, 1968). Schon Hegemann (1939) beschreibt eine starke Kataklase der Pyrite und sichtbare Rekristallisationsgefüge im Magnetkies, welche im Zusammenhang mit den tektonischen Ereignissen stehen.

3.4 Erzminerale und Gehalte

Bei der Kupferlagerstätte Walchen handelt es sich um eine polymetallische Sulfid-Lagerstätte von sehr komplexer Zusammensetzung. Vorherrschend sind Magnetkies und Pyrit, untergeordnet kommen Kupferkies, Sphalerit, Arsenkies und Galenit vor. Folgende Erzminerale sind bekannt: Pyrit, Pyrrhotin, Chalkopyrit, Galenit, Sphalerit, Arsenopyrit, Antimonit, Pyrargyrit und Gudmundit, Boulangerit, Freibergit, Zinnkies und gediegen Wismut. (Schlüter, et al., 1984; Unger, 1968). Die Erzminerale sind feinkörnig miteinander verwachsen. Großflächig treten Magnetkies und Pyrit auf. Die Gangart besteht aus Quarz, Phyllosilikaten und Karbonaten (Schlüter, et al., 1984). Sowohl die Derberz-Zonen als auch die Imprägnationszonen zeigen eine komplexe Zusammensetzung, lokale Unterschiede in der Erzzusammensetzung treten auf (Unger, 1968). Die Reichhaltigkeit und Mächtigkeit des konkordanten Erzkörpers variieren stark. Nach Unger (1968) bestehen die vererzten Schichten aus bis zu 25 m mächtigen hellen Serizitquarziten. Im Hangenden folgt jeweils der Serizitphyllit (Abbildung 5).

Unger (1968) fasst in seiner Arbeit alle zur Verfügung stehenden Erz-Analysen der früheren Jahre zusammen (1900 bis 1958). Er errechnet sich daraus folgende Durchschnittswerte:

Cu (59 Analysen):	1,53 %
Pb (48 Analysen):	2,10 %
Zn (45 Analysen):	2,75 %
S (59 Analysen):	31,84 %
Fe (36 Analysen):	30,60 %
As (31 Analysen):	0,45 %

Gehaltsangaben zu Gold und Silber variieren sehr stark. Werte für Silber liegen im Bereich von 30-225 g/t. Werte für Gold liegen zwischen 0,40-1,25 g/t. Die Arsengehalte sind mit spanischen Pyriten des Rio-Tinto-Distrikts zu vergleichen, welche von 0,2 bis 1,0 % Arsen besitzen (Unger, 1968).

Die Angaben zum Lagerstätteninhalt zeigen dieselbe Varianz wie die Angaben zu den Gehalten. Nach der Stilllegung im Jahre 1922 wurden Erzvorräte von etwa 50.000 t mitgeteilt. Durch den erhöhten Bedarf an Rohstoffen ab 1938 wurde der Abbau wiederaufgenommen. Nach Abschluss der Arbeiten im Jahre 1945 wurden vorgerichtete und wahrscheinliche Erzvorräte von etwa 420.000 t angegeben. Eine erneute Produktion wurde dennoch nicht aufgenommen. Bis zur endgültigen Stilllegung des Bergbaus im Jahre 1958 wurden sichtbare, vorgerichtete Vorräte von etwa 470.000 t genannt. Mit einer Erzmenge von etwa 4 t/m² und einer durchschnittlichen Erzmächtigkeit von 80-90 cm wurde eine wahrscheinlich vorhandene Erzmenge von etwa 870.000 t angegeben (Unger, 1968).



Abbildung 5: Auftreten von Serizitschiefer im Hangenden der vererzten Schichten (modifiziert nach Unger (1968))

3.5 Genese und tektonische Stellung

Laut Unger (1968 und 1969) sind die Vererzungen im Bergbaurevier Walchen an Grünschiefer gebunden. Eine primäre Entstehung im Zusammenhang mit Vulkaniten beziehungsweise deren Tuffen bis Tuffiten wurde vermutet. Diese wurden anschließend während der variszischen Orogenese metamorphosiert. Im Zuge der alpidischen Orogenese kam es zur Überprägung, Mobilisierung und Ausbildung von diskordanten Erzgängen (Unger, 1968). Die

dadurch entstandene zweite Erzgeneration durchschneidet die ältere in Form von feinen Schnüren und Gängen (Hegemann, 1939).

Hegemann (1939) vermutet nach geochemischen Analysen von 50 Pyriten eine syngenetische Bildung. Er setzt die Pyrite aus der Walchen wegen der MnO-Gehalte von 0,1 % mit jenen von Rammelsberg, Meggen und Kupferberg in Oberfranken gleich. Als wahrscheinlich hält er eine sedimentäre Bildung aus Sulfidgelen.

Unger (1968) merkt an, dass Pyrit-Erze in Quarz-Serizit-Gesteinen meist ohne andere Sulfide vorkommen und in Chlorit-reichen Gesteinen Pyrit häufig mit Kupferkies ausfällt. Innerhalb von basischen Gesteinen treten häufig, in größerer Entfernung zum Hauptlager, Bleiglanz und Zinkblende auf. Dies ist auch in der westlichen Fortsetzung des Walchen-Lagers zu sehen (Schwarzblei). Unger (1968) nimmt deshalb an, dass die polysulfidische Lagerstätte Walchen sedimentär-exhalativ entstanden und anschließend epimetamorphosiert und alpidisch regeneriert wurde. Er stellt den hypothetischen Entstehungsablauf auf der Basis des damaligen Forschungsstandes dar:

- 1) Geosynklinal-Stadium
- 2) Metamorphes Stadium
- 3) Alpidische Regeneration

Im Walchengraben wurde von Unger (1969) eine detaillierte geologische Aufnahme durchgeführt, welche im Lagerstättenbereich in Richtung Öblarn beginnt. Im Zuge der Vermessung konnten im Hangenden des Lagerstättenbereichs mehrere Pyrit-führende Brandenzonen in der Ennstaler Phyllitzone erkannt werden. Im Zusammenhang mit den Brandenzonen stehen die charakteristischen hellen Serizitphyllite. Diese Gesteine sind auf die Beeinflussung durch submarine exhalative Erzlösungen zurückzuführen (Unger, 1969). Die Erzlagen treten in räumlich und damit auch zeitlich getrennten Lagen auf. Dazwischen befinden sich "taube-Lagen" ohne Vererzung. Unger (1969) kommt zu dem Schluss, dass im Hangenden der Lagerstätte über einen längeren geologischen Zeitraum submarin exhalative Hydrothermen aktiv waren. Dabei kam es zum Absetzen von Pyrit zusammen mit Kupferkies, Bleiglanz und Zinkblende, wobei Pb und Zn vorwiegend in der späteren Phase ausgefällt wurden. Als Ablagerungsraum beschreibt Unger (1969) ein prävariszisches, ausgedehntes Meeresbecken (Eugeosynklinale), welches sich rasch abgesenkt hat und mit vulkanogenem und terrigenem Material befüllt wurde. Die heißen, wässrigen Lösungen am Meeresboden sind zusammen mit Grüngesteinen, sind initialvulkanischen Vorgängen zuzuschreiben. Unger (1969) merkt auch an, dass jede einzelne Vererzungszone in der nördlichen Grauwackenzone einen eigenen Entwicklungsablauf darstellt, wodurch die Unterschiede der einzelnen Vererzungszonen zu erklären sind.

Ein Alter der Vererzung konnte noch nicht bestimmt werden. Eine prävariszische Bildung wird von Unger (1969) angenommen. Auch Schlüter (1979) ordnet die Lagerstätte als altpaläozoische (Ordovizium bis Silur) submarin-exhalative Vererzung ein. Die stratiforme Lagerstätte soll in einem vulkano-sedimentären Komplex im Zusammenhang mit submariner, magmatischer Aktivität, des Typus Inselbogenvulkanismus, gebildet worden sein.

Schlüter et al. (1984) beschreiben die unmittelbaren Nebengesteine der Vererzung als ehemalig tonige und sandige Sedimente. Die Grüngesteine im Hangenden der Lagerstätte lassen jedoch auf eine orthogene Herkunft schließen. Spurenelementkonzentrationen von Cr, Ni und TiO₂ der Grüngesteine nehmen in der Klassifizierung von Leake (1964) den Bereich für Ortho-Grüngesteine ein. Mit Hilfe der Spurenelementgehalte konnten die Metatuffe im Diagramm nach Floyd & Winchester (1978) als vulkanische Produkte von Alkali-Basalten identifiziert werden (Abbildung 6, A). Die tektonische Stellung wurde mit Hilfe von Diskriminierungsdiagrammen von Pearce & Norry (1979) ermittelt (Abbildung 6, B). Die Metatuffe positionieren sich im Feld der Intraplattenbasalte. Der Sedimentationsrahmen lässt eine Ablagerung im Flachwassermilieu zu. Daher ordnen Schlüter et al. (1984) die Metavulkanite aus der Walchen einem frühpaläozoischen intrakontinentalen Riftsystem zu.



Abbildung 6: A: Diskriminierungsdiagramm für Metavulkanite aus Schlüter et al. (1984) B: Diskriminierungsdiagramm für tektonische Stellung aus Schlüter et al. (1984).

Schlüter et al. (1984) ergänzen, dass bekannte stratiforme Sulfidlagerstätten ähnliche Bildungsbedingungen und gleiche Merkmale aufweisen, wie sie auch in der Lagerstätte Walchen zu beobachten sind. Dazu gehören die stratiforme Wechsellagerung von Sulfiden mit marinen Sedimenten in unmittelbarer Umgebung von Grüngesteinen, niedrige Co-Ni-Gehalte in den Pyriten und eine Variation in der Spessartinkomponente von Granaten in räumlicher Abhängigkeit zum Erzlager.

4 Proben und Methodik

4.1 Geländearbeit

Die Geländearbeit im Bergbaurevier fand im Sommer 2020 (17. bis 20.8.) statt. Organisiert wurde die Exkursion und Probenahme vom Bergbauverein Öblarn und Ullrich Koch. Beteiligt waren unter anderem Univ.-Prof. Mag.rer.nat. Dr.mont. Frank Melcher, Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Heinrich Mali, Mag. Dr. Christoph Iglseder, Dipl.-Ing. Martin Lang, Dipl.-Ing. Martin Gassner, Prof. Dipl.Päd. Johann Eck, Ullrich Koch sowie weitere Bergbauinteressierte.

Im Zuge der Geländearbeit wurden zwei der vier heute noch zugänglichen Stollen (Thaddäusund Salvator-Stollen) befahren.

Befahrung Thaddäus-Stollen

Der Thaddäus-Stollen befindet sich im "Mittel-Revier" auf einer Höhe von etwa 1110 m NN. Der Stollen ist überwiegend trocken und verläuft gerade mit einer leichten Steigung. Die ersten ~70 Stollenmeter sind mit einem Betonausbau versehen (Abbildung 7 A). Die ursprüngliche Form des Stollens sowie alte Schrämspuren an den Ulmen und der Firste sind im restlichen Stollen gut zu erkennen. Laut Unger (1968) verläuft der Stollen 420 m im Granatglimmerschieferdiaphthorit. Danach folgt die Grenzzone, in der Gesteine des Wölzer Glimmerschieferkomplexes sowie der Ennstaler Phyllitzone auftreten. Dies entspricht dem Grenzstreifen, der von Fritsch (1953) und Unger (1968) beschrieben wird. Danach folgen Gesteine der Ennstaler Phyllitzone (Unger, 1968). Beide Einheiten treten im Stollen als dunkelgraue, sehr weiche und stark tektonisch beanspruchte Phyllite auf. An den Ulmen konnten auf den ersten 400 Stollenmetern zahlreiche Quarzknauern erkannt werden (Abbildung 7 B), welche charakteristisch für den Granatglimmerschieferdiaphthorit sind. Im Stollen folgt ca. 25 Meter nach dem "Westlichen Hauptverwerfer" (Stollenmeter 605) ein Streckenkreuz. Geradeaus, im Hangenden des liegenden Erzlagers, kommt nach etwa 50 m die Ortsbrust. Rechts ist nach etwa 5 m ein großer Verbruch. Links (nach Westen) verläuft für einige Meter der Leopoldi Gang. An diesem Streckenkreuz (Stollenmeter 630) ist das liegende Erzlager an der Firste aufgeschlossen und verläuft in Ost-West Richtung in der Grenzzone. Wenige Meter vor der Vererzung tritt Serizitquarzit auf und unmittelbar nach der Vererzung weißer Serizitschiefer. Entlang des Stollens konnten auch einige Mylonit-Zonen erkannt werden. Deutlich zu erkennen sind die oxidierten Zonen, an denen die Vererzung auftritt. Das Erzlager ist in Richtung Leopoldi Gang sichtbar und wird von Unger (1968) als verworfenes Trum des liegenden Lagergangs bezeichnet. Nach etwa 15 m ist der Leopoldi Gang verbrochen, jedoch kann man durch Übersteigen des Verbruchs tiefer vordringen. Die Strecke wurde im Serizitquarzit aufgefahren. Die Erzproben "LE" stammen von hier.

Weiters wurden sieben Nebengesteinsproben entlang des Stollenprofils im Thaddäus-Stollen genommen. Drei Proben stammen aus dem Nebengestein im Hangenden des Erzlagers und vier Proben aus dem Liegenden des Erzlagers, wobei jeweils eine Probe unmittelbar aus dem Kontaktbereich des Erzes zum Nebengestein stammt.



Abbildung 7: A: Stollenmundloch Thaddäus-Stollen, B: Quarzknauern im Thaddäus-Stollen

Befahrung Salvator Stollen

Der Salvator Stollen liegt wie der Thaddäus-Stollen im "Mittel-Revier" und befindet sich auf einer Höhe von etwa 1150 m NN. Der Stollenboden ist teilweise mehrere Zehner Zentimeter mit Grubenwasser bedeckt und weist eine leichte Steigung auf. Der Stollen befindet sich ausschließlich im Wölzer Glimmerschiefer. Entlang dieser Strecke sind einige tektonisch stark beanspruchte Zonen zu sehen. Nach 280 m erreicht man einen Totalverbruch. Das Erzlager ist nicht mehr anzutreffen. Ziel des Stollens war der liegende Lagergang.

Im Zuge der Exkursion wurde mit der Entwässerung des Johann Adam Stollens begonnen (Abbildung 8, A). Der Stollen liegt auf etwa 1260 m NN und stellt eine weitere Verbindung zum liegenden Lagergang her. Leider war eine Befahrung wegen schlechter Wetter (hohe CO₂-Werte) nicht möglich. Laut Unger (1968) wurde der Stollen in Granatglimmerschieferdiaphthorit aufgefahren. Das ursprüngliche Stollenprofil ist deutlich zu

erkennen und Schrämspuren sind noch sehr gut erhalten. Ein paar Höhenmeter unterhalb des Mundlochs liegen der ehemalige Klaubplatz sowie die Halde, welche dem Stollen zugeordnet wird. Von hier stammt die Probe JA01.



Abbildung 8: A: Stollenprofil Johann-Adam Stollen (Foto: Dipl.-Ing. Martin Lang), B: Halde Georgi Stollen (Foto: Johann Eck)

Weiters wurde im Revier nach Mundlöchern gesucht, die auf ältere, bereits verbrochene Stollen hinweisen. Vermutlich konnte das Mundloch, welches zum Fundgrube Stollen gehört, wiedergefunden werden. Dieses befindet sich im alten Ost-Revier auf etwa 1540 m NN und somit deutlich über er anderen Stollen. Das Mundloch liegt im Graben, welcher rechts des "Schwarzen Sturzes" verläuft. Der Graben ist unwegsam, steil und mit Hangschutt und Vegetation bedeckt. Die Gesteine zeigen stellenweise stark oxidierte Bereiche, was auf eine Vererzung hindeutet. Vereinzelt konnten kleine Pyrit-Bänder im Gestein erkannt werden. Unger (1968) vermutet hier einen Ausbiss des liegenden Lagergangs. Aus dem Bereich des Mundloches stammt die Probe FG01.

Einige Meter unter des vermuteten Stollens Fundgrube befindet sich das Mundloch zum Georgi Stollen. Es liegt direkt oberhalb der Forststraße, ein paar Meter östlich des "Schwarzen Sturzes" auf etwa 1480 m NN. Direkt unterhalb des Mundlochs befindet sich die Halde. Die rotbraune Oxidation auf den Gesteinen ist gut zu erkennen (Abbildung 8). Der Georgi Stollen liegt im alten Ost Revier und ist durch eine kleine Öffnung für einige Meter zugänglich. Eine Befahrung wurde nicht durchgeführt.

Einige Meter oberhalb der "Fundgrube" befindet sich eine Forststraße (etwa 1560 m NN), welche vermutlich eine alte Halde anschneidet. Der Boden zeigt eine deutlich rote Färbung

und im Hang konnten Stücke von stark verwittertem Erz erkannt werden. Direkt oberhalb lässt die Morphologie des Geländes auf die Position eines Mundloches schließen. Trotz Bohrungen mit einer Hand-Bohrschnecke in den weichen, erdigen Hang, konnte kein Mundloch entdeckt werden.



Abbildung 9: A: Goldflitter, Größe 1,2mm (Foto: Eduard Schittelkopf), B: Erzbänder im Nebengestein (Serizitquarzit), Aufschluss 017

Folgt man der Forststraße nach Norden, erreicht man nach einigen Metern den Graben in dem der "Schwarze Sturz" verläuft. Deutlich zu erkennen sind die stark oxidierten Zonen, welche eine rotbraune Verfärbung aufweisen. Hier konnten im Nebengestein mehrere feine, etwa 0,5 – 1 cm dicke Erzbänder erkannt werden (Abbildung 9 B). Diese Erzlagen werden von Unger (1968) als "Imprägnationserz" bezeichnet. Mit der Lupe sind Pyrit Kristalle zu erkennen. Die Erzbänder liegen konkordant im Nebengestein. Beim Nebengestein handelt es sich um hellen Serizitquarzit. Hier wurden Proben von den Erzbändern genommen (Probe 017).

Wenige Meter neben dem Knappenhaus verläuft der Walchenbach. Dieser wird von den Bächen Neudeggbach und Wolfseggraben gespeist, die das Walchen-Revier durchschneiden. Der Walchenbach ist der Vorfluter des Walchengrabens und mündet in die Enns. Im Bach befinden sich zahlreiche Blöcke, welche eine rotbraune Oxidation zeigen und teilweise ausgiebige Vererzungen aufweisen. Aus dem Walchenbach stammt die Probe "Bach". Im Laufe der Exkursion wurden auch die Sedimente aus dem Walchenbach beprobt. Mit Hilfe von Waschrinnen und Waschpfannen wurden Schwermineralkonzentrate hergestellt. Die Konzentrate wurden auch Goldflitter erkannt (Abbildung 9). Folgt man dem Walchengraben nach Öblarn, befindet sich westlich des Walchenhofs ein Ausbiss des Erzlagers. Er stellt die westliche Fortsetzung der Lagergänge dar. Laut Unger (1968) handelt es sich dabei hauptsächlich um Bleiglanz der zu Schwarzblei (Galenit und Cerusit) umgewandelt wurde. Der etwa 10 - 15 cm mächtige Gang liegt konkordant im Nebengestein. Im Liegenden tritt Serizitquarzit auf, im Hangenden eher Serizitphyllite. Die Proben "Blei-Gang" stammen von diesem Ausbiss.

Weiters wurde eine Grünschieferprobe (005) genommen. Diese stammt von einem Aufschluss im Ennstal, etwas nördlich von Niedergstatt.

Eine Liste aller Proben befindet sich im Anhang.

4.2 Methodik

Für eine bestmögliche Analyse der Gesteinsproben wurden folgende Methoden angewandt.

4.2.1 Mikroskopie

Auflicht-Mikroskopie

Mit Hilfe der Auflicht-Mikroskopie wurden die vererzten Gesteinsroben in den hergestellten Anschliffen und Dickschliffen untersucht. Zusätzlich wurden auch die Nebengesteine analysiert, da häufig disseminierter Pyrit auftritt. Zur Mineralbestimmung wurde ein optisches Mikroskop vom Typ Olympus BX40 mit einer Auflicht-Apparatur TH30 verwendet. Weiters wurde zur Dokumentation, Auswertung des Sulfidbestandes und Aufnahme von Bildern mit einem digitalen Mikroskop vom Typ Keyence VHX-6000 gearbeitet. Mit Hilfe der Auswerte-Software am digitalen Mikroskop konnte der modale Sulfidbestand der vererzten Bereiche ermittelt werden.

Durchlicht-Mikroskopie

Mit Hilfe der Durchlicht-Mikroskopie wurden die Nebengesteine in den Dünnschliffen analysiert. Zur Mineralbestimmung wurde ein optisches Mikroskop vom Typ Olympus BX40 verwendet. Zusätzlich wurde mit dem digitalen Mikroskop vom Typ Keyence VHX-6000 gearbeitet.

4.2.2 Rasterelektronenmikroskop (REM-EDX)

Proben unterschiedlicher Erz-Typen wurden zuerst mit dem Auflichtmikroskop ausgewählt. Von Interesse ist ein hoher Sulfid-Gehalt, um eine vollständige erzpetrographische Analyse durchzuführen. Vor der Analyse wurden die Anschliffe mit Kohlenstoff bedampft. Die Charakterisierung der Elementzusammensetzung der Minerale wurde mit der Energiedispersiven-Röntgenstrahlen-Analyse (EDX) Methode durchgeführt. Verwendet wurde das Gerät Zeiss EVO MA 10 mit einem Bruker Nano XFlash Detector 430-M am Lehrstuhl für Geologie und Lagerstättenkunde der Montanuniversität Leoben. Es wurde mit der Auswertesoftware Esprit-Standalone gearbeitet. Die Analysen von Sulfiden und Silikaten wurde mit einer Spannung von 15 oder 20 kV durchgeführt. Der Arbeitsabstand von etwa 10 mm wurde eingehalten.

4.2.3 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Für die geochemische Analyse wurden die Nebengesteinsproben aus dem Thaddäus-Stollen, sowie zwei weiterer Proben, verwendet. Analyseziel ist die Hauptelement- sowie Spurenelement-Zusammensetzung der Gesteine. Die Proben wurden zuerst mit einem Hammer und einem Backenbrecher vorzerkleinert. Danach wurde mit Hilfe der Achat-Scheibenschwingmühle am Lehrstuhl für Erdölgeologie (Gerät: Fritsch Laborette) ein Pulver aufgemahlen. Bei jedem analysefeinen Pulver wurde der Glühverlust ermittelt. Dabei wurden die Proben bei 1050 °C für 2,5 Stunden im Muffelofen geglüht. Im Anschluss wurden aus den geglühten Pulvern Schmelztabletten hergestellt. Als Flussmittel wurde eine Mischung aus 66,67 %, Lithium Tetraborat, 32,83 % Lithium Metaborat und 0,50 %Lithiumiodid der Firma Claisse verwendet. Die Schmelztabletten wurden mit einem Verhältnis von 1:8 (1,0000 g (±0,0005) Probe mit 8,0000 g (±0,0005) Flussmittel) hergestellt. Das Gemisch wurde im Platintegel bei 1200 °C im Schmelztabletten am Lehrstuhl für Geologie und Lagerstättenkunde der Montanuniversität Leoben. Verwendet wurde das RFA-Spektrometer "Axios Max Advanced" der Firma PANalytical mit integrierter Software. Kalibriert wurde das Spektrometer mit Gesteinsstandards der GeoPT-Serie.

4.2.4 Mikrosonde

An den Uraniniten, welche in den Proben LE1, LE2 und WA11 enthalten sind, wurde eine Altersdatierung durchgeführt. Verwendet wurde eine Elektronenstrahl-Mikrosonde vom Typ Jeol JXA 8530F Plus Hyper Probe am Institut für Erdwissenschaften der Universität Graz. Die Analysen wurden mit 15 kV und 5,000 nA durchgeführt. Gearbeitet wurde mit der wellenlängendispersiven-Röntgenstrahlen-Analyse (WDX). Die Analysezeit betrug in etwa zwei Minuten. Die Quantifizierung der chemischen Zusammensetzung erfolgte durch den Vergleich mit Standards. Die gemessenen Röntgenspektren und Standards sind in Tabelle 1 dargestellt.

Detektor	Elemente	Standard
DETI	Са Кα	Plagioklas
PEIJ	S Κα	Baryt
тар	Υ Lα	Y-Al-Granat
IAP	Si Kα	Plagioklas
DETI	Th Mα	Th-Metall
PEIL	U Μα	U-Metall
DETU	Pb Mα	Crocolite
PEIN	Th $M\alpha$	Th-Metall
LIF	Ce Lα	Ce-Phosphat

 Tabelle 1: Detektierte Röntgenspektren und Standards

4.3 Proben

Insgesamt wurden 76 Proben in Form von Dünn-, Dick- und Anschliffen analysiert. Darunter waren 63 Erzproben und 13 Nebengesteins-Proben. Eine Tabelle mit allen Proben befindet sich im Anhang.

5 Makroskopische Beschreibung

5.1 Erze

Die Erz-führenden Gesteine bestehen im Allgemeinen aus hellem Quarzit bis Serizitquarzit. Diese sind teilweise stark geschiefert und brüchig. Die Proben haben häufig eine rostbraune bis rötliche Färbung, an unverwitterten Stellen zeigen sie eine überwiegend helle, weißlich bis gräuliche Farbgebung. Quarz ist oft und deutlich zu erkennen. Die Schieferungsflächen weisen häufig einen seidigen Glanz auf. Die Oberflächen zeigen teilweise grüne bis blaue Verwitterungsminerale (Abbildung 10, A). Weiters treten weiße und rostbraune Calcit-Krusten auf, die stark mit Salzsäure reagieren (Abbildung 10, B). Generell zeigen die Proben keine Reaktion mit Salzsäure, jedoch sind einige Risse mit Calcit gefüllt.



Abbildung 10: A: Blau-grüne Verwitterungsminerale (Probe 19FM25), B: Weiße und rostbraune Calcit-Krusten (Probe: LE4)

Die Gesteinsproben weisen einen deutlich sichtbaren Sulfid-Anteil auf, wobei es sich meist um Pyrit, Magnetkies und Chalkopyrit handelt. Makroskopisch kann man zwischen zwei Erz-Typen unterscheiden:

1) Imprägnationserz

Die Vererzung tritt in Bändern oder "Clustern" auf, mit wenigen Millimetern bis einigen Zentimetern Mächtigkeit (Abbildung 11 B). Die Sulfidbänder liegen konkordant im Gestein und wurden mit diesem verfaltet. Die Bänder bestehen größtenteils aus feinkörnigen, eng verwachsenen Mineralen. Vereinzelt erkennt man wenige Millimeter große, idiomorphe Pyrit-Kristalle. Teilweise sind auch wenige Millimeter große Magnetkies-, Bleiglanz- und Zinkblende-Aggregate mit bloßem Auge zu erkennen.

Auffällig sind die stellenweise vorkommenden Quarzknauern und die damit verbundene Chalkopyrit Vererzung. (Abbildung 11 A). Chalkopyrit wurde während der Metamorphose remobilisiert und tritt als Rissfüller in den ebenfalls metamorph entstandenen Quarzknauern auf. In manchen Proben treten auch bis zu einige Zentimeter große Karbonate auf, die auffällig große Chalkopyrit Vererzungen aufweisen (Abbildung 11 C).



Abbildung 11: verschiedene Erzproben, A bis C Imprägnationserz, A: Quarzknauer mit Chalkopyrit (LE4), B: Bänderung LE2 C: Karbonat mit Chalkopyrit (LE1), D: Derberzprobe (JA01),

2) Derberz

Der zweite Erz-Typ besteht überwiegend aus verschiedenen Erzmineralen, in denen die Gangart makroskopisch nicht näher bestimmt werden kann. Diese werden als Derberz bezeichnet (Abbildung 11 D). Deutlich zu erkennen ist, dass die feinkörnige Masse überwiegend aus Magnetkies besteht. Es sind auch noch andere Sulfide eingelagert. Teilweise sind Millimeter große Pyrit und Chalkopyrit-Aggregate zu erkennen.

5.2 Nebengesteine im Lagerstättenbereich

Die Nebengesteine im engeren Lagerstättenbereich zeigen teilweise ein sehr unterschiedliches Aussehen, besitzen aber auch gemeinsame Merkmale. Den größten Unterschied zeigen sie durch das Auftreten von Mineralen der Granatgruppen. Diese konnten nur in den Proben um den Georgi Stollen erkannt werden (Abbildung 12 A, B). Weiters ist die Farbgebung ein wesentliches Unterscheidungsmerkmal. Weitere Proben aus der unmittelbaren Umgebung des Georgi-Stollens (19FM21) zeigen ein sehr ähnliches Erscheinungsbild, wie die Proben aus dem Liegenden des Thaddäus-Stollens. Auffällig ist, dass die Probe (19FM20) eine sehr große Ähnlichkeit mit den Serizitquarziten aus dem Hangenden der Vererzung aufweist. Beide zeigen eine feine, enggestellte Schieferung und die oftmals auftretenden Quarzknauern. Vereinzelnd sind kleine Hellglimmerblättchen auf den Schieferungsflächen erkennbar.

Die Gesteinsproben aus dem Thaddäus-Stollen stammen Wölzeraus den Glimmerschieferkomplex sowie aus dem Grenzstreifen zwischen den beiden Einheiten (Unger 1968). Alle Proben aus dem Liegenden (L01-L04) der Vererzung besitzen ähnliche makroskopische Merkmale. Die Gesteine zeigen eine sehr eng gestellte Schieferung, die Farbgebung ist grau bis dunkelgrau. Makroskopisch sind Quarz, Serizit und teilweise Chloritgruppen Minerale zu erkennen. Die Schieferungsflächen weisen einen seidigen Glanz auf und zeigen deutlich sichtbare Lineationen (Abbildung 12 C). Kennzeichnend sind die vielen kleinen (mm) und großen (cm bis dm) Quarzknauern die das Gestein durchziehen (Abbildung 12 D). Weitere Merkmale sind die vielen feinen Falten und das deutlich sichtbare S-C-Gefüge, das auch in den Dünnschliffen gut zu erkennen ist. Im Bereich des Thaddäus-Stollens ist das Gestein mürbe und weich. Die Gesteine zeigen eine sehr starke tektonische Beanspruchung. Auf den Schieferungsflächen können mit der Lupe kleine Hellglimmerblättchen erkannt werden. Gesteinsproben in unmittelbarer Nähe der Vererzung weisen eine intensive tektonische Beanspruchung auf. Auffällig ist auch, dass deutlich weniger Quarzknauern das Gestein durchziehen. Nördlich der Vererzung und damit im Hangenden, kommen Gesteine vor, die von Unger (1968) dem Grenzstreifen zwischen Wölzer Glimmerschiefern und Ennstaler Phyllitzone zugeordnet werden. Dabei handelt es sich um Serizitphyllite und Serizitquarzite (H01-H03). Die Gesteine haben eine auffällige helle, weiße Farbgebung (Abbildung 12 E). Proben unmittelbar an der Vererzung zeigen eine auffällige rotbraune Farbgebung (Abbildung 12 F). Makroskopisch sind Quarz und Serizit erkennbar. Die Schieferungsflächen weisen Lineationen auf. Auf den Schieferungsflächen sind vereinzelt kleine Hellglimmerblättchen mit der Lupe zu erkennen, Serizit überwiegt aber deutlich. Die Gesteine haben eine sehr eng gestellte Schieferung, sind mürbe und brechen blättrig. Ein SC-Gefüge ist deutlich zu erkennen (Abbildung 12 E).



Abbildung 12: A: Granate auf den S-Flächen (Probe 19FM19), B: Granat in Schnittfläche (Probe 19FM22), C: Lineationen auf S-Flächen (Probe L01), D: Quarzknauern in Schnittfläche (Probe L04), E: S-C-Gefüge in Schnittfläche (Probe 19FM20), F: Serizitquarzit (H01)

6 Mikroskopische Beschreibung

6.1 Erzgefüge

Insgesamt wurden 64 Erzproben unter dem Auflicht-Mikroskop ausgewertet, sowie 25 Proben mit dem Rasterelektronenmikroskop analysiert. Mit Hilfe des Auflicht-Mikroskops können die Sulfide anhand von Helligkeit (Reflexionsvermögen) und Farbeindruck unterschieden werden. Das Rasterelektronenmikroskop misst die chemische Zusammensetzung der Minerale und dient somit zur Unterscheidung. Zusätzlich zu den Hauptelementen wurden Nebenelemente gemessen, die häufig im Kristallgitter eingebaut werden. Die Nachweisgrenze liegt hier bei 0,1 - 0,3 %.

Die Proben zeigen im Allgemeinen einen sehr hohen Grad an Vererzung, welcher auch makroskopisch gut erkennbar ist. Das Erz besteht aus unterschiedlichen, miteinander verwachsenen Metallsulfiden. Die Mineralparagenese deutet auf ein gleichzeitiges Wachstum der Sulfide hin. Einschlüsse treten häufig auf. Die Sulfide zeigen eine deutliche metamorphe Rekristallisation. Die n. s. BM und das Erz zeigen eine gemeinsame tektonische Beanspruchung. Kataklase an Pyrit-Kristallen ist häufig zu sehen (Abbildung 13). Chalkopyrit und Pyrit treten, durch metamorphe Mobilisierung, häufig als xenomorphe Rissfüller auf. Metamorphe Gefügemerkmale, wie Gleichkörnigkeit und "triple-junction"-Verwachsungen sind oft vorhanden (Abbildung 13).



Abbildung 13: A: Kataklase von Pyriten mit Chalkopyrit (gelb) als Rissfüller (LE2), B: Pyrit mit "triple-junction"-Verwachsungen (LE3)

In vielen Proben ist entweder Pyrit oder Pyrrhotin vorherrschend. Dies hängt vom Fe/S-Verhältnis ab. Chalkopyrit kommt in stark wechselnden Anteilen vor. Die anteilsmäßige Zusammensetzung der Erze in den einzelnen Proben ist oft sehr unterschiedlich. Man kann
zwischen Derberz und Imprägnationserz unterscheiden. Die komplexe Zusammensetzung des Erzes ist in beiden Gruppen zu sehen.

DERBERZ

Die Derberzproben bestehen überwiegend aus einer kompakten, xenomorphen Masse von Magnetkies. Einschlüsse von anderen Sulfiden sind selten. Häufig zeigt die Mineralvergesellschaftung Verwachsungen mit Sphalerit, Chalkopyrit und Galenit. Idiomorphe Pyrit- und Arsenopyrit-Kristalle kommen teilweise vor und werden von Pyrrhotin ummantelt (Abbildung 14 A). Abkürzung: "Ph-DE".

IMPRÄGNATIONSERZ

Die Imprägnationserze lassen sich wiederum in unterschiedliche Gruppen einteilen. Hierbei wird zwischen dem vorherrschenden Sulfid unterschieden. Alle Gruppen zeigen ein lagiges und bänderartiges Gefüge. Die Mächtigkeit der Bänder variiert zwischen wenigen Millimetern bis einigen Zentimetern.

1) Pyrit-Imprägnationserze

In diesen Proben dominiert Pyrit. Zusammen mit Pyrit treten in der Mineralvergesellschaftung Chalkopyrit, Sphalerit, Galenit und untergeordnet andere Sulfide auf. In der Mineralparagenese kommt auch Pyrrhotin teilweise vor, dieser ist mit Pyrit und den anderen Sulfiden verwachsen. Pyrit ist sehr häufig idiomorph ausgebildet und besitzt zahlreiche Einschlüsse (Abbildung 14 B). Abkürzung: "Py-IE_1".

Eine Untergruppe des Pyrit-Imprägnationserzes (Typ 2) bilden jene Proben, in denen disseminierte Bänder von Pyrit im Nebengestein auftreten (Abbildung 14 C). Dominiert werden die Lagen von Pyrit, welcher überwiegend idiomorph, aber auch xenomorph auftritt. Einschlüsse im Pyrit sind hier selten. Andere Sulfide, wie Chalkopyrit und Sphalerit, treten in der Mineralparagenese nur selten auf. Abkürzung: "Py-IE_2".

2) Pyrrhotin-Imprägnationserz

Dies Gruppe wird von Magnetkies dominiert, welcher häufig in feinen, wellenartigen Bändern auftritt (Abbildung 14 D). Die Paragenese besteht aus Pyrrhotin, Sphalerit, Chalkopyrit und Galenit. Sphalerit ist deutlich häufiger als Chalkopyrit. Weitere Sulfide treten nur untergeordnet auf. Die Mineralvergesellschaftung hat große Ähnlichkeit mit jener des Derberzes. Das Gefüge ist jedoch verschieden, hier ist das Erz eng mit der Gangart verwachsen. Abkürzung: "Ph-IE".



Abbildung 14: Unterschiedliche Erzgefüge A: Derberz (JA01), B: Py-IE_1 (WA3170) C: Py-IE_2 (FG01), D: Ph-IE (WA4), E: Cpy-IE (WA3196), F: Sph-IE (WA3187)

3) Chalkopyrit-Imprägnationserz

Diese Proben bestehen überwiegend aus einer kompakten, xenomorphen Masse von Chalkopyrit (Abbildung 14 E). In der Mineralparagenese treten Sphalerit und Pyrrhotin auf. Zusätzlich kommen in geringen Mengen Galenit und Pyrit vor. Als n. s. BM kommen überwiegend Quarz oder Karbonate vor. Auffällig sind die großen länglichen Glimmergruppen Minerale, welche mit Chalkopyrit verwachsen sind(Abbildung 15). Daraus lässt sich schließen, dass es sich hier um metamorphe Mobilisate handelt, die als Rissfüller auftreten. Abkürzung: "Cpy-IE".

4) Sphalerit-Imprägnationserz

In diesen Proben dominiert Sphalerit. Insgesamt kommt diese Art der Vererzung nur in 3 Proben vor. Die Ausbildung der Zinkblende ist xenomorph und Einschlüsse sind häufig vorhanden. In der Mineralparagenese treten Zinkblende mit Chalkopyrit und Galenit auf (Abbildung 14 F). Teilweise ist auch Magnetkies mit Sphalerit verwachsen. Kleine idiomorphe Pyrit Kristalle werden von Sphalerit umhüllt. Die Gangart besteht aus Karbonaten, Quarz und Phyllosilikaten (Glimmer und Chlorit). Ilmenit kommt gehäuft in der Gangart vor. Abkürzung: "Sph-IE".

Modaler Mineralbestand

Um den modalen Mineralbestand der Sulfide bestimmen zu können, wurden mit Hilfe des digitalen Auflicht-Mikroskops Bilder der Anschliffe angefertigt. Die Software des Mikroskops unterscheidet dabei zwischen dem unterschiedlichen Reflexionsvermögen der einzelnen Minerale. Zusätzlich wurde in den vererzten Bereichen eine automatische Flächenvermessung durchgeführt. Bei dieser Methode werden alle stark reflektierenden Minerale automatisch von der Software erfasst (Abbildung 15). In einem vorgegebenen Bereich von 4 x 4 Flächen-Einheiten (Objektiv Z20, 50-fache Vergrößerung) wurden die Minerale gezählt, vermessen und anschließend der Anteil bezogen auf die gesamte Fläche ausgegeben. Insgesamt wurden 37 Anschliffe analysiert. Der durchschnittliche Sulfidanteil in den vererzten Bereichen liegt bei 29 Vol%. Der Wert kommt hauptsächlich durch die sehr häufig auftretenden Minerale Pyrit, Magnetkies und Chalkopyrit zustande. Der höchste Sulfidgehalt von 83 Vol% wurde in der Derberzprobe WA3194 gemessen. Flächenmäßig vereinzelt auftretende Begleitminerale und Einschlüsse von anderen Sulfiden werden von der Software nicht erfasst und können nicht separat berücksichtigt werden. Probleme gab es auch bei der Erkennung von stark alteriertem Magnetkies, da dieser durch die Mineralumwandlung unterschiedliche Reflexionsfarben aufweist. Die Werte sind im Allgemeinen von der gewählten Probe und vom ausgewählten Bereich abhängig. Der modale Mineralbestand aller analysierten Proben ist im Anhang gelistet (Tabelle 55, Anhang).



Abbildung 15: Vergleich A: Bild im Auflichtmikroskop, B: Flächenvermessung der Sulfide (Probe LE1)

6.2 Erz-Mineralchemie

6.2.1 Haupt-Erzminerale

Pyrit

Pyrit ist neben Magnetkies das am häufigsten vorkommende Erzmineral. Er dominiert in den Pyrit-Imprägnationserzen, tritt aber auch sehr häufig in anderen Gruppen der Imprägnationserze auf. Im Derberz ist Pyrit eher selten bis gar nicht vertreten.

Unter dem Auflichtmikroskop ist Pyrit durch seine hellgelbe bis weißliche Farbe zu erkennen. Durch die starke tektonische Beanspruchung sieht man teilweise unter gekreuzten Polarisatoren eine schwache Anisotropie. Eine Kataklase der Pyrite ist oftmals sichtbar (Abbildung 13 A). Teilweise tritt Pyrit auch als xenomorpher Rissfüller in Quarzknauern auf. In einer Probe konnte Pyrit in einer länglichen, wellenartigen Ausbildung erkannt werden (Abbildung 16 C). Diese Form ist durch eine duktile Deformation während tektonischer Beanspruchung erklärbar.

Häufig zeigt der Schwefelkies eine idiomorphe Ausbildungsform (Abbildung 16 A), kommt aber teilweise auch xenomorph vor. Korrodierte Ränder sind besonders am Kontakt zur Gangart zu erkennen. Ist der Pyrit im Magnetkies eingebettet, sind vereinzelt Umwandlungen zu sehen. Die Korngrenzen sind bei den meisten Kristallen gut sichtbar. Die Größe der Pyrit Kristalle variiert von einigen Mikrometern bis zu mehreren Millimetern. Die Verwachsungen sind je nach Paragenese Typ unterschiedlich. Die Mineralvergesellschaftung deutet aber auf ein gleichzeitiges Wachstum hin. Häufig wird Pyrit von Chalkopyrit umgeben, ist aber auch mit Sphalerit, Galenit und anderen Sulfiden verwachsen. Einschlüsse in Pyrit sind oftmals zu sehen, die Größe der Einschlüsse variiert von wenigen Mikrometern bis zu 100er µm. Die Sulfide in den Einschlüssen wechseln stark. Die meisten Nebengemengteile wurden in Einschlüssen von Pyrit gefunden. In Schliffen, in denen Pyrit und Magnetkies auftreten, wird Pyrit von Magnetkies umhüllt (Abbildung 16 D). Umwandlung von Magnetkies zu Pyrit oder Pyrit-Sprossung konnte nicht erkannt werden. Weiters sind in einigen Proben Arsenopyrit-Einschlüsse im Pyrit zu sehen.



Abbildung 16: A: idiomorpher Pyrit (WA3185), B: Einschlüsse in Pyrit (WA3170), C: duktile Deformation (LE4), D: Pyrit umgeben von Pyrrhotin (WA2)

Messungen am Rasterelektronenmikroskop (REM-EDX) zeigen, dass Pyrite aus allen Erz-Typen zusätzliche Elemente (Co, Ni, As, Se) beinhalten (Abbildung 17,Tabelle 2). Ausreißer nach oben sind bei allen Nebenelementen häufig. Die Summe von 3 Atomen pro Formeleinheit (FE) kann durch Runden gering abweichen.



N= 283	m% Co	m% Ni	m% As
max	3,56	1,70	2,24
MW	0,55	0,12	0,16
Md	0,44	0,00	0,06

Abbildung 17: Boxplot Diagramm (Co, Ni, As) und Maxima, Mittelwerte und Median der eingebauten Elemente in Pyrit (normierte m%)

Selten wird nur ein zusätzliches Element substituiert. Am häufigsten wird Kobalt eingebaut. Besonders hohe Kobalt Gehalte zeigt die Probe WA7 (Sph-IE), hier liegt der Mittelwert bei 1,06 m%. Auffällig oft kommen erhöhte Gehalte von Co, Ni und As in den Pyriten der Py-IE_2 vor. Besonders wenig wird in den Pyriten aus den Cpy-IE eingebaut.

Erz-Typ	Probe	m% S	m% Fe	m% Co	m% Ni	m% As
Py-IE_1	LE4 26	49,69	49,75	0,07	0,26	0,00
Py-IE_1	WA3185a 54	48,20	49,84	1,38	0,00	0,58
Py-IE_2	FGO1 18	48,66	48,55	0,48	0,65	1,34
Py-IE_2	017_2 17	48,14	49,08	0,97	1,70	0,00
Ph-IE	Bach 68	48,32	49,52	0,05	1,33	0,31
Ph-IE	WA3178 57	49,47	49,73	0,32	0,22	0,26
Cpy-IE	19FM27 61	53,16	46,59	0,25	0,00	0,00
Cpy-IE	LE1 22	48,80	50,54	0,64	0,00	0,01
Ph-DE	Mali 210	50,01	49,06	0,93	0,00	0,00
Sph-IE	WA7 56	49,00	47,44	3,51	0,00	0,05
Erz-Typ	Probe	FE S	FE Fe	FE Co	FE Ni	FE As
Py-IE_1	LE4 26	1,90	1,09	0,00	0,01	0,00
Py-IE_1	WA3185a 54	1,86	1,10	0,03	0,00	0,01
Py-IE_2	FGO1 18	1,88	1,07	0,01	0,01	0,02
Py-IE_2	017_2 17	1,86	1,09	0,02	0,04	0,00
Ph-IE	Bach 68	1,86	1,10	0,00	0,03	0,01
Ph-IE	WA3178 57	1,89	1,09	0,01	0,00	0,00
Cpy-IE	19FM27 61	1,99	1,00	0,01	0,00	0,00
Cpy-IE	LE1 22	1,87	1,11	0,01	0,00	0,00
Ph-DE	Mali 210	1,91	1,07	0,02	0,00	0,00
Sph-IE	WA7 56	1,88	1,05	0,07	0,00	0,00
a.p.f.u.						

Tabelle 2: Auswahl einiger Messwerte (REM-EDX) für Pyrit

In Abbildung 18 sind die Nebenelemente in Streudiagrammen dargestellt. Man sieht, dass Kobalt deutlich häufiger in den Pyriten enthalten ist. In vielen Pyriten sind beide Elemente enthalten. Bei hohen Gehalten ist meist nur ein Element enthalten.



Abbildung 18: Streudiagramm Co/Ni und Co/As (m%)

Pyrrhotin

Magnetkies kommt neben Pyrit am häufigsten vor. Besonders in den Derberzproben ist er dominant. In den Imprägnationserzen tritt Pyrrhotin eher untergeordnet auf. Nur in der Gruppe der Ph-IE hat er einen großen Anteil. In dieser Gruppe tritt er in Form von wellenartigen Bändern auf.



Abbildung 19: A: alterierter Magnetkies mit "birds-eye" Struktur (Blei-Gang_1), B: Magnetkies verwachsen mit Chalkopyrit (gelb) und Sphalerit (grau) (WA3194)

Magnetkies zeigt unter dem Auflichtmikroskop eine cremige, bräunliche Farbe. Charakteristisch sind die starken blau-grauen Anisotropiefarben bei gekreuztem Polarisator. Auffällig sind auch die unterschiedlich gefärbten Zerknitterungslamellen, die durch tektonische Beanspruchung entstanden. Die allgemeine Ausbildungsform von Pyrrhotin ist xenomorph. Korngrenzen sind nur selten sichtbar. Einschlüsse kommen kaum vor. Verwachsungen mit anderen Sulfiden sind häufig. Besonders oft sind Verwachsungen mit Sphalerit, Chalkopyrit und Galenit (Abbildung 19) zu beobachten. Pyrit und Arsenopyrit werden vielfach von Magnetkies ummantelt.

Vielmals ist alterierter Magnetkies zu erkennen. Besonders in den Imprägnationserzen tritt er oftmals in Form von "birds-eye"-Strukturen in Erscheinung (Abbildung 19). Vom Rand ausgehend wandelt sich Magnetkies in ein "Zwischenprodukt" um, welches aus Markasit und Pyrit besteht. Diese Pseudomorphosen nehmen den Platz des Pyrrhotins ein. Diese feinkörnige Masse oxidiert besonders schnell und ist oft nur als grau-schwarzes Gemenge zu erkennen.

Tabelle 3: Maxima, Mittelwerte und Median der eingebauten Elemente in Pyrrhotin (normierte m%)

N=204	m% Co	m% Ni
max	1,70	1,03
MW	0,49	0,08
Md	0,48	0,00



Abbildung 20: Boxplot Diagramm (Co, Ni) und Streudiagramm Co/Ni (m%)

Messungen am Rasterelektronenmikroskop (REM-EDX) zeigen den Einbau von Co und Ni in allen Erz-Typen (Abbildung 20, Tabelle 3, Tabelle 4). Kobalt ist häufig als einziges Element vorhanden, teilweise kommt Kobalt zusammen mit Nickel vor. Nur wenige Proben enthalten erhöhte Gehalte von Co und Ni. Die chemische Formel variiert je nach Polytyp zwischen FeS bis Fe₁₀S₁₁ (IMA, 2021).

Erz-Typ	Probe	m% S	m% Fe	m% Co	m% Ni	m% As	m% Se
Ph-DE	Mali 219	38,94	59,69	0,65	0,04	0,68	0,00
Ph-DE	WA3194 49	41,16	57,68	0,00	0,69	0,46	0,00
Ph-DE	JA01 10	43,35	53,91	0,99	0,23	0,63	0,12
Ph-IE	WA3178 69	36,94	61,23	1,70	0,00	0,14	0,00
Ph-IE	WA13 83	37,68	61,41	0,51	0,10	0,30	0,00
Ph-IE	WA3 40	37,04	61,75	0,94	0,00	0,27	0,00
Py-IE_1	WA3173 46	36,70	61,12	0,84	0,00	1,34	0,00
Py-IE_2	017_2 103	40,38	58,54	1,00	0,00	0,07	0,00
Sph-IE	Blei_II 95	37,12	62,41	0,48	0,00	0,00	0,00
Erz-Typ	Probe	FE S	FE Fe	FE Co	FE Ni	FE As	FE Se
Ph-DE	Mali 219	7,91	6,96	0,07	0,00	0,06	0,00
Ph-DE	WA3194 49	8,25	6,64	0,00	0,08	0,04	0,00
Ph-DE	JA01 10	8,59	6,14	0,11	0,03	0,05	0,01
Ph-IE	WA3178 69	7,58	7,22	0,19	0,00	0,01	0,00
Ph-IE	WA13 83	7,70	7,21	0,06	0,01	0,03	0,00
Ph-IE	WA3 40	7,60	7,27	0,11	0,00	0,02	0,00
Py-IE_1	WA3173 46	7,56	7,23	0,09	0,00	0,12	0,00
Py-IE_2	017_2 103	8,12	6,76	0,11	0,00	0,01	0,00
Sph-IE	Blei_II 95	7,61	7,34	0,05	0,00	0,00	0,00
anfu							

Tabelle 4: Auswahl einiger Messwerte (REM-EDX) für Pyrrhotin

Chalkopyrit

Kupferkies ist in fast allen Proben in unterschiedlichen Mengen vertreten. Dominant ist er im Cpy-IE, welches fast ausschließlich aus Kupferkies besteht. Während der Metamorphose kam es zur Mobilisierung von Kupferkies. Dieser wurde dann in den metamorph entstandenen Quarzknauern als Rissfüller ausgefällt. Weiters tritt er in großen Mengen im Zusammenhang mit Karbonaten auf.

Unter dem Auflichtmikroskop ist Kupferkies durch sein charakteristisches "eierspeis-gelb" sehr gut zu erkennen. Chalkopyrit tritt immer xenomorph in Erscheinung und zeigt oftmals Sphalerit-Einschlüsse (Abbildung 21). Entmischungen mit anderen Sulfiden kommen teilweise vor. Verwachsungen mit Sphalerit, Galenit, Pyrit und Magnetkies treten vielmals auf.

Tabelle 5: Maxima, Mittelwerte und Median der eingebauten Elemente in Chalkopyrit (normierte m%)

N=251	m% Se	m% Ag	m% In
max	1,68	1,45	0,95
MW	0,13	0,08	0,04
Md	0,00	0,00	0,00



Abbildung 21: A: Chalkopyrit mit Pyrrhotin, Apatit und Muskovit verwachsen (LE1), B: Kupferkies mit Sphalerit (grau) verwachsen (WA3181)

Mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops (REM-EDX) konnte der Einbau von anderen Elementen in der Kristallstruktur nachgewiesen werden. Neben den Hauptelementen Fe, Cu und S werden des Öfteren Se, Ag und In substituiert. Am häufigsten wird Se eingebaut, Ag und In konnten nur untergeordnet nachgewiesen werden (Abbildung 22, Tabelle 5). Ausreißer nach oben treten oftmals auf. Sichtbar ist, dass häufig nur ein Element eingebaut wird (Abbildung 22).

Auffällig ist, dass Kupferkies im Cpy-IE eine geringe Abweichung von der idealen Zusammensetzung aufweist, wohingegen Chalkopyrit in anderen Erz-Typen deutlich höhere Gehalte an substituierten Elementen zeigt (Tabelle 6).



Abbildung 22: Boxplot Diagramm (Se, Ag, In) und Streudiagramm Ag/Se (m%)

Erz-Typ	Probe	m% S	m% Fe	m% Cu	m% Se	m% Ag	m% In
Cpy-IE	19FM27 155	34,46	30,97	34,55	0,00	0,02	0,00
Cpy-IE	LE1 33	35,17	30,79	34,04	0,00	0,00	0,00
Cpy-IE	WA3196 11	34,73	30,71	34,56	0,00	0,00	0,00
Sph-IE	Blei_II 42	34,70	30,80	34,51	0,00	0,00	0,00
Ph-IE	WA3178 29	35,82	31,95	31,60	0,00	0,25	0,38
Ph-IE	Bach 81	35,61	31,88	30,93	0,38	0,25	0,95
Py-IE_1	LE2 65	31,34	39,47	28,22	0,07	0,90	0,00
Py-IE_1	LE4 49	35,06	30,58	34,36	0,00	0,00	0,00
Py-IE_2	FGO1 22	34,70	33,09	31,44	0,00	0,77	0,00
Ph-DE	WA2 111	34,89	31,12	33,49	0,41	0,09	0,00
Erz-Typ	Probe	FE S	FE Fe	FE Cu	FE Se	FE Ag	FE In
Cpy-IE	19FM27 155	1,98	1,02	1,00	0,00	0,00	0,00
Cpy-IE	LE1 33	2,01	1,01	0,98	0,00	0,00	0,00
Cpy-IE	WA3196 11	1,99	1,01	1,00	0,00	0,00	0,00
Sph-IE	Blei_II 42	1,99	1,01	1,00	0,00	0,00	0,00
Ph-IE	WA3178 29	2,04	1,04	0,91	0,00	0,00	0,01
Ph-IE	Bach 81	2,03	1,05	0,89	0,01	0,00	0,02
Py-IE_1	LE2 65	1,83	1,32	0,83	0,00	0,02	0,00
Py-IE_1	LE4 49	2,00	1,00	0,99	0,00	0,00	0,00
Py-IE_2	FG01 22	1,99	1,09	0,91	0,00	0,01	0,00
Ph-DE	WA2 111	2,00	1,02	0,97	0,01	0,00	0,00
a.p.f.u.							

Tabelle 6: Auswahl einiger Messwerte (REM-EDX) für Chalkopyrit

Sphalerit



Abbildung 23: A: Sphalerit mit Pyrrhotin verwachsen (WA13), B: Chalkopyrit Entmischungen in Sphalerit (WA4)

Zinkblende ist wie Chalkopyrit in fast allen Proben in unterschiedlichen Mengen vorhanden. Dominant ist sie im Sph-IE, welches fast ausschließlich aus Zinkblende besteht. Besonders häufig tritt ZnS in Pyrrhotin-reichen Proben auf und ist auch mit diesem verwachsen. Unter dem Auflichtmikroskop ist ZnS durch seine dunkelgraue Reflexionsfarbe zu erkennen. Rötliche Innenreflexe sind teilweise zu sehen. Die Ausbildungsform ist ausschließlich xenomorph. Häufig treten Chalkopyrit-Entmischungen in Tröpfchenform auf (Abbildung 23). Mineralvergesellschaftungen zwischen Kupferkies, Magnetkies, Pyrit, Galenit und Zinkblende kommen oftmals vor. Innerhalb von Pyrit tritt Sphalerit in Form von Einschlüssen auf.

Zinkblende ist ein Träger von seltenen Elementen wie Co, Cd, In, Ge und Ga. Mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops (REM-EDX) konnte der Einbau von Fe, Co, Cd und In nachgewiesen werden. Am häufigsten wird Fe eingebaut (Tabelle 7). Im Durchschnitt liegt der Fe-Anteil bei über 8 m%, Ausreißer nach unten sind häufig (Abbildung 24). Der Fe-Gehalt nimmt mit abnehmendem Zn-Gehalt zu (Abbildung 25). Sphalerit bildet eine Mischreihe zwischen FeS und ZnS aus. Fe-reicher Sphalerit kann bis zu 56 mol% FeS einbauen (Chareev, et al., 2017). Cd, Co und In kommen eher untergeordnet vor, Ausreißer nach oben kommen häufig vor (Abbildung 24). Sichtbar ist, dass viele Zinkblenden mit einem Fe-Anteil von etwa 9 m% auch geringe Mengen an Cd einbauen (Abbildung 25).

Tabelle 7: Maxima, Mittelwerte und Median der eingebauten Elemente in Sphalerit (normierte m%)

N=357	m% Fe	m% Co	m% Cd	m% In
max	24,38	0,78	1,44	0,94
MW	8,46	0,09	0,16	0,09
Md	8 <i>,</i> 90	0,01	0,15	0,07



Abbildung 24: Boxplot Diagramme für Co, Cd, In und Fe (m%)



Abbildung 25: Streudiagramme Fe/Zn und Fe/Cd (m%)

Alle Erz-Typen enthalten geringe Mengen an den substituierten Elementen (Tabelle 8). Auffällig ist, dass die Sph-IE Probe WA7 einen deutlich geringeren Fe-Anteil von durchschnittlich 3,74 m% aufweist (47 Messungen). Die anderen Sph-IE-Proben zeigen Fe-Gehalte um die 8-9 m%.

Erz-Typ	Probe	m% S	m% Zn	m% Fe	m% Co	m% Cd	m% In
Sph-IE	Blei_II 20	33,19	58,24	8,45	0,00	0,12	0,00
Sph-IE	WA7 20	32,74	65,75	1,33	0,00	0,05	0,14
Sph-IE	WA3187 50	33,62	57,03	9,24	0,12	0,00	0,00
Cpy-IE	LE1 20	33,14	54,34	12,17	0,25	0,10	0,00
Cpy-IE	19FM27 44	33,88	55,38	10,36	0,00	0,34	0,04
Ph-DE	JA01 89	33,38	59,01	7,30	0,00	0,00	0,31
Ph-IE	Bach 31	33,77	55,77	9,60	0,00	0,78	0,08
Py-IE_1	WA11 22	33,25	59,24	7,07	0,00	0,19	0,25
Py-IE_1	WA3170 16	33,55	55,97	9,74	0,09	0,39	0,26
Erz-Typ	Probe	FE S	FE Zn	FE Fe	FE Co	FE Cd	FE In
Sph-IE	Blei_II 20	1,00	0,86	0,15	0,00	0,00	0,00
Sph-IE	WA7 20	1,00	0,98	0,02	0,00	0,00	0,00
Sph-IE	WA3187 50	1,00	0,84	0,16	0,00	0,00	0,00
Cpy-IE	LE1 20	0,99	0,80	0,21	0,00	0,00	0,00
Cpy-IE	19FM27 44	1,01	0,81	0,18	0,00	0,00	0,00
Ph-DE	JA01 89	1,00	0,87	0,13	0,00	0,00	0,00
Ph-IE	Bach 31	1,01	0,82	0,16	0,00	0,01	0,00
Py-IE_1	WA11 22	1,00	0,87	0,12	0,00	0,00	0,00
Py-IE_1	WA3170 16	1,00	0,82	0,17	0,00	0,00	0,00
a.p.f.u.							

	Tabelle 8: Auswahl	einiger Messwerte (REM-EDX) für Sphalerit
--	--------------------	---------------------	---------	-----------------

6.2.2 Weitere Erzminerale

Arsenopyrit

Arsenopyrit wurde in 8 Proben beobachtet. Er kommt im Derberz und im Imprägnationserz vor. Unter dem Auflichtmikroskop erscheint Arsenopyrit etwas heller und weißlicher als Pyrit. Bei gekreuztem Polarisator sind rot-braune Anisotropiefarben sichtbar. Die Ausbildungsform ist meist idiomorph (Abbildung 26). Teilweise sind die Kristalle zerbrochen und die Risse mit Sulfiden gefüllt. In den Rissen kommen oft Sulfosalze wie Fahlerze, Boulangerit und teilweise auch Ag-Au-Hg-Phasen vor. Arsenopyrit tritt gemeinsam mit Pyrrhotin und Pyrit auf. Arsenkies ist teilweise als Einschluss im Pyrit zu erkennen (Abbildung 26), kommt aber auch als Einschluss in Chalkopyrit vor.



Abbildung 26: A: idiomorphe Arsenopyrit-Kristalle (weiß) ummantelt von Pyrrhotin (braun) (JA01), B: Arsenopyrit-Kristall (weiß) im Pyrit (gelblich)(19FM24)

Mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops (REM-EDX) konnte der Einbau von anderen Elementen nachgewiesen werden (Tabelle 10). Häufig wird Fe durch Co und Ni substituiert, As kann durch Sb ersetzt werden (Bindi, et al., 2012). In den analysierten Proben wird oftmals Fe durch Co ersetzt, fast alle Proben zeigen geringe Mengen an Co (Abbildung 27). Ni ersetzt nur selten Fe und As wird nur vereinzelt durch Sb substituiert. Ausreißer nach oben kommen häufig bei Ni und Sb vor. In einigen Proben wird Co und Ni gemeinsam ersetzt (Abbildung 27). Besonders hohe Co- und Ni-Gehalte wurden in den Arsenopyriten der Pyrrhotin-Derberzprobe JA01 gemessen. Die Zusammensetzung der Arsenopyrite ist in allen Erz-Typen ähnlich (Tabelle 9).

Erz-Typ	Probe	m% S	m% Fe	m% As	m% Co	m% Ni	m% Sb
Ph-DE	JA01 55	21,05	39,69	37,84	1,01	0,28	0,13
Ph-DE	WA2 69	21,60	36,10	41,68	0,62	0,00	0,00
Py-IE_1	WA3173 37	21,34	34,88	42,88	0,89	0,00	0,00
Py-IE_2	19FM24 78	20,81	36,81	41,78	0,60	0,01	0,00
Cpy-IE	WA3196 6	21,55	36,22	41,32	0,39	0,28	0,23
Erz-Typ	Probe	FE S	FE Fe	FE As	FE Co	FE Ni	FE Sb
Ph-DE	JA01 55	1,04	1,13	0,80	0,03	0,01	0,00
Ph-DE	WA2 69	1,07	1,03	0,88	0,02	0,00	0,00
Py-IE_1	WA3173 37	1,06	1,00	0,91	0,02	0,00	0,00
Py-IE_2	19FM24 78	1,04	1,05	0,89	0,02	0,00	0,00
Cpy-IE	WA3196 6	1,07	1,03	0,88	0,01	0,01	0,00
a.p.f.u.							

Tabelle 9: Auswahl einiger Messwerte (REM-EDX) für Arsenopyrit

Tabelle 10: Maxima, Mittelwerte und Median der eingebauten Elemente in Arsenopyrit (normierte m%)

N=109	m% Co	m% Ni	m% Sb
max	2,80	0,88	2,74
MW	0,45	0,07	0,11
Md	0,35	0,00	0,00



Abbildung 27:Boxplot Diagramm (Co, Ni, Sb) und Streudiagramm Co/Ni (m%)

Bleiglanz

Bleiglanz tritt in allen Proben in geringen Mengen auf. Unter dem Auflichtmikroskop ist er durch seine hellgraue Reflexionsfarbe zu erkennen. Teilweise sind die charakteristischen dreieckigen Spalt-Ausbrüche zu erkennen (Abbildung 28). Die Ausbildungsform ist ausschließlich xenomorph. Besonders häufig kommt er in den Derberzproben vor, wo er mit Pyrrhotin verwachsen ist. Häufig tritt er auch in Einschlüssen von Pyrit auf und bildet in

Chalkopyrit-reichen Proben großflächige Verwachsungen mit Kupferkies. Oftmals geht Galenit Mineralparagenesen mit Fahlerz, Boulangerit, Bournonit und anderen "seltenen Sulfiden" ein. Bi-Sb-Legierungen treten als Einschlüsse in Bleiglanz auf. Verwachsungen mit Ag-Au-Hg-Phasen kommen auch vor (Abbildung 28).

Mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops (REM-EDX) konnte der Einbau von Se, Ag und Sb nachgewiesen werden. Häufig wird Pb durch Ag und Sb substituiert. Dabei kann Bleiglanz bis zu 2 m% Ag beinhalten. Schwefel wird durch Se ersetzt. In den analysierten Proben treten oftmals geringe Mengen an Se auf (Tabelle 11). Sb ersetzt teilweise Pb. Ag-Gehalte konnten nur in wenigen Proben gemessen werden, der Mittelwert liegt unter der Nachweisgrenze. Eine vermehrte Anreicherung in einem Erz-Typ konnte nicht erkannt werden.



Abbildung 28: A: Galenit mit Dreiecks-Ausbrüchen verwachsen mit Kupferkies (gelb) (WA3180), B: Galenit mit Bi-Sb Phasen Einschluss verwachsen mit Ag-Au-Hg Phasen (REM-BSE, Probe "Mali")

Tabelle 11: Maxima, Mittelwerte und Median der eingebauten Elemente in Galenit (normierte m%)

N= 281	m% Se	m% Ag	m% Sb
max	0,85	1,57	2,57
MW	0,13	0,02	0,11
Md	0,00	0,00	0,00

Fahlerze

Fahlerze sind in allen Erz-Typen enthalten, wobei sie in geringen Mengen auftreten. Besonders oft konnten sie in Py-IE erkannt werden. Eine Ausnahme ist die Probe "Mali", in der die Fahlerze großflächig und oftmals auftreten (Abbildung 29). Die Ausbildungsform ist xenomorph und Verwachsungen mit anderen "seltenen Sulfiden" sind häufig. Besonders oft treten Verwachsungen mit Bleiglanz und Boulangerit auf. Teilweise sind auch komplexe Mineralparagenesen in Einschlüssen und Rissen zu erkennen (Abbildung 29).

Fahlerz ist ein Sammelbegriff für eine umfangreiche Gruppe von komplexen Sulfid-Mineralen. Dabei spielen die Halbmetalle As und Sb die Rolle eines Metalls in der Kristallstruktur. Tennantit (As-Fahlerz) und Tetraedrit (Sb-Fahlerz) sind die Hauptvertreter der Tetraedritgruppe. Zwischen den beiden Mineralen besteht eine lückenlose Mischreihe, in denen Cu durch Fe, Zn, Ag oder Hg ersetzt wird (Friese, et al., 2008).



Abbildung 29: A: Fahlerz (grau) als Einschluss im Pyrit und als xenomorphe Phase zwischen Pyrit (Probe "Mali"), B: Verwachsung: Fahlerz (dunkelgrau), Bleiglanz (grau) und Bi-Sb Phase (hellgrau) (REM-BSE, Probe: WA11)

Tennantit: $Cu_{12}[S|As_4S_{12}]$ Tetraedrit: $Cu_{12}[S|Sb_4S_{12}]$

Freibergit bildet eine eigene Serie in der Tetraedritgruppe. Er wird auch als Ag-Tetraedrit bezeichnet (Petterson & Miller, 1986). Ag-Atome ersetzen dabei Cu-Atome an zwei verschiedenen Positionen im Kristallgitter. Die Definition Freibergit steht im Moment unter Debatte, da die Grenze zwischen Ag-reichem Tetraedrit und Freibergit nicht bekannt ist. Weiters wurde eine eigene Mineralspezies, Argentotetraedrit (Welch, et al., 2018), eingeführt, die im Kristallgitter zusätzlich zu Fe auch Zn einbaut. Auch bei dieser Spezies ist die Grenze zu Ag-reichem Tetraedrit nicht bekannt. Zusätzlich gibt es eine Argentotennantit-Spezies, erstmals beschrieben von Spiridonov et al. (1986). Diese besitzt wie Freibergit 6 Ag-Atome (Biagioni, et al., 2020).

Freibergit: $Ag_6[Cu_4Fe_2]Sb_4S_{12}$ Argentotetraedrit: $Ag_6Cu_4(Fe,Zn)_2Sb_4S_{13}$ Argentotennantit: $Ag_6[Cu_4Zn_2]As_4S_{13}$

Biagioni et al. (2020) hat auf Basis aller bis heute bekannten Veröffentlichungen zu Ag-führenden Tetraedritgruppen-Mineralen ein Diagramm entworfen. In diesem ist das Verhältnis zwischen Einheitszellenparameter und Ag-Anteil pro Formeleinheit aufgetragen (Abbildung 30). Hier werden Ag-führende Tetraedrite, abhängig vom Ag-Anteil, in drei Gruppen eingeteilt.



Abbildung 30: Beziehung zwischen Einheitszellenparameter und Ag-Gehalt (apfu) (Biagioni, et al., 2020)

Tabelle 12: Maxima, Mittelwerte und Median der eingebauten Elemente in Fahlerzen (normierte m%)

N= 66	m% Fe m% Zn		m% Ag
max	8,59	6,01	28,21
MW	5,98	1,14	9,71
Md	5,78	1,46	6,43

Die Analysen mit REM-EDX zeigen den Einbau von Fe, Zn und Ag. In den analysierten Proben tendieren die meisten Fahlerze zu Tetraedrit. Nur 2 Analysen tendieren zu Tennantit und kommen in einer Py-IE-Probe (WA3173) vor. Auffällig ist, dass die meisten Fahlerze einige m% Ag einbauen (Tabelle 12). Die Fahlerze sind somit ein potentieller Ag-Lieferant in den Erzen. Umgerechnet auf Atome pro Formeleinheit (a.p.f.u.) sind im Mittel 1-2 Ag-Atome vorhanden. Einige Proben beinhalten mehr als 3 Ag-Atome und können so in die Freibergit-Serie nach Biagioni et al. (2020) eingeordnet werden.



Abbildung 31: Streudiagramme für Nebenelemente im Fahlerz (m%)

Das Streudiagramm Ag/Cu zeigt, dass es zwei Gruppen von Fahlerzen gibt. Deutlich sichtbar ist auch, dass der Ag-Gehalt mit abnehmendem Cu-Gehalt zunimmt (Abbildung 31). Im As/Sb Diagramm überwiegt die Gruppe mit dem höheren Sb-Gehalt (Tetraedrite) deutlich. Im Diagramm Fe/Cu ist zu erkennen, dass alle Fahlerze Cu und Fe einbauen. Im Zn/Cu Diagramm sind zwei Gruppen sichtbar, Zink wird nicht von allen Fahlerzen eingebaut. Dies zeigt sich auch in Tabelle 13.

Erz-Typ	Spektrum	m% S	m% Fe	m% Cu	m% Zn	m% Ag	m% As	m% Sb
Py-IE_1	2_WA11 3	21,78	6,21	22,49	0,01	21,44	0,00	28,07
Py-IE_1	WA3170 49	22,70	8,59	23,84	0,21	19,83	0,00	24,83
Py-IE_1	WA3173 18	22,75	6,25	23,86	0,03	19,09	0,00	28,02
Py-IE_1	WA3185a 14	23,53	7,28	20,90	6,01	16,13	0,99	25,17
Ph_IE	Mali 234	24,69	4,91	37,54	0,07	3,77	0,00	29,02
Cpy-IE	LE1 34	21,43	8,29	24,30	2,78	19,97	0,00	23,23
Erz-Typ	Spektrum	FE S	FE Fe	FE Cu	FE Zn	FE Ag	FE As	FE Sb
Py-IE_1	2_WA11 3	12,51	2,05	6,52	0,00	3,66	0,00	4,25
Py-IE_1	WA3170 49	12,61	2,74	6,68	0,06	3,28	0,00	3,63
Py-IE_1	WA3173 18	12,83	2,02	6,79	0,01	3,20	0,00	4,16
Py-IE_1	WA3185a 14	12,86	2,28	5,77	1,61	2,62	0,23	3,62
Ph_IE	Mali 234	12,96	1,48	9,94	0,02	0,59	0,00	4,01
Cpy-IE	LE1 34	12,27	2,08	6,37	0,12	3,72	0,07	4,36
a.p.f.u.								

Tabelle 13: Auswahl einiger Messwerte (REM-EDX) für Fahlerze

Boulangerit (Pb₅Sb₄S₁₁)

Boulangerit tritt in geringen Mengen in einigen Proben auf. Er kommt sowohl im Derberz als auch im Imprägnationserz vor. Die Ausbildungsform ist im Allgemeinen xenomorph. Häufig tritt er in Einschlüssen und Rissen von Arsenpyrit und Pyrit, sowie an deren Rändern auf. Meist bildet Boulangerit Mineralparagenesen mit Bleiglanz, Bournonit, Fahlerzen sowie Ag-Au-Hg-Phasen. Selten tritt er als Einzelphase auf.

Tabelle 14: Maxima, Mittelwerte und Median der eingebauten Elemente in Boulangerit (normierte m%)

N= 91	m% Fe	m% Cu	m% Zn	m% Sn
max	5,21	5,76	2,31	0,65
MW	0,52	1,77	0,12	0,09
Md	0,37	1,65	0,00	0,00

Tabelle 15: Auswahl einiger Messwerte (REM-EDX) für Boulangerit

Erz-Typ	Probe	m% S	m% Sb	m% Pb	m% Fe	m% Cu	m% Zn	m% Sn
Cpy-IE	19FM27 153	19,54	25,07	52,69	0,35	1,70	0,00	0,65
PY-IE_1	WA3173 20	18,96	16,87	61,85	0,51	1,81	0,00	0,00
Py-IE_2	19FM24 37	18,52	20,57	59,44	0,00	1,34	0,00	0,11
Ph-DE	WA2 58	17,63	17,71	61,78	1,63	1,25	0,00	0,00
Erz-Typ	Probe	FE S	FE Sb	FE Pb	FE Fe	FE Cu	FE Zn	FE Sn
Cpy-IE	19FM27 153	11,00	3,72	4,59	0,11	0,48	0,00	0,10
PY-IE_1	WA3173 20	11,09	2,60	5,60	0,17	0,53	0,00	0,00
Py-IE_2	19FM24 37	10,94	3,20	5,44	0,00	0,40	0,00	0,02
Ph-DE	WA2 58	10,55	2,79	5,72	0,56	0,38	0,00	0,00
a.p.f.u.								

Die Analysen zeigen, dass zusätzlich zu den Hauptelementen Pb, Sb und S noch Spurenelemente wie Fe, Cu, Zn und Sn eingebaut werden (Tabelle 14). Fe und Cu sind in fast allen Analysen vertreten. Cpy-IE-Probe 19FM27 vor (Tabelle 15). Diese weist im Vergleich zu den anderen Proben auch sehr geringe Fe-Gehalte auf. Sehr hohe Fe-Gehalte und kaum Sn kommen in der Pyrrhotin Derberzprobe (WA2) vor. Alle Messungen zeigen eine Abweichung zur idealen Zusammensetzung.

Gudmundit (FeSbS)

Gudmundit wurde nur in der Pyrrhotin Derberzprobe "Mali" identifiziert. Mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops wurden 17 Analysen an Gudmundit Phasen durchgeführt. Er bildet Mineralparagenesen mit Boulangerit, Bournonit, Jamesonit und Bleiglanz (Abbildung 33). Die chemische Analyse zeigt, dass nur geringe Abweichungen zur idealen Zusammensetzung auftreten. Ein Einbau von Spurenelementen konnte nicht bestätigt werden.

Jamesonit (Pb₄FeSb₆S₁₄)

Tabelle 16: Maxima, Mittelwerte und Median der eingebauten Elemente in Jamesonit (normierte m%)

N= 30	m% Cu	m% Zn	m% Sn
Max	0,65	0,40	0,51
MW	0,14	0,11	0,06
Md	0,07	0,06	0,00

Spektrum	m% S	m% Fe	m% Cu	m% Zn	m% Sn	m% Sb	m% Pb
Mali 92	22,62	3,63	0,17	0,00	0,00	33,85	39,73
Mali 138	22,13	3,28	0,16	0,38	0,00	33,28	40,77
Mali 224	21,52	3,18	0,05	0,00	0,51	36,56	38,19
Spektrum	FE S	FE Fe	FE Cu	FE Zn	FE Sn	FE Sb	FE Pb
Mali 92	14,19	1,31	0,05	0,00	0,00	5,59	3,86
Mali 138	14,06	1,20	0,05	0,12	0,00	5,57	4,01
Mali 224	13,78	1,17	0,01	0,00	0,09	6,16	3,78
a.p.f.u.							

Jamesonit konnte nur in der Pyrrhotin Derberzprobe "Mali" gemessen werden. Mit Hilfe der REM-EDX Methode konnten 30 Messungen an Jamesonit durchgeführt werden. Er kommt an Rändern und Zwischenräumen von Arsenopyrit, Pyrrhotin und Pyrit vor. Dort tritt er teilweise großflächig auf. Jamesonit bildet Mineralparagenesen mit Galenit, Boulangerit, Bournonit, Zinnkies und Fahlerzen (Abbildung 33). Im Unterschied zu Boulangerit enthält Jamesonit auch Fe als Hauptelement. In fast allen Proben sind Cu und Zn integriert. Sn konnte in geringen

Mengen gemessen werden, der Mittelwert liegt unter der Nachweisgrenze (Tabelle 16). Sn ist nur in wenigen Proben in geringen Mengen vertreten (Tabelle 17).

Bournonit (PbCuSbS₃)

Bournonit kommt in den untersuchten Proben selten vor. Mit Hilfe der REM-EDX Methode konnte er in 3 Proben gemessen werden, dabei handelt es sich um Derberz sowie Imprägnationserz. Er tritt dort meist mit anderen Sulfosalzen verwachsen auf. Einschlüsse in Pyrit sind häufig. Er kommt an Rändern und Rissen von Arsenopyrit und Pyrit vor. Die Ausbildungsform ist xenomorph. Mineralparagenesen mit Boulangerit, Bleiglanz, Jamesonit, Fahlerzen und Bi-Sb-Legierungen sind häufig (Abbildung 33). Zusätzlich zu den Hauptelementen werden geringe Mengen an Fe und Zn substituiert (Tabelle 18). Der Mittelwert von 0,02 m% liegt unter der Nachweisgrenze, zeigt aber dass Zink vorhanden ist. Im Allgemeinen treten nur geringe Abweichungen zur idealen Zusammensetzung auf (Tabelle 19).

Tabelle 18: Maxima, Mittelwerte und Median der eingebauten Elemente in Bournonit (normierte m%)

N= 39	m% Fe	m% Zn
max	1,45	0,22
MW	0,12	0,02
Md	0,00	0,00

Tabelle 19: Auswahl einiger Messwerte ((REM-EDX) für Bournonit
---	-------------------------

Messung	m% S	m% Fe	m% Cu	m% Zn	m% Sb	m% Pb
Mali 149	19,88	1,17	12,76	0,00	22,48	43,70
2_WA2 14	20,18	0,00	14,17	0,00	25,62	40,03
2_WA2 52	20,11	0,00	13,33	0,00	25,85	40,70
Messung	FE S	FE Fe	FE Cu	FE Zn	FE Sb	FE Pb
Mali 149	3,01	0,10	0,97	0,00	0,90	1,02
2_WA2 14	3,01	0,00	1,07	0,00	1,01	0,92
2_WA2 52	3,02	0,00	1,01	0,00	1,02	0,95
a.p.f.u.						

Ullmannit (NiSbS) - Willyamit (CoSbS)

Ullmannit und Willyamit gehören zur Cobaltit-Gruppe und bilden eine lückenlose Mischreihe (Foecker & Jeitschko, 2001). Die Minerale konnten nur in der Cpy-IE-Probe (19FM27) gemessen werden. Insgesamt wurden 22 Messungen durchgeführt. Die Analysen mit der REM-EDX Methode zeigen, dass teilweise keine reinen Endglieder vorliegen (Abbildung 33, Tabelle 20). Bei der Mehrheit der Kristalle handelt es sich um Willyamit (CoSbS). Viele Kristalle

bauen geringe Mengen an Fe ein. Mineralparagenesen mit Bleiglanz, Bi-Sb-Legierungen und Boulangerit sind häufig.

Messung	m% S	m% Fe	m% Co	m% Ni	m% Sb
19FM27 90	15,47	0,00	0,13	27,25	57,15
19FM27 124	15,52	0,93	24,19	2,82	56,53
19FM27 135	16,01	1,50	25,14	0,00	57,35
Messung	FE S	FE Fe	FE Co	FE Ni	FE Sb
19FM27 90	1,02	0,00	0,00	0,98	0,99
19FM27 124	1,02	0,04	0,87	0,10	0,98
19FM27 135	1,05	0,06	0,90	0,00	0,99
anfu					

Tabelle 20: Auswahl einiger Messwerte (REM-EDX) für Ullmannit und Willyamit

Zinnkies (Cu₂FeSnS₄)

Zinnkies ist nur selten in den Proben vertreten. Häufig tritt er in den Imprägnationserzen in Erscheinung. Er kommt meist als Einschluss in Chalkopyrit und Pyrrhotin vor (Abbildung 33). Zinnkies geht gerne Mineralparagenesen mit Galenit, Sphalerit, Pyrrhotin und Kupferkies ein.

Die Analysen zeigen, dass Stannit zusätzlich zu den Hauptelementen geringe Mengen an Ag, In und Zn einbaut. Zn wird am häufigsten substituiert (Tabelle 21), Ag und In kommen selten vor. In der Ph-IE-Probe (Bach) tritt Ag und In am häufigsten auf. Das Streudiagramm Fe/Zn zeigt, dass teilweise Fe und Zn im Stannit enthalten sind. Eine reine Kësterit-Phase ist nicht enthalten (Abbildung 32). Im Diagramm In/Zn ist zu sehen, dass überwiegend nur ein Element substituiert wird.



Abbildung 32: Streudiagramme Fe/Zn und In/Zn (m%)

Stannit und Kësterit (Cu₂ZnSnS₄) gehören beide zur Stannit-Gruppe. Die beiden Minerale stellen je ein Endglied der Mischungsreihe dar (Bonazzi, et al., 2003). Die teilweise erhöhten

Zn-Gehalte lassen auf eine Mischphase zwischen den beiden Endgliedern schließen (Tabelle 22).

Tabelle 21: Maxima, Mittelwerte und Median der eingebauten Elemente in Zinnkies (normierte m%)

N= 87	m% Zn	m% Ag	m% In
max	12,15	4,37	2,02
MW	1,21	0,08	0,29
Md	0,30	0,00	0,18



Abbildung 33: A: Zinnkies Einschlüsse (braun) in Chalkopyrit (gelb) (Probe: Bach), B: Gudmundit (dunkelgrau) verwachsen mit Bleiglanz (weiß) und Jamesonit (hellgrau) (REM-BSE, Probe "Mali", C: Verwachsung von Ullmannit (gelb), Willyamit (grün), Bi-Sb Phase (blau) und Galenit (weiß) (Element-Mapping, Probe 19FM27), D: Bournonit (dunkelgrau) mit Bleiglanz Entmischungen, Verwachsen mit Boulangerit (Bol), Galenit und Bi-Sb Phasen (weiße Flecken) (REM-BSE, WA2)

Erz-Typ	Probe	m% S	m% Fe	m% Cu	m% Sn	m% Zn	m% Ag	m% In
Ph-IE	Bach 41	30,87	9,94	29,18	27,76	1,04	0,00	1,21
Py-IE_1	WA3173 82	29,81	13,10	29,57	26,42	0,00	0,11	0,98
Py-IE_1	WA11 64	30,11	14,01	29,36	26,04	0,08	0,00	0,40
Ph-DE	Mali 41	30,89	11,94	27,20	26,21	3,48	0,00	0,27
Erz-Typ	Probe	FE S	FE Fe	FE Cu	FE Sn	FE Zn	FE Ag	FE In
Ph-IE	Bach 41	4,14	0,77	1,97	1,01	0,07	0,00	0,05
Py-IE_1	WA3173 82	3,99	1,01	2,00	0,96	0,00	0,00	0,04
Py-IE_1	WA11 64	4,00	1,07	1,97	0,94	0,00	0,00	0,01
Ph-DE	Mali 41	4,10	0,91	1,82	0,94	0,23	0,00	0,01
a.p.f.u.								

Tabelle 22: Auswahl einiger Messwerte (REM-EDX) für Zinnkies

Ag-Au-Hg Phasen

Mineralphasen, die Gold enthalten, sind selten. Unter dem Auflichtmikroskop konnten die Ag-Au-Hg-Phasen durch ihre helle, gelbe Farbe erkannt werden. Die Phasen treten bevorzugt an den Rändern oder in Rissen von Arsenopyrit auf (Abbildung 34). Die Ausbildungsform ist xenomorph, die Größe variiert zwischen 10 bis 50 Mikrometer. Mineralparagenesen mit Bleiglanz, Boulangerit, Fahlerzen und Bournonit kommen häufig vor (Abbildung 34). Auffällig ist, dass die Au-Phasen mit der REM-BSE Methode nur gering heller sind als Galenit (Abbildung 28) und daher sehr schwer zu erkennen sind. Im Anhang befinden sich alle REM-BSE Bilder von Ag-Au-Hg Phasen sowie eine Liste mit Analysen.

Phase 1	Ag m%	Au m%	Hg m%
max	53 <i>,</i> 80	53,08	27,95
min	28,78	24,14	0,00
MW	37,05	47,54	15,41
Md	34,02	47,84	17,75

Insgesamt konnten mit dem Rasterelektronenmikroskop 40 Messungen an Ag-Au-Hg Phasen durchgeführt werden. Die Au-Phasen konnten in 3 Proben (Bach, WA3173, "Mali") nachgewiesen werden. Die analysierten Mineralphasen können in 2 verschiedene Phasen unterschieden werden. Phase1, die Ag, Au und Hg enthält und einen unterschiedlichen Agund Au-Gehalt zeigt (Tabelle 23). Der Hg-Gehalt beträgt bis zu 28% (Abbildung 35). Phase 2 enthält kein Hg und kann somit als Elektrum bezeichnet werden.

Zusätzlich gab es 2 Analysen in denen nur Au (98,89 - 99,86 m% Au) und minimale Mengen von Ag und Hg auftreten, wobei es sich vermutlich um fehlerhafte Messungen handelt.



Abbildung 34: A: Ag-Au-Hg Phase zusammen mit Fahlerz (grau) in Arsenopyrit (weiß) (Probe "Mali"), B: Ag-Au-Hg Phase mit Bournonit und Galenit verwachsen in Arsenopyrit (REM-BSE, Probe "Mali")



Abbildung 35: unterschiedliche Ag-Au-Hg Phasen im ternären Diagramm (in a.p.f.u. dargestellt)

Natürliches Gold (ged. Gold) enthält bis zu 20 m% Ag. Legierungen mit mehr als 30 m% Ag werden als Elektrum bezeichnet (Okrusch & Matthes, 2005). Es gibt verschiedene, natürlich auftretende Ag-Au-Hg Legierungen wie z.B. "Argentian Mercurian Gold" (Au, Ag, Hg) mit einer chemischen Zusammensetzung von 56,05 – 67,33 m% Au, 18,29 – 31,06 m% Ag und 10 – 14,82 m% Hg (Shihui, et al., 1991), "Goldamalgam" (Au, Ag) Hg (Chen, et al., 1981) oder Weishanit mit der neuen Formel (Au, Ag, Hg) (Bindi, et al., 2018). Die ersten beiden Mineralphasen sind von der IMA allerdings nicht bestätigt. In der Erstbeschreibung von Li et al. (1984) wurde Weishanit mit der Formel (Au, Ag)₃Hg₂ angegeben. Bindi et al. (2018) gibt

Weishanit mit der chemischen Zusammensetzung von 46,60 m% Au, 19,61 m% Ag und 33,01 m% Hg an. Eine eindeutige Zuordnung der gemessenen Mineralphasen zu den Phasen aus der Literatur ist nicht möglich. Jedoch ist zu erkennen, dass es sich um eine Ag-Au-Hg Legierung mit differenter Zusammensetzung handelt (Abbildung 35). Die Ag-Au-Hg Phasen aus der Pb-Zn Lagerstätte Arzberg besitzen geringere Hg-Gehalte und höhere Ag-Gehalte (Feichter & Mogessi, 2003).

Bi-Sb Phasen

Die beiden Halbmetalle kommen als natürliche Legierungen in den Proben vor. Mit Hilfe der REM-EDX-Methode wurden 35 Messungen durchgeführt. Dabei handelt es sich überwiegend um eine Varietät von gediegen Wismut (31 Messungen), welche geringe Mengen Sb enthält (Phase 1). Bei 4 Messungen wurde eine Form von gediegen Antimon gemessen (Phase 2), welche nur in der Derberzprobe "Mali" auftritt. Die Ausbildungsform ist immer rundlich, die Ränder sind deutlich zu erkennen. Beide Phasen treten meist als Einschlüsse in Galenit auf und sind mit Fahlerzen, Boulangerit und Bournonit verwachsen (Abbildung 33). Phase 1 enthält im Durchschnitt 2,5 m% Sb. Phase 2 enthält im Gegensatz bis zu 21 m% Bi (Tabelle 24). Zusätzlich treten geringe Mengen (< 0,1 m%) an Fe, Cu und Zn auf. Hier kann es sich auch um Einflüsse von den umliegenden Mineralen handeln.

Phase 1	m% Sb	m% Bi	Phase 2	m% Sb	m% Bi
max	11,47	100,00	max	84,98	21,14
MW	2,56	97,44	MW	81,77	18,23
Md	2,42	97,58	Md	81,61	18,39

Tabelle 24: REM-EDX Analysen von Bi-Sb Phasen (normierte m%)

Bei diesen Mineralphasen handelt es sich um seltene, natürliche auftretende Bi-Sb-Legierungen (Liu, et al., 2018). Vorkommen in denen solche Legierungen beschrieben wurden sind z.B. Tanco Pegmatit in Kanada (Cerny & Harris, 1978), Loddiswell Quarz-Karbonat Ganglagerstätte in England (Stanley, et al., 1990), Skrytoe Scheelit-Skarn-Lagerstätt in Russland (Gvozdev, 2009), Sulitjelma VMS-Typ Lagerstätte in Norwegen (Cook, 1996). Liu et al. (2018) beschreibt diese Legierungen in einer Cu-Sn-Lagerstätte in Nord-Guangxi, Süd China. Die beiden Phasen zeigen ähnliche Zusammensetzungen. Zusätzlich wurden auch geringe Mengen Cu, Fe und S gemessen (Liu, et al., 2018).

Phase 1: 69,15-77,86 m% Sb und 18,01-27,85 m% Bi Phase 2: 0,89-25,24 m% Sb und 72,95-98,89 m% Bi

6.3 Nicht sulfidische Begleitminerale

Im Zuge der Analyse der Erze mit dem Rasterelektronenmikroskop wurden auch die n. s. BM bestimmt und analysiert.

Quarz

Quarz kommt am häufigsten vor und ist in jeder Probe enthalten. Er tritt in allen Erz-Typen in unterschiedlichen Mengen auf. Die Ausbildung ist xenomorph, die Größe von einigen Mikrometer bis Millimeter. Unter dem Mikroskop zeigt er eine undulöse Auslöschung, was auf eine starke tektonische Beanspruchung hindeutet. Häufig treten Sulfide innerhalb von Quarzlinsen auf.

Minerale der Feldspatgruppe

Feldspäte treten wie Quarz sehr häufig in den n. s. BM auf. Sie treten in allen Erz-Typen auf. Es handelt sich dabei ausschließlich um Alkali-Feldspäte (Abbildung 37). Außer einigen Albit Kristallen wurde kein weiterer Vertreter der Plagioklasgruppe gemessen. Insgesamt wurden 42 REM-EDX Messungen an Feldspäten durchgeführt. Bei den meisten handelt es sich um Kalifeldspäte, außerdem konnten Albit und Anorthoklas bestimmt werden. In einigen Feldspäten konnte bis zu 3,87 m% Fe gemessen werden.

Minerale der Glimmergruppe

Vertreter der Glimmergruppe treten in allen Erz-Typen auf. Dabei handelt es sich ausschließlich um den Hellglimmer Muskovit. Gemeinsam mit Chlorit tritt Muskovit parallel zur Schieferung ausgerichtet auf. Insgesamt wurden 106 Messungen an Mineralen der Glimmergruppe durchgeführt. Fast alle Muskovite bauen geringe Mengen Na (0 – 5,15 m%), Mg (0 – 1,83 m%) und Fe (0 – 4,43 m%) ein (Tabelle 25). In einigen Analysen konnte der Einbau von Ti und F nachgewiesen werden.

Minerale der Chloritgruppe

Bei den Vertretern der Chloritgruppe handelt es sich hauptsächlich um Mg-Fe-Chlorite. Diese können in Chamosit (Fe > Mg) und Klinochlor (Mg > Fe) unterschieden werden. Von den 72 durchgeführten Messungen handelt es sich überwiegend um Chamosit (Abbildung 36), bei 12 Messungen liegt Klinochlor vor (Tabelle 25). Die Chlorite treten gemeinsam mit den Vertretern der Glimmergruppen Minerale stark in eine Schieferung eingeregelt auf. Die Vertreter dieser Gruppe sind in allen Erz-Typen vorhanden.



Abbildung 36: Chlorit-Klassifikationsdiagramm nach Hey (1954) für Chlorite in den n. s. BM.

	Blei_II 86	WA11 124	WA3187 91	WA3194 60	FG01 1	LE2 59
Mineral		Muskovit		Klinochlor	Chamosit	Chamosit
SiO2	46,34	49,24	45,19	25,10	23,79	25,56
TiO2	0,66	0,00	0,00			
Al2O3	35,57	36,49	38,87	24,92	23,02	22,04
FeO	2,51	0,00	2,21	15,92	39,92	35,47
MgO	2,55	1,66	1,76	25,96	8,71	16,63
Na2O	1,20	1,74	1,65	0,00	0,00	0,00
К2О	10,06	9,02	8,45			
F	0,00	0,37	0,00			
Summe	98,90	98,52	98,13	91,90	95,44	99,70
Anz. O	22	22	22	28	28	28
Si	6,00	6,27	5,83	4,81	4,95	4,95
Ti	0,06	0,00	0,00			
Al	5,42	5,47	5,91	5,62	5,64	5,03
Fe	0,27	0,00	0,24	2,55	6,94	5,75
Mg	0,49	0,32	0,34	7,41	2,70	4,80
Na	0,30	0,43	0,41	0,00	0,00	0,00
К	1,66	1,46	1,39			
a.p.f.u.						

Tabelle 25: Ausgewählte Messungen	(REM_EDX) für Muskovit- und	Chloritaruppen	Minoralo
Tabelle 20. Ausgewählte Messungen) 101 1010560011- 0110	Chiongruppen	willierale

Karbonate

In den Proben kommen unterschiedliche Karbonate vor. Die Minerale treten in allen Erz-Typen auf. Die Ausbildung ist xenomorph und die Größe variiert von einigen Mikrometer bis Millimeter. Besonders große Kristalle kommen in der Cpy-IE-Probe LE1 vor. Es handelt sich hier um Vertreter der Calcitgruppe sowie Dolomit und Ankerit. Insgesamt wurden 122 Messungen an Karbonat-Kristallen durchgeführt. Dabei handelt es überwiegend um Mg- und Fe-reiche Karbonate (Abbildung 37). Am häufigsten treten Mg-reiche Siderite auf. Zwischen den beiden Endgliedern Magnesit und Siderit herrscht eine lückenlose Mischreihe, was die unterschiedlichen Zusammensetzungen der Minerale erklärt. Calcit wurde nicht beobachtet. Dolomit bildet zusammen mit Ankerit und Kutnohorit eine Mischreihe. Die Ankerite besitzen einen hohen Mg-Gehalt (im Mittel 14,16 mol% MgO). Die chemische Analyse zeigt, dass einige Karbonate zusätzlich geringe Mengen Mn einbauen (Tabelle 26).

Mol%	Mg	Ca	Mn	Fe
min	6,45	0,00	0,00	3,99
max	53,46	63,96	6,58	90,12
MW	32,59	21,10	1,63	44,68
Md	34,92	1,69	1,53	53,84

Tabelle 26: REM-EDX Analysen der Karbonate in (mol%)



Abbildung 37: A: Vertreter der Karbonate im ternären Phasendiagramm (a.p.f.u.), B: Minerale der Feldspatgruppe im ternären Phasendiagramm (a.p.f.u.)

Minerale der Apatitgruppe

Apatit tritt in allen Erz-Typen auf. Die Ausbildungsform ist meist körnig, xenomorph. Die Größe variiert zwischen einigen Mikrometer bis Millimeter. Die Kristalle liegen in der Gangart und sind

meist mit Chlorit- und Glimmergruppen Mineralen verwachsen. Teilweise zeigen sie Verwachsungen mit Sulfiden. Stellenweise tritt Apatit als Einschluss in Feldspatgruppen Mineralen auf. Insgesamt wurden 42 Messungen durchgeführt. Es handelt sich um Fluor-Apatit mit bis zu 4,79 m% Fluor.

6.3.1 Akzessorien

Kassiterit

Kassiterit (SnO₂) wurde in zwei Proben (Bach, "Mali") beobachtet. Insgesamt wurden 9 Messungen an Kassiterit Kristallen durchgeführt. Er tritt dort häufig zusammen mit Apatit auf. Kassiterit kommt in Rissen von Arsenopyrit vor und wird auch von Bleiglanz umhüllt (Abbildung 38). Zusätzlich wurden in geringen Mengen Zink (0 -1,75 m%) und Indium (0 – 0,98 m%) nachgewiesen.



Abbildung 38: A: Kassiterit in Rissen von Arsenopyrit (Probe "Mali"), B: idiomorpher Kassiterit-Kristall in Galenit (links), xenomorpher Kassiterit mit Galenit Einschlüssen (Probe Bach)

Ilmenit

Ilmenit (FeTiO₃) wurde mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops in der Sph-IE-Probe (Blei_2) analysiert. Dort tritt er meist in länglicher, prismatischer Form in der Gangart auf. Verwachsungen mit Zirkon, Bleiglanz und Xenotim treten oftmals auf. Insgesamt konnten 11 Messungen an Ilmenit Kristallen durchgeführt werden. Die Analysen zeigen, dass zusätzlich zu den Hauptelementen geringe Mengen an Mn (0,65 – 1,30 m%) und Mg (0 – 0,18 m%) eingebaut werden.

Rutil

Rutil (TiO₂) ist in vielen Proben vertreten und konnte mit der REM-EDX Methode 21-mal gemessen werden. Er wurde in allen Imprägnationserz Proben erkannt und kommt dort in der

Gangart vor. Die Kristalle haben eine maximale Größe von 100 μ m, die Ausbildung ist meist xenomorph. In den Derberzproben konnte kein Rutil gemessen werden. Die chemische Analyse zeigt, dass Rutil geringe Mengen an Spurenelementen (V, Cr, Mn, Fe, Nb und Ta) einbaut (Tabelle 27).

Messung m%	FGO1 38	LE1 12	WA3 87	WA3178 27
TiO2	99,18	97,31	98,35	98,61
V205	0,00	0,00	0,00	0,00
Nb2O5	0,19	0,39	0,64	0,18
Cr2O3	0,00	0,00	0,00	0,00
FeO	0,18	0,96	1,16	0,85
MnO	0,44	0,00	0,03	0,01
Summe	99,99	99,99	100,18	100,13

Tabelle 27: Auswahl repräsentativer Messwerte (REM-EDX) für Ilmenit

Am häufigsten wird Fe (0- 10,98 Oxid-m%) und Nb (0 – 4,08 Oxid-m%) eingebaut. Cr (0 – 0,61 Oxid-m%), Mn (0 – 0,44 Oxid-m%) und V (0 – 1,64 Oxid-m%) werden nur selten substituiert.

Minerale der Monazitgruppe

Minerale der Monazit- und Xenotimgruppe sind allgemein häufig auftretende Phosphate, welche RE-Elemente (rare earth elements) einbauen. In Monazit (Ce[PO₄]) werden bevorzugt die leichten RE-Elemente (La-Gd) eingebaut (Ni, et al., 1995). Zwischen den Endgliedern Monazit-(Ce), Monazit-(La), Monazit-(Nd) und Monazit-(Sm) existiert eine lückenlose Mischreihe. Bei den gemessenen Kristallen handelt es sich immer um Ce-Monazite. In den Proben wurden mit Hilfe der REM-EDX Methode 25 Messungen an Monazit Kristallen durchgeführt.

Tabelle 28: Minima, Maxima, Mittelwerte und Median der gemessen SEE-Elemente in Monazit (normierte Oxid-m%)

	Ce2O3	La2O3	Nd2O3	Sm2O3	ThO2
min	25,59	0,00	9,86	0,00	0,81
max	35,08	21,13	21,91	5,27	9,58
MW	30,40	14,71	12,43	1,81	4,87
Md	30,03	15,03	12,12	1,89	4,12

Die Messungen zeigen, dass Cer durch La, Nd, Sm und Th ersetzt wird (Tabelle 28). Weitere Elemente wie z.B. Gd, Pr, Y und U, die in Monaziten eingebaut werden können, wurden nicht gemessen. Monazite treten in den Proben selten in den n. s. BM auf und konnten in nur 4

Proben gemessen werden. Die Ausbildung ist xenomorph. Die gemessenen Kristalle haben eine maximale Größe von etwa 30 μ m, eine Zonierung wurde nicht erkannt.

Minerale der Xenotimgruppe

Xenotim tritt wie Monazit in der Gangart auf und ist dort häufig mit Ilmenit und Zirkon verwachsen (Abbildung 39). Die Kristalle haben eine maximale Korngröße von 20 µm. Eine Zonierung konnte nicht erkannt werden.

In Xenotim $(Y,Yb)[PO_4]$) werden bevorzugt die schweren RE-Elemente eingebaut. Man unterscheidet zwischen den Endgliedern der Mineralreihe Xenotim-(Y) und Xenotim-(Yb) (Ni, et al., 1995). Bei den gemessenen Kristallen handelt es sich immer um Xenotim-(Y). Die Messungen zeigen, dass Y in fast allen Proben in geringen Mengen durch Yb (0 – 2,53 m%) substituiert wird. Insgesamt konnten mit Hilfe der REM-EDX Methode 13 Messungen durchgeführt werden. Weiters werden andere Lanthanoide sowie Th und U eingebaut (Tabelle 29). Dy (1,95 – 5,46 m%) und Gd (0 – 2,78 m%) sind in allen Proben enthalten. La und Ce treten nur selten auf.

Tabelle 29: REM-EDX	Analyse von	Xenotimgruppen	Mineralen	(normierte	Oxid-m%)
---------------------	-------------	----------------	-----------	------------	----------

	Y2O3	La2O3	Ce2O3	Nd2O3	Gd2O3	Dy2O3	Yb2O3	ThO2	UO3
Min	47,90	0,00	0,00	0,00	0,00	2,24	0,00	0,00	0,00
Max	52,86	0,28	0,36	0,00	3,21	6,26	2,88	0,68	0,96
MW	50,65	0,05	0,07	0,00	1,18	4,10	0,55	0,24	0,32
Md	50,48	0,00	0,00	0,00	0,78	3,77	0,26	0,09	0,22

Uraninit

Mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops wurden in 8 Proben Mikro-Uraninite (UO₂) nachgewiesen. Insgesamt konnten 16 Messungen durchgeführt werden. Er tritt meist in den n. s. BM auf und hat eine idiomorphe Ausbildung. Oftmals befinden sich die Uraninite in Bändern die aus Phyllosilikaten bestehen. Die maximale Korngröße beträgt 10 μ m. In einigen Proben (Bach, WA3177, WA3170, LE1) konnte Uraninit als Einschluss in Sulfiden nachgewiesen werden. In Probe LE1 tritt er in Sphalerit, in WA3177 im Magnetkies und in WA3170 im Pyrit (Abbildung 39) auf.

Im Anhang befinden sich alle REM-BSE Fotos der Mikro-Uraninite. Im Zuge der Altersdatierung wurden mit Hilfe der Mikrosonde zahlreiche weitere Mikro-Uraninite beobachtet. Fotos der Mikro-Uraninite an der Mikrosonde sind nicht vorhanden.

Zirkon

Mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops wurden 22 Messungen an Zirkonen durchgeführt. Die Kristalle treten im Allgemeinen nur selten in den n. s. BM auf. Die Ausbildung ist meist idiomorph, die maximale Korngröße beträgt etwa 80 µm. Eine Zonierung wurde nicht beobachtet. Zirkon kommt oftmals als Einschluss in Ilmenit vor oder ist mit diesem verwachsen (Abbildung 39).

Zirkon enthält immer geringe Mengen an Spurenelementen wie P, Y, Hf, U, Th und Lanthanoide (Finch, et al., 2001). Die Messungen zeigen, dass zusätzliche Elemente nur minimal vertreten sind (Tabelle 30). In fast allen Proben ist Hf (0 – 3,76 m%) und U (0 – 7,78 m%) enthalten. Th und Pb treten teilweise auf.

Tabelle 30: Minima, Maxima, Mittelwerte und Median der Spurenelemente in Zirkon (normierte Oxid-m%)

	HfO2	PbO2	ThO2	UO3
min	0,00	0,00	0,00	0,00
max	4,43	1,74	18,35	9,35
MW	1,30	0,36	0,88	0,74
Md	1,10	0,10	0,01	0,17



Abbildung 39: A: Verwachsung von Ilmenit (rot), Zirkon (orange) und Xenotim (blau) (Element Mapping, REM-BSE, Probe: Blei_2), B: Uraninit (weiß) Einschluss in Pyrit (dunkelgrau) (REM-BSE, Probe: WA3170)

6.4 Nebengestein

Das Nebengestein besteht im Allgemeinen aus den gleichen Mineralen wie die nicht-sulfidischen Begleitminerale. Mineralogisch und texturell sind keine großen Unterschiede zwischen den einzelnen Proben erkennbar. In allen Proben dominieren Quarz und Muskovit und bilden das Hauptgemenge (Abbildung 40). Chloritgruppen Minerale und Feldspäte treten auf. Karbonate, Apatit und Granat kommen untergeordnet vor. Akzessorisch sind Rutil, Monazit, Xenotim, Zirkon, und Ilmenit vertreten.

Mineralogisch unterscheiden sich die Proben aus dem Thaddäus-Stollen nur gering. Die Hauptmasse bilden Quarz und Muskovit. Die Liegendproben unterscheiden sich nur gering, die Proben L01 und L02 enthalten Chloritoid und Karbonate, die Proben L03 und L04 nicht. In den Liegendproben kommen im Allgemeinen deutlich mehr Chloritgruppen Minerale vor. Bei den Proben H01-H03 (Hangendproben) ist mineralogisch kein Unterschied sichtbar. In diesen Proben dominieren Glimmergruppen Minerale. Apatit, Turmalin, Ilmenit und andere Akzessorien treten in allen Proben aus dem Thaddäus-Stollen auf.

Granatgruppen Minerale wurden nur in den Proben 19FM19 und 19FM22 gefunden, welche aus der unmittelbaren Umgebung des Georgi-Stollens stammen. Die anderen Proben aus diesem Gebiet unterscheiden sich mineralogisch nur gering, obwohl sie optisch teilweise deutliche Unterschiede zeigen. Karbonate, Feldspäte und Akzessorien wie Apatit, Ilmenit, Rutil treten in allen Proben auf.

Die Grünschieferprobe aus dem Ennstal (005) enthält große Mengen an Amphibol- und Chloritgruppen Mineralen. Feldspäte und Quarz sind in geringen Mengen enthalten. Zusätzlich treten Rutil, Ilmenit und Titanit auf.

6.4.1 Hauptgemenge

Quarz

Quarz tritt in allen Proben aus dem Lagerstättenbereich am häufigsten auf. Er bildet in beiden Gesteinen die Grundmasse und zeigt ein deutlich erkennbares Mosaik-Gefüge. Dieses Deformationsmerkmal entstand durch Rekristallisation nach großer Belastung. Oftmals sind die Quarzkristalle sehr straff und parallel zur Schieferung eingeregelt (Abbildung 40). Mikroskopisch ist er durch seine undulöse Auslöschung und grau-weiße Farbe gut zu erkennen. Die undulöse Auslöschung ist ein weiteres Merkmal für starke tektonische Beanspruchung. Verwachsungen mit Phyllosilikaten, Karbonaten und Feldspat sind häufig. Die Größe variiert von wenigen Mikrometer bis Millimeter. In der Probe 19FM26 konnte Quarz mit Böhmischen-Lamellen erkannt werden (Abbildung 40).

Minerale der Glimmergruppe

In allen Nebengesteinsproben wurden Vertreter der Glimmergruppe gemessen. Dabei handelt es sich ausschließlich um den Hellglimmer Muskovit. Neben Quarz stellen die Hellglimmer den mengenmäßig größten Anteil in den Schliffen dar. Die Phyllosilikate sind parallel zur Schieferung eingeregelt (Abbildung 40). Ein SC-Gefüge ist oftmals sichtbar. Teilweise sind auch verfaltete Muskovit Kristalle erkennbar, die Ausbildung ist länglich und nadelig. Die Größe variiert von einigen Mikrometer bis Millimeter. Verwachsungen mit Chlorit, Chloritoid und Quarz sind häufig.



Abbildung 40: A: Einregelung von Quarzkristallen (+N, 19FM19), B: Böhmische-Lamellen im Quarz umgeben von Muskovit (+ N, 19FM26), C: Panorama, farbig: Muskovit, schwarz/weiß: Quarz und Feldspatgruppen Minerale (+N, 19FM20)

Insgesamt konnten 267 Messungen an Mineralen der Glimmergruppe durchgeführt werden. Alle Muskovite bauen geringe Mengen Na (0,38 - 3,53 m%), Mg (0,49 - 3,28 m%) und
Fe (0,44– 6,23 m%) ein (Tabelle 31). In einigen Proben konnte der Einbau von Ti (0 – 0,72 m%) und Ba (0 – 1,65 m%) nachgewiesen werden.

6.4.2 Nebengemenge

Minerale der Feldspatgruppe

Feldspäte sind in den Nebengesteinen häufig. Insgesamt wurden 84 Messungen an Mineralen der Feldspatgruppe durchgeführt. Die Feldspäte liegen im Quarz Mosaik-Gefüge. Unter dem Mikroskop sind sie durch ihre charakteristische Spaltbarkeit und eine gleichmäßige Auslöschung von den Quarz-Kristallen unterscheidbar. Bei den gemessenen Kristallen handelt es sich überwiegend um Alkali-Feldspäte (Abbildung 42). Feldspatzwillinge sind nur sehr selten erkennbar. Außer einigen Albitkristallen wurde nur ein weiterer Vertreter der Plagioklas-Gruppe gemessen. Bei der Mehrheit der Kristalle handelt es sich um Albit. Kalifeldspäte treten im Vergleich zu den n. s. BM sehr selten auf. Zusätzlich werden in einigen Feldspäten geringe Mengen Fe (0 - 1,56 m) und Ba (0 - 0,13 m) eingebaut.

Minerale der Chloritgruppe

Bei den Vertretern der Chloritgruppe handelt es sich ausschließlich um Fe-reiche Chlorite. Auffällig ist, dass die Chlorite aus dem Nebengestein eine geringere Anzahl an Si-Kationen besitzen und daher der Gruppe der Thuringite zugeordnet werden (Abbildung 41). Die Kristalle sind stark eingeregelt, die Ausbildungsform ist länglich und nadelig. Teilweise treten die Kristalle auch dicht ineinander verwachsen auf. Die Farbe ist (//N) grün bis olivgrün, abhängig vom Fe-Gehalt. Die Interferenzfarben sind gräulich bis dunkelblau. Verwachsungen mit Muskovit, Quarz, Karbonaten und Chloritoid sind häufig. Teilweise werden Granatrelikte von Chlorit umhüllt (Abbildung 42).

Insgesamt wurden 266 Messungen an den Vertretern der Chloritgruppen Minerale durchgeführt. Klinochlor wurde nicht erkannt. Alle Chlorite bauen zusätzlich zu Fe auch Mg ein (1,3 - 12,04 m%). Fast alle Chlorite bauen geringe Mengen Mn (0 - 2,52 m%) ein (Tabelle 31). Einige Kristalle substituieren Na (0 - 0,7 m%) und Ba (0 - 0,58 m%). Chlorite, die die Granate umhüllen sind Fe-reicher als jene der Gesteinsmatrix. Chlorite aus der Probe 005 haben deutlich geringere Fe-Gehalte (MW: 18,93 Oxid%) und erhöhte Mg-Gehalte (MW: 16,84 Oxid%).



Abbildung 41: Chlorit-Klassifizierungsdiagramm nach Hey (1954) für Chlorite aus den Nebengesteinen

Tabelle 31: Ausgewählte Messungen	(REM-EDX)	für Muskovit-	und Chloritgruppen	Minerale
aus dem Nebengestein				

	19FM19 46	19FM19 63	19FM21 43	19FM20 32	H02 102	L04 148
Mineral		Chamosit			Muskovit	
SiO2	21,37	21,76	22,39	45,76	44,66	45,24
TiO2				0,00	0,00	0,00
Al2O3	24,31	24,62	24,82	40,45	41,18	38,48
BaO				0,18	0,00	0,00
MnO	0,24	0,14	0,35			
MgO	10,29	9,82	12,92	1,38	1,43	1,52
FeO	42,16	43,37	32,06	0,84	1,05	2,35
Na2O				1,09	1,18	1,32
К2О				9,82	10,39	9,23
Summe	98,37	99,72	92,54	99,52	99,89	98,14
Anz. O	28	28	28	22	22	22
Si	4,38	4,41	4,64	5,81	5,68	5,86
Ti				0,00	0,00	0,00
Al	5,88	5,88	6,07	0,27	0,29	0,33
Ba				0,01	0,00	0,00
Mn	0,04	0,02	0,06			
Mg	3,15	2,97	3,99	0,26	0,27	0,29
Fe	7,23	7,36	5,56	6,06	6,18	5,87
Na				0,80	0,84	0,76
К				0,09	0,11	0,25
a.p.f.u.						

Karbonate

In den Nebengesteinsproben wurden unterschiedliche Karbonate beobachtet. Es handelt sich wie bei den n. s. BM um Vertreter der Calcitgruppe sowie Dolomit und Ankerit. Insgesamt konnten 86 Messungen an Karbonat-Kristallen durchgeführt werden. Dabei handelt es überwiegend um Mg-reiche Siderite (Abbildung 42). Calcit wurde nicht erkannt. Die Ausbildung ist xenomorph und die Größe variiert von einigen Mikrometer bis Millimeter. Unter dem Mikroskop sind oftmals Zwillingssysteme sowie eine deutliche rhomboedrische Spaltbarkeit zu erkennen (Abbildung 42). Die Analysen zeigen, dass sehr viele Kristalle zusätzlich Mn substituieren (Tabelle 32).



Abbildung 42: A: Vertreter der Feldspatgruppe im ternären-Phasendiagramm (a.p.f.u.), B: Vertreter der Karbonate im ternären Phasendiagramm (a.p.f.u.), C: Granatrelikte von Chlorit (grün) umhüllt mit Ilmenit Einschlüssen (schwarz) (//N, 19FM22), D: Karbonate mit charakteristischer Spaltbarkeit umrandet von Chlorit (+N, L01)

Mol%	Mg	Ca	Mn	Fe
min	23,02	13,96	0,00	17,06
max	51,48	31,22	9,62	53,40
MW	38,12	23,12	2,22	36,54
Md	38,10	23,10	1,63	36,26

Tabelle 32: REM-EDX Analysen der Karbonate aus dem Nebengestein in (mol%)

6.4.3 Akzessorien

Minerale der Granatgruppe

Granat konnte nur in den Nebengesteinsproben 19FM19 und 19FM22 aus dem Liegenden erkannt werden. Bei den gemessenen Granaten handelt es sich hauptsächlich um das Fereiche Endglied Almandin. Insgesamt wurden 76 Messungen an Granat-Kristallen durchgeführt. Die Analysen mit der REM-EDX Methode zeigen, dass fast alle Kristalle zusätzlich Mg (0,35 - 5,83 m%), Mn (0,09 - 3,94 m%) und Ca (0 - 3,78 m%) einbauen (Tabelle 33).

Mikroskopisch ist er durch seine Isotropie deutlich zu erkennen. Die Ausbildungsform ist meist idiomorph. Die maximale Korngröße liegt bei 2 mm. Alle Granate zeigen eine deutliche Alteration, die unter dem Mikroskop deutlich zu erkennen ist. Durch die Alteration wurden die Kristalle in Chloritgruppen Minerale umgewandelt. Teilweise umhüllt Chlorit die Granatrelikte vollkommen (Abbildung 42). Auf den REM-BSE Bildern ist die Rotation der Kristalle deutlich zu erkennen (Abbildung 43). Ilmenit Kristalle, welche als Einschlüsse in den Granaten vorkommen, zeigen eine deutliche 90° Drehung. Eine chemische Zonierung der Granate wurde nicht beobachtet.

	Al2O3	SiO2	CaO	MnO	FeO	MgO
min	17,11	21,26	0,00	0,19	25,60	0,59
max	22,92	32,89	5,29	6,24	38,00	9,67
MW	20,28	30,60	4,01	3,33	32,03	1,37
Md	20,37	30,99	4,12	3,02	30,82	1,13

Tabelle 33: REM-EDX Analysen von Granatgruppen Mineralen (Oxid%)

Schlüter (1979) hat unterschiedliche Granat-führende Nebengesteine mit Hilfe der Mikrosonde analysiert. Die Proben stammen aus der unmittelbaren Nähe des Erzkörpers, sowie dem weiteren Lagerstättenbereich. Untersucht wurden Granate in Grüngesteinen, Ennstaler Phylliten, Wölzer Glimmerschiefern und Gesteine aus dem Erzlager. Die Proben weisen erkennbare Unterschiede in der Zusammensetzung auf. Die Grüngesteine zeigen deutlich höhere Ca-Gehalte von 7 – 11 Oxid% als die hier analysierten Granatgruppen Minerale.

Granate aus dem Erzlager haben deutlich höhere Mn-Gehalte von 8 – 10 Oxid%. Die Granate aus den Wölzer Glimmerschiefern zeigen erhöhte Ca-Gehalte von 7 – 8 Oxid% und leicht erhöhte Mn-Gehalte von 4 Oxid%. Die anderen Werte stimmen gut überein. Die Proben aus den Ennstaler Phylliten zeigen höhere SiO₂-Gehalte von 35 – 37 Oxid% und FeO-Gehalte von 29 -34 Oxid%. Die Mn- von 1 – 4 Oxid%, Ca- von 4 – 10 Oxid%, Mg-Gehalte von 0,5 - 1,5 Oxid% stimmen teilweise überein.



Abbildung 43: A: Vertreter der Granatgruppen Minerale im ternären Phasendiagramm (a.p.f.u.), B: Rotierter Granat mit Chlorit-Alteration (dunkelgrau) und Ilmenit-Einschlüssen (weiß) (REM-BSE, 19FM22)

Minerale der Chloritoidgruppe

Chloritoide ((Fe,Mg,Mn)Al₂[O/(OH)₂/SiO₄]) kommen nur in geringen Mengen in den Proben aus dem Liegenden vor. Die Ausbildung ist meist länglich und prismatisch (Abbildung 44). Unter dem Mikroskop sind oftmals Zwillinge zu erkennen. Die Kristalle zeigen einen blaugrünen Pleochroismus und sind häufig mit Chloritgruppen Mineralen verwachsen.

In einer Probe (L02) wurden Vertreter dieser Gruppe gemessen. Insgesamt konnten 35 Messungen an Chloritoid-Kristallen durchgeführt werden. Die chemischen Analysen zeigen, dass es sich hier um Fe-reiche (16,83 – 20,66 m%) Chloritoide handelt. Mg (1,05 - 1,89 m%) ist nur in geringen Mengen enthalten, Mn konnte nicht gemessen werden.

Minerale der Turmalingruppe

In den Nebengesteinen sind die Kristalle in geringen Mengen vorhanden. Die Ausbildungsform ist oftmals idiomorph (Abbildung 44). Prismatische Kristalle und dreieckige Querschnitte sind gut zu erkennen. Die Kristalle zeigen einen bräunlichen Pleochroismus. Die maximale Korngröße beträgt 100 μ m.

Minerale der Apatitgruppe

Apatit tritt in vielen Nebengesteinsproben in geringen Mengen auf. Die Ausbildungsform ist meist körnig, xenomorph. Die Größe variiert zwischen einigen Mikrometer bis Millimeter. Die Kristalle sind meist mit Phyllosilikaten, Karbonaten und Quarz verwachsen. Insgesamt wurden 53 Messungen durchgeführt. Bei den meisten Kristallen handelt es sich um Fluor-Apatit und sie bauen bis zu 4 m% Fluor ein.

Ilmenit

Ilmenit (FeTiO₃) tritt in fast allen Nebengesteinsproben in geringen Mengen in der Gesteinsmatrix auf. Die Ausbildung ist meist länglich, prismatisch. Häufig ist er als Einschluss in Granat zu erkennen (Abbildung 43). Verwachsungen mit Rutil, Phyllosilikaten, Quarz und Granat treten oftmals auf. Insgesamt 58 Messungen an Ilmenit-Kristallen durchgeführt. Die Analysen mit der REM-EDX Methode zeigen, dass zusätzlich zu den Hauptelementen geringe Mengen an Mn (0,40 – 2,60 m%) und Mg (0 – 0,15 m%) eingebaut werden.

Rutil

Rutil (TiO₂) ist nur sehr selten in den Proben vertreten. Die Kristalle haben eine maximale Größe von 100 μ m, die Ausbildung ist meist xenomorph. Die Kristalle kommen gemeinsam mit Phyllosilikaten und Quarz vor. Selten sind Verwachsungen mit Zirkon zu erkennen. Insgesamt wurden 17 Messungen durchgeführt. Die chemische Analyse zeigt, dass Rutil geringe Mengen an Spurenelementen (Mn, Fe, Nb) einbaut.

Minerale der Monazitgruppe

Vertreter dieser Gruppe sind eher selten und wurden in nur 2 Proben gemessen. Es handelt sich wie bei den n. s. BM um (Ce)-Monazite. Die Zusammensetzung weicht nur kaum von jenen aus der Gangart ab.

Minerale der Xenotimgruppe

In nur einer Probe (19FM20) konnten Vertreter dieser Gruppe gemessen werden. Dabei handelt es sich, wie bei den Mineralen aus den n. s. BM, um (Y)-Xenotime. Insgesamt wurden 10 Xenotime analysiert. Die Kristalle im Nebengestein bauen etwas mehr Yb (1,19 – 3,66 Oxid%) ein, ansonsten weicht die Zusammensetzung nur gering ab.

Zirkon

Zirkone treten nur sehr selten in den Nebengesteinsproben auf. Insgesamt konnten 10 Kristalle in 2 Proben gemessen werden. Die Analysen zeigen, dass geringe Mengen an Spurenelementen vorhanden sind. Die Zirkone enthalten kein Ce. Im Vergleich zu den Kristallen aus den n. s. BM, enthalten diese geringere Konzentrationen an Spurenelementen (Tabelle 34). Besonders U und Th ist in signifikant geringerem Ausmaß enthalten.

Tabelle 34: Minima, Maxima, Mittelwerte und Median der Spurenelemente in Zirkon aus dem Nebengestein (Oxid-m%)

	HfO2	UO2	ThO2	Pb2O5
min	0,42	0,00	0,00	0,00
max	0,87	0,55	0,37	0,63
MW	0,66	0,19	0,08	0,20
MD	0,69	0,13	0,04	0,09

Minerale der Amphibolgruppe

Vertreter der Amphibole kommen in nur der Grünschieferprobe (005) vor. Insgesamt konnten 53 Messungen an Amphibol-Kristallen in der Probe 005 durchgeführt werden. Die chemischen Analysen zeigen, dass es sich meist um Aktinolith handelt (Tabelle 35).

Tabelle 35: REM-EDX Analysen von Amphibolgruppen Mineralen (Oxid-m%)

	MgO	Al2O3	SiO2	FeO	CaO	Na2O	K2O
min	12,60	0,00	40,78	7,84	12,41	0,00	0,00
max	20,25	3,48	54,50	12,28	15,88	1,92	0,00
MW	15,24	0,54	46,97	9 <i>,</i> 59	14,32	0,07	0,00
MD	14,88	0,42	46,93	9,42	14,35	0,00	0,00

In vielen Kristallen ist die charakteristische Spaltbarkeit (± 120°) gut zu erkennen (Abbildung 44). Die Ausbildung ist oft idiomorph und prismatisch, teilweise sind die Kristalle auch alteriert. Mikroskopisch zeigt er eine grüne oder farblose Eigenfarbe.

Titanit

Titanit tritt im Allgemeinen nur sehr selten auf und konnte nur in der Probe (005) gemessen werden. In dieser Probe ist Titanit in großen Mengen vertreten. Bei der Probe handelt es sich um Grünschiefer, der nicht aus dem engeren Lagerstättenbereich stammt. Verwachsen sind die Minerale mit Amphibolen, Chlorit und Feldspat.



Abbildung 44: A: Amphibol- und Chloritgruppen Minerale im Druckschatten (//N, 005), B: Turmaline in Gesteinsmatrix (//N, L01), C: Ilmenit mit Bireflexionen mit Rutil verwachsen (//N, 005), D: Chloritoid verwachsen mit Chlorit- und Glimmergruppen Mineralen (+N, L02)

7 Geochemie

Mit der Röntgenfluoreszenzspektrometrie wurden 9 Nebengesteinsproben aus der unmittelbaren Lagerstättenumgebung, sowie eine Grünschieferprobe aus dem Ennstal analysiert. Sieben Proben stammen aus dem Thaddäus-Stollen. Dabei handelt es sich um vier Proben (L01 - L04) aus dem Liegenden und 3 Proben (H01 – H03) aus dem Hangenden des Erzlagers. Zwei Granat-führende Proben (19FM19, 19FM22) stammen aus der nahen Umgebung des Georgi-Stollens.

Mit dem RFA-Spektrometer wurden die Hauptelemente (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, P₂O₅) sowie Spurenelemente (Ba, Ce, Co, Cr, Cu, Ga, La, Nb, Ni, Pb, Rb, Sr, Th, V, Y, Zn, Zr) analysiert.

Eine Tabelle mit allen RFA-Analysen befindet sich im Anhang.

7.1 Auswertung der Hauptelemente

Die Gesteine aus der engeren Lagerstättenumgebung zeigen alle sehr ähnliche Hauptelement-Gehalte (Tabelle 36). Die vier Proben aus dem Liegenden der Vererzung zeigen untereinander nur sehr geringe Differenzen. Alle Proben zeigen bei den Hauptelementen sehr ähnliche Gehalte, nur bei Na₂O ist ein Unterschied zwischen L03, L04 und L01, L02 sichtbar. Die Liegendproben haben etwas höhere Ti-, Fe- und Mg-Gehalte. Hingegen zeigen die Hangendproben aus dem Thaddäus-Stollen, sind ebenfalls nur geringe Abweichungen sichtbar (Abbildung 45 A). Die Hangendproben zeigen höhere SiO₂-Gehalte und geringere Gehalte bei den anderen Hauptelementen. Die Proben aus der Umgebung des Georgi-Stollens (19FM19, 19FM22) zeigen ähnliche Kurvenverläufe wie die Proben aus dem Thaddäus-Stollen. Eine deutliche Abweichung ist bei der Grünschieferprobe 005 zu sehen. Hier sind höhere TiO₂₋, Fe₂O₃₋, MgO- und CaO-Gehalte zu erkennen. Auffällig ist auch der geringere K₂O-Gehalt.

Die Nebengesteine im Lagerstättenbereich bestehen überwiegend aus Quarz und Hellglimmer. Dies erklärt die hohen SiO₂, Al₂O₃ und K₂O-Werte. Vergleicht man die RFA-Analysen mit den Cluster-Analysen von Schlüter (1979), so stimmen diese sehr gut überein (Abbildung 45 B). Die Liegendproben aus dem Thaddäus-Stollen, sowie die Probe 19FM22, stimmen sehr gut mit der Gruppe B (unt. Nebengesteine aus direkter Umgebung der Vererzung) überein. Die Hangendroben aus dem Stollen, sowie die Probe 19FM19, zeigen höhere SiO₂-Werte sowie geringere Al₂O₃- und Fe₂O₃-Werte und stimmen daher gut mit den Messwerten der Gruppe C (vererzte Bereiche) überein. Dies zeigt die weitgehende Übereinstimmung des Chemismus der Gesteine im Lagerstättenbereich mit den Daten von Schlüter (1979).



Geste: Haupte	insanaly elemente	sen der G (in Gewic	ruppe B chtsproze	nten)	Tal	Tab.11c: Gesteinsanalysen der Gruppe C (vererste Bereiche) Hauptelemente (in Gewichtsprozenten)					Tab.11: Gesteinsanalysen der Gruppe A (Grüngesteine) Hauptelemente (in Gewichtsprozenten)										
	W/10	W/11	W/19	W/20	W/24		W/8	W/9	W/13	W/18	₩/22	W/23	W/32		W/6	W/7	W/15	.W/21	W/26	W/31	W/35
sio,	62,78	64,63	59,85	55,72	59,04	sio,	80,19	71,80	66,93	69,94	65,58	69,37	71,15	Si0,	46,51	49,52	49,22	48,84	44,90	46,29	42,8
A1,0,	17,94	18,19	20,96	22,16	19,14	A1203	11,15	13,48	7,79	14,09	13,61	6,63	11,96	A1,0,	16,45	20,25	15,98	17,04	16,62	18,13	16,6
Fe203	1,26	1,32	1,01	2,70	1,73	Fe ₂ 0 ₃	0,45	2,67	13,01 ⁺	4,90	2,01	12,47+	0,82	Fe ₂ 0 ₃	1,85	3,37	1,30	4,55	3,10	4,47	7,2
FeO	4,89	4,29	3,81	4,75	6,27	FeO	0,48	2,67	++	1,31	6,26	++	4,20	FeO	9,99	4,49	6,72	7,51	9,42	7,92	7,8
MgO	1,53	1,62	1,87	1,91	1,94	MgO	1,16	1,79	1,86	0,55	1,93	2,83	4,18	MgO	4,49	1,70	6,89	2,41	2,54	3,09	4,0
CaO	0,40	0,22	0,54	0,25	0,84	CaO	0,11	0,31	0,42	0,22	0,25	0,29	0,68	CaO	4,79	4,38	4,72	4,71	7,83	6,26	7,6
Na20	0,98	1,37	0,35	1,07	1,51	Na ₂ 0	0,31	1,12	0,69	1,29	3,63	0,85	1,06	Na ₂ 0	4,83	4,63	4,70	4,92	3,75	4,82	2,0
к ₂ 0	4,38	3,58	5,67	4,59	3,69	K20	3,85	3,10	1,35	2,87	1,41	0,47	1,76	K_0	1,03	3,11	1,16	2,29	2,84	0,80	2,5
TiO2	0,73	0,80	0,82	0,99	1,01	Tio,	0,09	0,68	0,22	0,99	0,37	0,13	1,00	Ti0,	2,46	3,64	0,81	2,19	2,07	2,55	2,4
P205	0,09	0,10	0,33	0,12	0,14	P.0.	0,02	0,19	0,05	0,12	0,07	0,07	0,28	P-0-	1,29	0,86	0,12	1,41	1,25	0,99	1.1
so3	0,12		0,01	-	0,01	sõ,	-	0,53	8,45	0,01	0,25	1,98	0,04	- 2-5 S0-	-	-	0.06	0,01	0.02	0.04	0.0
MnO	0,29	0,05	0,03	0,09	0,27	MnO	-	0,01	0,11	0,05	0,25	0,14	0,04	MnD	0.11	0.12	0.12	0.12	0.15	0.19	0,0
^н 20 ⁺	3,63	4,22	4,71	5,54	4,38	H_0 ⁺	2,05	3,84	3,42	3,31	3,56	1,04	4.11	н н. о ⁺	4 46	2 12	4 74	2 25	2 86	4 27	4 2
н20	0,11	0,18	0,12	0,30	0,11	8_0	0,11	0,12	0,31	0,20	0,12	0,12	0,11	"20 " 0	0.00	0.15	0.20	0,20	2,50	0,15	1,2
co2	1,28	-	0,04	-	0,08	co2	-	-	3,95	0,07	1,51	6,90	0,05	"2 ⁰ co ₂	1,93	-	3,88	0,09	2,06	0,14	0,0
Summe	100,41	100,57	100,12	100,19	100,16	Summe	99,97	100,79	100,95 [%]	99,92	100,81	100,45 [%]	101,44	Sunne	100,27	99,34	100,62	99,54	99,91	100,11	99,f

Abbildung 45: A: Vergleich von RFA-Hauptelementkonzentrationen in den Nebengesteinen (in %), B: RFA-Daten der Cluster-Analyse von Schlüter (1979)

Die Grünschieferprobe besteht großenteils aus Chlorit- und Amphibolgruppen Mineralen, was den hohen MgO-Wert begründet. Der hohe CaO-Wert ist auch auf die großen Mengen der Amphibolgruppen-Minerale und Titanit zurückzuführen. Der leicht erhöhte TiO₂-Gehalt ist durch die häufig auftretenden Minerale Ilmenit und Titanit in der Grünschieferprobe zu erklären. Der geringe K₂O-Gehalt entsteht vermutlich durch die Abwesenheit von Hellglimmer in der Grünschieferprobe. Vergleicht man die Werte der Grüngesteinsprobe mit den jenen von Schlüter (1979), weichen die Gehalte deutlich ab (Abbildung 45 B). Die Grünschiefer aus Gruppe A zeigen deutlich geringere Fe₂O₃-, MgO- und CaO-Werte. Die Al₂O₃- und Na₂O-Werte in dieser Gruppe sind hingegen größer. Der Grünschiefer aus dem Ennstal zeigt eine differente chemische Zusammensetzung als die Grünschiefer im Hangenden der Lagerstätte.

		L01	L02	L03	L04	005	H01	H02	H03	19FM19	19FM22
SiO2	%	58,27	62,40	59 <i>,</i> 90	61,78	46,06	72,08	78,20	76,78	80,26	59 <i>,</i> 32
TiO2	%	0,93	0,92	1,14	1,02	2,84	0,32	0,33	0,41	0,53	0,92
Al2O3	%	22,03	21,91	20,93	19,45	10,55	17,10	13,69	15,60	11,17	21,57
Fe2O3	%	8,49	8,11	8,08	6,96	13,52	3,30	2,30	2,30	4,60	7,85
MgO	%	2,08	2,18	2,21	2,11	15,11	0,75	1,47	1,34	1,11	1,87
MnO	%	0,09	0,10	0,04	0,04	0,16	0,01	0,05	0,04	0,06	0,19
CaO	%	0,67	0,38	0,23	0,42	7,74	0,58	0,25	0,31	0,10	0,31
Na2O	%	0,80	0,77	1,97	1,99	1,29	0,28	0,35	0,37	0,47	1,45
К2О	%	4,59	4,32	4,12	3,66	0,07	5,15	3,75	4,10	2,43	4,57
P2O5	%	0,12	0,11	0,15	0,16	0,22	0,04	0,17	0,18	0,08	0,15

Tabelle 36: RFA-Analysen der Hauptelemente (in %)

7.2 Auswertung der Spurenelemente

Deutlich zu erkennen ist, dass alle Nebengesteinsproben aus dem Liegenden des Erzkörpers ähnliche Spurenelementkonzentrationen aufweisen (Abbildung 46). Ein sehr ähnliches Bild zeigt sich auch bei den Nebengesteinsproben aus dem Hangenden (Abbildung 46). Die Spurenelementkonzentrationen weichen nur gering ab. Der erhöhte Cu-, Zn-, und Pb-Gehalt ist auf Erzminerale in den Gesteinspulvern zurückzuführen. Die Proben H02 und L02 stammen aus dem direktem Erzkontakt, zeigen aber keine signifikanten Abweichungen zu den anderen Proben.

Beide Probengruppen zeigen hohe Ba-Gehalte. Geringe Mengen an Barium konnten in den Feldspatgruppen Mineralen nachgewiesen werden. Baryt wurde in keiner Probe erkannt. Im Allgemeinen besitzen die Proben aus dem Liegenden (L01-L04) des Erzlagers höhere Spurenelementkonzentrationen (Tabelle 37). Die erhöhten Cr-Gehalte können als Indikator für mafische Prozesse angesehen werden. Die Probengruppe aus dem Hangenden zeigt höhere Rb- und Y-Gehalte. Die erhöhten Y-Gehalte sind auf die immer wieder auftretenden Xenotimgruppen Minerale zurückzuführen. Die Liegendproben zeigen relativ hohe Sr-Gehalte. Sr ersetzt häufig Ca. Ein offensichtlicher Unterschied ist bei den Cr-und Ni-Gehalten sichtbar.

Die Proben L01-L04 sowie H01-H03 wurden im Thaddäus-Stollen genommen. Nach der Aufnahme von Unger (1968) stammen die Proben L03 und L04 aus dem Wölzer Glimmerschieferkomplex und die Proben L01 und L02 aus der Grenzzone. Bei den Hangendproben handelt es sich um helle, weiße Serizitphyllite aus der Grenzzone. Die RFA-Analyse zeigt eine deutliche Veränderung einiger Spurenelementkonzentrationen entlang des Stollenprofils (Abbildung 47). Die meisten Spurenelemente zeigen eine signifikante Abnahme der Konzentrationen in unmittelbarer Umgebung des Erzkörpers.



10 1 Ce Zr Ba Со Cr Cu Рb Rb Th V Zn Ga La Nb Ni Sr Υ H01 -H02 ноз

Abbildung 46: RFA Spurenelementverteilung in den Liegend- und Hangendproben aus dem Thaddäus-Stollen (in ppm)

Tabelle 37: RFA-Spurenelementkonzentrationen in Liegend- (L) und Hangendproben (H) aus dem Thaddäus-Stollen (in ppm)

		Ва	Се	Со	Cr	Cu	Ga	La	Nb	Ni	Pb	Rb	Sr	Th	V	Υ	Zn	Zr
	min	550	105	15	89	14	26	59	17	25	51	147	77	11	110	47	81	137
L	max	1155	147	21	96	118	33	85	20	37	6246	175	123	58	140	57	462	214
	MW	759	121	19	92	54	29	73	19	31	1679	160	98	25	124	52	293	167
	min	313	22	8	5	7	19	19	9	6	23	156	36	10	36	54	29	109
н	max	702	84	8	22	121	25	58	12	8	537	213	38	18	44	70	284	180
	MW	453	58	8	13	45	23	40	11	7	213	177	36	14	41	62	116	136



Abbildung 47: Veränderung der Spurenelementkonzentrationen (in ppm) im Stollenprofil

Geringere Gehalte zeigen die Elemente Co, Cr, Ce, Ni, Sr und V. Nahezu konstant verlaufen die Elementkonzentrationen von Ba, La, Zr, Ga, Th, Nb und Y. Die stark wechselnden Elementkonzentrationen von Pb, Cu und Zn sind auf sulfidische Minerale in den Nebengesteinen zurückzuführen. Ein Unterschied der Spurenelementkonzentrationen zwischen den Proben L03, L04 und L01, L02 ist nicht zu erkennen.

Abbildung 48 zeigt einen Vergleich der Grünschieferprobe 005 mit den Nebengesteinen aus der Lagerstättenumgebung. Gut zu erkennen ist, dass die Nebengesteine in etwa die gleichen

Spurenelementkonzentrationen zeigen und die Grünschieferprobe eine gut sichtbare Abweichung aufweist. Der Grünschiefer zeigt deutlich höhere Co-, Cr-, Ni- und V-Konzentrationen. Geringere Ba-, Rb- und Y-Gehalte sind erkennbar.



Abbildung 48: Vergleich von RFA-Spurenelementkonzentrationen in den Nebengesteinen (in ppm)

Die gemessenen Spurenelementkonzentrationen wurden mit jenen von Schlüter (1979) verglichen. In der Arbeit wurden die Elemente Sr, Rb, Zr, Ba und Ni gemessen. Die Probengruppe aus dem Liegenden des Erzkörpers zeigt ähnliche Werte wie Gruppe B. Die Probengruppe aus dem Hangenden korreliert mit der Gruppe C von Schlüter (1979). Deutliche Unterschiede sind bei den Konzentrationen der Grünschieferprobe zu erkennen. Hier korrelieren die Spurenelementkonzentrationen nur sehr selten mit den Werten aus der Arbeit. Dieselbe Übereinstimmung der Proben konnte auch schon bei den Hauptelementen erkannt werden.

7.3 Charakterisierung der sedimentären Ausgangsgesteine

Zur Abschätzung der ursprünglichen Ausgangsgesteine wurde das Klassifizierungsdiagramm nach Wimmenauer (1984) verwendet (Abbildung 49). Dieses teilt die Gesteine in Eduktgruppen abhängig von ihrem SiO₂/Al₂O₃- und K₂O/Na₂O-Verhältnis. Mit steigendem SiO₂/Al₂O₃ Verhältnis werden die Sedimente gröbkörniger. Das K₂O/Na₂O-Verhältnis gibt Aufschluss über die Reife der Sedimente. Die Daten für die Berechnung stammen von RFA-Analysen.

Deutlich sichtbar ist der Unterschied zwischen den Liegend- und den Hangendproben. Die Hangendproben zeigen deutlich höhere Verhältnisse als die Proben aus dem Liegenden. Die Proben L03, L04 zeigen ein geringeres K₂O/Na₂O Verhältnis als die Proben L01, L02 aus dem



Grenzbereich. Auffällig ist, dass sich die Granat-führenden Proben chemisch zu den Proben aus dem Liegenden und dem Hangenden der Vererzung zuordnen lassen.

Abbildung 49: Unterteilung der Metasedimente mit dem Eduktdiagramm nach Wimmenauer (1984)

Fügt man die RFA-Analysen in das Ni-TiO₂ Diagramm von Schlüter (1979) ein, korrelieren die Messwerte sehr gut (Abbildung 50). Eine deutliche Abweichung zeigt die Grünschieferprobe (005) im Vergleich zu den Grünschieferproben aus der Lagerstättenumgebung von Schlüter (1979).

Die Proben aus dem Liegenden des Thaddäus-Stollens und der nahen Lagerstättenumgebung zeigen ähnliche Positionen und liegen am unteren Rand des "Pelite-Felds". Die Hangendproben und die Probe 19FM19 weisen, wie auch im Diagramm nach Wimmenauer (1984), eine differente Position auf. Die Hangendproben stimmen eher mit Gruppe C von Schlüter (1979) überein, dabei handelt es sich Serizitquarzite und Serizitphyllite aus den vererzten Bereichen. Die Liegendproben aus dem Stollen sowie die Probe 19FM22 stimmen mit der Gruppe B (Serizitquarzite, Granatglimmerschieferdiaphthorite aus dem Hangenden und Liegenden der Vererzung) von Schlüter (1979) überein.



Abbildung 50: Ni-TiO₂-Diagramm modifiziert nach Schlüter (1979), Kennzeichnung im Diagramm: A: Hornblendenschiefer, Grünschiefer und Biotitschiefer von dicht oberhalb der Vererzung, B: Serizitphyllite, Serizitquarzite und Granatglimmerschiefer aus der direkten Umgebung der Vererzung (Hangendes und Liegendes), C: Serizitphyllite und Serizitquarzite aus den vererzten Bereichen



Abbildung 51: A: modifiziertes Diagramm zur Identifizierung der Metavulkanite nach Floyd und Winchester (1978), B: modifiziertes Diagramm zur Ermittlung der vulkanotektonischen Stellung nach Pearce und Norry (1979), Oranges X: Grünschieferprobe (005), weiße Kreise: Grüngesteine aus der weiteren Lagerstättenumgebung von Schlüter (1979)

Trägt man die RFA-Messergebnisse der Grünschieferprobe in die Diagramme von Schlüter et al. (1984) ein, ist eine deutliche Abweichung zu den Grünschiefern aus dem

Lagerstättenbereich (weiße Kreise) zu erkennen. Die Spurenelementzusammensetzung des Grünschiefers zeigt, dass es sich um einen Vertreter der Basanit- und Nephelinit-Gruppe handelt (Abbildung 51 A). Die chemische Klassifizierung beruht hier auf immobilen Elementen. Trägt man die Messwerte in das Diskriminierungsdiagramm für Basalte von Schlüter et al. (1984) ein, liegt der Grünschiefer im Bereich der Tholeiite (Abbildung 52). Die niedrigen Alkali-Gehalte werden oftmals durch Alterationen verursacht. Tholeiitische Basalte treten hauptsächlich in ozeanischer Kruste und entlang von MOR (mid oceanic ridges) auf. Aufschluss über die vulkanotektonische Stellung bietet das Diagramm nach Pearce und Norry (1979) (Abbildung 51 B). Hier liegt der Grünschiefer außerhalb der möglichen Bereiche. Dies liegt am geringen Y-Gehalt von 8 ppm, der nur knapp über der Nachweisgrenze liegt.



Abbildung 52: Diskriminierungsdiagramm für Basalte nach Schlüter et al. (1984), Oranges X: Grünschieferprobe (005), weiße Kreise: Grüngesteine aus der weiteren Lagerstättenumgebung von Schlüter (1979)

8 Spurenelement Analyse

Im Zuge der Dissertation von Onuk (2018) wurden Spurenelementanalysen von Pyrit, Pyrrhotin, Sphalerit und Chalkopyrit durchgeführt. Gemessen wurden die Proben WA2 bis WA16. Weiters wurde die Probe WA3180 (Sammlung Prof. Paar) analysiert, die als HA1 bezeichnet wurde. Die LA-ICP-MS Daten wurden für diese Arbeit zur Verfügung gestellt. Standardabweichungen und detection-limits waren nicht enthalten. Die Nachweisgrenzen wurden aus zahlreichen vergleichbaren Messungen ermittelt. Die Auswertung zeigt, dass die vier Sulfide zahlreiche Spurenelemente in unterschiedlichen Mengen im Kristallgitter einbauen. Stark erhöhte Konzentrationen sind meist auf Mikroeinschlüsse in den Sulfiden zurückzuführen.

Probleme bei der Zuordnung der Daten gab es besonders bei Proben, in denen Pyrit gemeinsam mit Pyrrhotin vorkommt. Diese Problematik trat bei den Proben WA2 und WA14 auf. Hier wurden die Messergebnisse mit Hilfe von Ausschlussverfahren und Kontrolle am Mikroskop den jeweiligen Mineralen zugeordnet.

8.1 Pyrit

Insgesamt wurden 64 Messungen in 7 Proben durchgeführt. Die Pyrite bauen zahlreiche Elemente in unterschiedlichen Mengen im Kristallgitter ein (Tabelle 39). Fe wird in der Tabelle nicht dargestellt, da es sich um ein Hauptelement handelt. Die Elemente As, Co, Mn und Ni werden am häufigstem im Pyrit eingebaut. Die Höchstwerte bei den Elementen Cu, Zn und Pb sind auf Einschlüsse von Chalkopyrit, Sphalerit und Galenit im Pyrit zurückzuführen. Die höchste Konzentration von Sb ist vermutlich auf unterschiedliche Sb-Sulfide (Boulangerit, Bournonit, Fahlerz, Jamesonit, Gudmundit), die häufig in Pyrit auftreten, zurückzuführen. Auch die hohen Bi-Konzentrationen lassen sich von den Bi-Sb Phasen ableiten. Die höheren Ag-und Hg-Konzentrationen können von Mikroeinschlüssen der Ag-Au-Hg Phasen stammen.

Vergleicht man die Elementkonzentrationen von Pyrit mit Median Werten aus Melcher & Onuk (2019), ist eine leichte Anreichung von Ge, Ag und Tl zu erkennen (Tabelle 38). Eine starke Anreichung ist bei den Elementen As und Co zu sehen. Gleiche bis geringere Gehalte sind bei Mn und In erkennen. Der Ni-Gehalt ist deutlich geringer.

Tabelle 38: Mediane (ppm) der Spurenelementkonzentrationen in Pyrit aus denBuntmetallvorkommen in den Ostalpen (Melcher & Onuk, 2019)

Mn	Ga	Ge	As	Ag	Со	Cd	In	Ni	TI
21	0,1	0,1	105	0,2	115	0,1	0,1	75	<0,1

%	V	Cr	Mn	Со	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Mo
90	1,4	0,79	24	1024	36	45	27	0,58	0,21	1559	15	0,13
75	0,16	0,29	20	777	26	7,7	6,3	0,10	0,13	1343	12	0,06
Median (50)	bdl	0,25	19	543	13	bdl	bdl	0,06	0,11	1099	9,4	0,04
25	bdl	bdl	17	247	8,3	bdl	bdl	0,04	bdl	841	5,5	bdl
10	bdl	bdl	17	162	5,3	bdl	bdl	0,04	bdl	751	bdl	bdl
max	6,7	2,5	230	6050	290	840	320	3,8	1,3	5440	21	4,8
min	bdl	bdl	14	10	1,1	bdl	bdl	0,03	bdl	437	bdl	bdl
%	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Re	Au	Hg	TI	Pb	Bi	
90	3,3	bdl	0,07	3,4	15	7,9	0,04	1,9	2,0	991	7,5	
75	1,2	bdl	0,02	0,73	4,1	5,0	0,02	1,0	0,27	205	2,7	
Median (50)	0,29	bdl	0,01	0,14	0,69	2,6	bdl	0,58	0,04	14	0,53	
25	0,01	bdl	0,01	bdl	0,05	0,68	bdl	0,32	0,01	0,88	0,06	
10	0,01	bdl	0,01	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,01	0,16	0,01	
max	13	6,5	0,19	32	390	22	0,51	5,4	53	2900	29	
min	0,01	bdl	0,01	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,01	bdl	0,01	

Tabelle 39: Statistische Auswertung der Haupt- und Spurenelement-Gehalte (in ppm) für Pyrit

Die folgenden Boxplot-Diagramme stellen die Verteilung der Elementkonzentrationen graphisch dar (Abbildung 53). Bei den meisten Elementen sind Ausreißer nach oben zu sehen. Bei vielen Ausreißern handelt es sich um Messfehler (Mn, Ge, Tl) oder Einschlüsse von anderen Sulfiden im Pyrit. Dies zeigt sich besonders bei den Ausreißern von Pb und As. Einschlüsse von ged. Im Pyrit wurde kein Au erkannt. Die Streubreiten der einzelnen Boxplot-Diagramme sind sehr ähnlich. Die meisten Diagramme zeigen eine Normalverteilung.



Abbildung 53: Boxplot Diagramme aller gemessenen Spurenelemente (in ppm) in Pyrit

8.2 Pyrrhotin

In 6 Proben wurde insgesamt 48 Messungen an Magnetkiesen durchgeführt. Pyrrhotin baut zahlreiche Elemente in unterschiedlichen Mengen im Kristallgitter ein (Tabelle 41). Sehr hohe Gehalte von Cu, Zn, Sn und Pb sind auf Einschlüsse von Chalkopyrit, Sphalerit, Zinnkies und Galenit im Pyrrhotin zurückzuführen. Die Elemente Co, Ni, Mn, Se und Ag werden am häufigsten im Pyrrhotin eingebaut. Leicht erhöht sind die Gehalte von Sb, Bi, Ag, Hg, die auf Mikroeinschlüsse anderer Sulfide zurückzuführen sind.

Tabelle 40: Mediane (ppm) der Spurenelementkonzentrationen in Pyrrhotin aus den Buntmetallvorkommen in den Ostalpen (Melcher & Onuk, 2019)

Mn	Со	Ni	Ge	Ga	In	Ag	Cd	As	TI
25	279	46	0,1	0,1	< 0,1	2,3	0,2	52	< 0,1

Tabelle 41:	Statistische	Auswertung	der	Haupt-	und	Spurenelement-Gehalte	(in	ppm)	für
Pyrrhotin									

%	V	Cr	Mn	Со	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se
90	8,3	0,97	48	287	73	42	41	0,38	0,22	42	34
75	2,6	0,56	26	255	50	6,6	12,7	0,08	0,16	2,2	21
Median (50)	0,03	0,40	25	123	42	0,61	2,3	0,06	0,12	0,20	16
25	bdl	0,28	22	25	16	bdl	0,83	0,05	bdl	bdl	12
10	bdl	bdl	20	14	10	bdl	bdl	0,04	bdl	bdl	8,3
max	107	3,5	450	1430	860	950	378	5,5	0,50	292	48
min	bdl	bdl	9,8	0,41	6,2	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	6,0
%	Мо	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Au	Hg	TI	Pb	Bi
90	0,22	12	0,48	0,04	3,9	9,9	0,05	4,2	0,26	285	26
75	0,16	5,3	bdl	0,01	0,25	2,3	bdl	1,4	0,06	39	5,0
Median (50)	0,11	2,8	bdl	0,01	0,10	0,84	bdl	0,76	bdl	8,0	1,6
25	bdl	1,1	bdl	0,01	bdl	0,25	bdl	0,34	bdl	3,6	0,48
10	bdl	0,85	bdl	0,01	bdl	0,10	bdl	bdl	bdl	1,1	bdl
max	29	21	4,2	0,14	41	407	0,16	12	0,80	1500	94
min	bdl	bdl	bdl	0,01	bdl						

Vergleicht man die Analysen mit den Daten von Melcher & Onuk (2019), ist eine leichte Anreicherung bei Ge und Ag zu sehen (Tabelle 40). Gleiche oder geringere Gehalte sind bei den Elementen Mn, Co, Ni, Ga, As und TI erkennbar. Die größte negative Abweichung ist bei Co und As sichtbar. Eine deutliche Anreichung ist nicht erkennbar.

Die folgenden Boxplot-Diagramme stellen die Verteilung der Elementkonzentrationen graphisch dar (Abbildung 54). Viele Ausreißer nach oben stellen Messfehler dar. Ausreißer

nach unten kommen nicht vor. Bei einigen Elementen (Pb, Cu, Zn, Sn) sind Einschlüsse für die hohen Werte verantwortlich. Die meisten Diagramme zeigen eine Normalverteilung. Ni zeigt eine deutliche linksschiefe, Pb hingegen eine deutliche rechtsschiefe.



Abbildung 54: Boxplot Diagramme aller gemessenen Spurenelemente (in ppm) in Pyrrhotin

8.3 Sphalerit

Sphalerit ist ein wichtiges Trägermineral für Spurenelemente und Hochtechnologiemetalle. Abhängig von der Anzahl an Mikroeinschlüssen anderer Mineralen können die Konzentrationen stark variieren. Häufig werden die Elemente Fe, Cd, Co Mn, und In eingebaut (Tabelle 43). Die Elemente V, Cr, Ge, und Mo liegen unter der Nachweisgrenze (bdl). Auffällig hoch sind die Fe-Gehalte der Zinkblenden. Erhöhte Konzentrationen und höchsten Werte bei Cu, Sn und Pb sind auf Einschlüsse von Chalkopyrit, Zinnkies und Galenit zurückzuführen. Sphalerit wurden in 11 Proben gemessen. Insgesamt wurden 106 Messungen an Zinkblenden durchgeführt.

Tabelle 42: Mediane (ppm) der Spurenelementkonzentrationen in Sphalerit aus den Pb-Zn Vorkommen in den Ostalpen (Onuk, 2018)

V	Cr	Mn	Fe	Со	Ni	Cu	Ga	Ge	As
0,003	0,37	178	17808	145	2,64	105	24,26	0,09	0,13
Se	Мо	Ag	Cd	In	Sn	Sb	TI	Pb	Bi
6,06	bdl	3,95	2216	1,78	0,82	2,68	0,01	5,06	0,01

Vergleicht man die Analysen mit den Daten von Onuk (2018) ist eine sehr starke Anreicherung von Fe, Se, Bi und In zu erkennen (Tabelle 42). Erhöhte Konzentrationen sind auch bei den Elementen Cu, Sn, Sb und Ag zu sehen. Geringere Konzentrationen zeigen die Elemente Mn, Co, Ni, Ga und Cd.

%	Mn	Fe	Со	Ni	Cu	Ga	As	Se
90	385	97460	130	1,3	1456	8,25	1,7	36
75	132	88900	91	bdl	686	4,3	bdl	29
Median (50)	68	84820	54	bdl	291	1,51	bdl	23
25	42	79530	8,6	bdl	178	0,91	bdl	18
10	28	57124	1,1	bdl	108	0,73	bdl	bdl
max	2130	152900	148	15	7150	60	136	72
min	bdl	14040	0,22	bdl	9,2	0,24	bdl	bdl
%	Ag	Cd	In	Sn	Sb	TI	Pb	Bi
90	34	2282	253	18	16	0,11	1420	12
75	18	2107	173	3,5	7,3	0,05	141	3,0
Median (50)	12	1634	111	1,1	3,1	bdl	12	1,0
25	8,5	1367	65	0,54	1,1	bdl	2,7	0,20
10	5,6	1258	0,05	bdl	0,50	bdl	1,0	bdl
max	132	2622	330	510	59	14	6800	170
min	0,56	1096	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl

Tabelle 43: Statistische Auswertung der Haupt- und Spurenelement-Gehalte (in ppm) für Sphalerit



Abbildung 55: Boxplot Diagramme aller gemessenen Spurenelemente (in ppm) in Sphalerit

Die Verteilung der Elementkonzentrationen in Sphalerit ist in den folgenden Boxplot-Diagrammen dargestellt (Abbildung 55). Zahlreiche Ausreißer nach oben und unten sind bei Fe zu erkennen. Die Mehrheit der Daten liegt zwischen 7 und 10% (unterer und oberer Whisker).

Viele Ausreißer nach oben stellen Messfehler dar. Bei einigen Elementen (Cu, Pb, Sn) sind Einschlüsse für die Ausreißer nach oben verantwortlich. Die meisten Boxplots zeigen eine

Normalverteilung. Fe zeigt eine leichte linksschiefe, hingegen zeigen Pb, Mn, Cu und Cd eine rechtsschiefe.

8.4 Chalkopyrit

Chalkopyrit baut häufig geringe Mengen an Hochtechnologiemetallen wie Ge, Ga und In ein (Melcher, 2014). Häufig treten die Elemente Ag, Ga, In und Hg auf (Tabelle 45). Die hohen Zn-, Sn- und Pb-Gehalte sind auf Einschlüsse von Sphalerit, Zinnkies und Galenit zurückzuführen. Die Mo-Gehalte liegen unter der Nachweisgrenze (bdl). Chalkopyrit wurde in 9 Proben gemessen. Insgesamt wurden 110 Messungen an Kupferkies Kristallen durchgeführt.

Tabelle 44: Mediane (ppm) der Spurenelementkonzentrationen in Chalkopyrit aus den Buntmetallvorkommen in den Ostalpen (Melcher & Onuk, 2019)

Mn	Ga	Ge	As	Ag	Со	Cd	In	Ni	TI
12	0,3	0,4	0,2	97	2,6	4,4	3,7	1,2	0,1

Tabelle 45: Statistische Auswertung der Haupt- und Spurenelement-Gehalte (in ppm) für Chalkopyrit

%	V	Cr	Mn	Со	Ni	Zn	Ga	Ge	As	Se
90	0,93	0,9	20	4,1	3,2	854	6,7	2,0	6,4	40
75	0,09	bdl	13	1,5	2,4	590	2,5	1,5	2,0	28
Median (50)	bdl	bdl	12	0,37	1,6	404,5	1,4	0,64	bdl	19
25	bdl	bdl	9,9	0,21	1,1	335	0,79	0,47	bdl	bdl
10	bdl	bdl	4,8	0,13	0,63	289	0,40	0,24	bdl	bdl
max	17	8,2	850	65	55	4000	9,2	4,0	104	52
min	bdl	bdl	4,1	bdl	bdl	233	0,05	bdl	bdl	bdl
%	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Au	Hg	TI	Pb	Bi
90	271	17	114	3792	23	0,41	59	0,49	586	11
75	226	10	69	2183	13	0,08	42	0,19	83	3,6
Median (50)	190	6,1	51	1168	6,0	bdl	27	0,07	13	0,96
25	148	bdl	37	381	4,0	bdl	14	0,03	3,8	0,12
10	121	bdl	17	157	2,8	bdl	8,2	bdl	1,9	0,03
max	391	76	325	8900	68	1,9	131	5,6	2700	40
min	71	bdl	13	64	1,2	bdl	1,9	bdl	0,85	bdl

Vergleicht man die Analysen mit den Daten von Melcher & Onuk (2019) ist eine starke Anreicherung der Elemente Ga, Ag und In zu erkennen (Tabelle 44). Leicht erhöht sind die Werte der Elemente Ge, As, Cd und Ni. Eine deutlich geringere Konzentration ist bei Co zu erkennen. Die Verteilung der Elementkonzentrationen in Chalkopyrit ist in den folgenden Boxplot-Diagrammen dargestellt (Abbildung 56). Auffällig sind die hohen Zn-Konzentrationen, die auf zahlreiche kleine Zinnkies Einschlüsse in Kupferkies zurückzuführen sind. Viele Ausreißer nach oben entstehen durch Messfehler. Die meisten Boxplots zeigen eine Normalverteilung. Ausreißer nach oben sind häufig, Ausreißer nach unten kommen nicht vor. Pb zeigt eine deutliche rechtschiefe.



Abbildung 56: Boxplot Diagramme aller gemessenen Spurenelemente (in ppm) in Chalkopyrit

8.5 Vergleich der Spurenelementkonzentrationen in den analysierten Mineralen

Vergleich der Erz-Typen

Die vier analysierten Minerale (Pyrit, Pyrrhotin, Chalkopyrit und Sphalerit) wurden in unterschiedlichen Erz-Typen gemessen. Die nachfolgenden Tabellen zeigen die Spurenelementkonzentrationen abhängig vom Erz-Typ (Tabelle 46, Tabelle 47). Eine eindeutige, erhöhte Anreichung von Spurenelementen in einem bestimmten Erz-Typ ist nicht sichtbar. Auffällig ist, dass die Sphalerite und Chalkopyrite in den Ph-DE-Proben am häufigsten hohe Konzentrationen von Pb, Sb, Bi, Cr und As aufweisen. Oftmals sind auch erhöhte Konzentrationen in Chalkopyrit und Pyrrhotin in den Cpy-IE Proben zu erkennen. Pyrit zeigt die höchsten Konzentrationen von Co, Se, Ag, Sn, Sb und Hg in den Ph-IE, was vermutlich auf die geringe Anzahl an Messungen zurückzuführen ist.

Tabelle 46: Vergleich der Spurenelementkonzentrationen in den Erz-Typen (Pyrit, Sphalerit),											
Abkürzı	ungen: Py-IE_1: Pyrit-Imprägna	ationserz ⁻	Typ 1, Py-IE_2: Pyrit-Imp	orägnations	serz Typ 2,						
Ph-IE:	Pyrrhotin-Imprägnationserz,	Ph-DE:	Pyrrhotin-Derberzerz,	Sph-IE:	Sphalerit-						
Imprägr	nationserz										

		F	Pyrit				Sphalerit		
ppm	Ph-IE	Ph-DE	Py-IE_1	Py-IE_2	Ph-IE	Ph-DE	Py-IE_1	Py-IE_2	Sph-IE
v	0,48	0,32	< 0,10	< 0,10	< 0,10	0,19	0,01	< 0,10	< 0,10
Cr	0,42	0,27	0,24	0,23	0,37	0,43	0,34	0,42	0,42
Mn	19	25	20	17	55	< 0,10	159	49	38
Fe (%)		Haup	telement		8,6	11	8,4	9,4	5,4
Со	4555	235	387	758	61	41	2,5	14	87
Ni	15	21	11	26	< 0,10	2,1	< 0,10	< 0,10	0,27
Cu	1,9	3,7	0,72	3,8	433	4760	228	245	122
Zn	3,0	12	0,22	5,1		ŀ	laupteleme	ent	
Ga	0,34	< 0,10	< 0,10	< 0,10	0,89	1,5	5,0	1,5	5,0
Ge	0,11	< 0,10	0,12	0,11	< 0,10	< 0,10	< 0,10	0,10	< 0,10
As	925	1048	1033	1215	< 0,10	0,15	0,14	< 0,10	0,40
Se	14	5,0	11	5,2	22	14	34	22	
Мо	< 0,10	2,4	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10
Ag	1,8	0,15	0,11	0,98	11	74	14	12	11
Cd	< 0,10	0,10	< 0,10	0,20	1671	1812	1353	2026	1348
In	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	158	228	98	129	< 0,10
Sn	0,95	0,21	< 0,10	0,71	0,80	5,1	3,5	2,0	0,42
Sb	8,1	1,9	0,26	2,2	1,2	34	7,0	3,1	7,4
Au	0,04	< 0,10	< 0,10	< 0,10					
Hg	1,3	0,45	0,59	0,60					
ті	< 0,10	0,14	< 0,10	0,28	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10
Pb	16	8,3	3,8	87	4,3	343	9,4	2,5	264
Bi	0,90	0,38	0,28	0,83	2,2	4,0	1,4	< 0,10	< 0,10
Messungen	Anz: 2	Anz: 4	Anz: 64	Anz: 20	Anz: 49	Anz: 4	Anz: 31	Anz: 6	Anz: 15

Erhöhte Konzentrationen von Cu, Zn, Sn und Pb sind auf Einschlüsse der Minerale Chalkopyrit, Sphalerit, Zinnkies und Galenit in den analysierten Mineralen zurückzuführen. Die hohen Gehalte von Sb und Bi in den Derberzproben sind auf die unterschiedlichen Sb-Sulfide (Fahlerze, Boulangerit, Bournonit etc.) zurückzuführen, die verwachsen mit Bi-Sb Phasen auftreten. Besondern in den Derberzproben treten diese Mineralparagenesen häufig als Mikroeinschlüsse auf. Solche Einschlüsse treten in unterschiedlichen Mineralen auf.

Die erhöhten Gehalte in den Cpy-IE bei Chalkopyrit und Pyrrhotin sind vermutlich auf die zahlreichen Mikroeinschlüsse in diesen Proben zurückzuführen. Auffällig ist, dass die Sphalerite aus den Ph-IE höhere Fe-Gehalte als in den Sph-IE aufweisen (Tabelle 46). Dies

hängt vermutlich mit dem temperaturabhängigen Einbau von Fe im Kristallgitter zusammen. Je höher die Temperatur, desto mehr Fe (FeS) wird eingebaut.

		Pyrrh	notin		Chalkopyrit					
ppm	Ph-IE	Ph-DE	Py-IE_1	Cpy-IE	Ph-IE	Ph-DE	Py-IE_1	Py-IE_2	Cpy-IE	
v	< 0,10	< 0,10	< 0,10	13	< 0,10	0,55	< 0,10	< 0,10	< 0,10	
Cr	0,32	0,54	0,28	0,77	0,50	0,87	0,50	0,65	0,48	
Mn	23	26	26	14	13	13	13	11	4,7	
Fe (%)		Haupte	lement			ŀ	laupteleme	ent		
Со	255	29	0,46	15	1,5	0,34	0,43	2,2	0,17	
Ni	43	10	59	70	2,1	0,86	1,2	0,81	1,7	
Cu	0,73	0,50	< 0,10	2,4		ŀ	laupteleme	ent		
Zn	4,4	1,6	0,80	1,8	372	375	412	511	565	
Ga	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	0,92	0,77	2,1	1,3	6,6	
Ge	0,11	0,12	0,15	0,22	0,54	0,26	0,85	2,1	1,6	
As	0,10	3,9	< 0,10	1,2	0,17	1,3	0,19	3,0	2,4	
Se	16	11	21	41	13	14	21	7,8	36	
Мо	0,16	< 0,10	0,11	< 0,10	< 0,10	0,24	< 0,10	< 0,10	< 0,10	
Ag	3,0	3,4	4,2	1,1	196	132	140	235	262	
Cd	< 0,10	0,18	< 0,10	< 0,10	5,1	5,0	6,1	11	16	
In	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	39	44	52	68	54	
Sn	0,10	< 0,10	< 0,10	6,8	918	270	993	1600	3540	
Sb	0,37	4,3	1,4	1,2	5,5	36	6,5	12	6,2	
Au	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	
Hg	0,60	1,4	5,0	0,40	18	50	27	17	37	
TI	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	0,20	0,11	0,11	< 0,10	
Pb	8,0	8,7	36	3,6	8,5	363	12	7,5	52	
Bi	1,6	2,8	2,0	< 0,10	0,96	13	1,7	1,4	< 0,10	
Messungen	Anz: 24	Anz: 13	Anz: 3	Anz: 6	Anz: 55	Anz: 9	Anz: 23	Anz: 1	Anz: 22	

Tabelle 47: Vergleich der Spurenelementkonzentrationen in den Erz-Typen (Pyrrhotin, Chalkopyrit) Abkürzung: Cpy-IE: Chalkopyrit-Imprägnationserz

Vergleich der Minerale

Die nachfolgende Tabelle stellt die Elementkonzentrationen der gemessenen Minerale gegenüber (Tabelle 48). Gezeigt werden die Mediane (Md) sowie Maxima und Minima. Deutlich sichtbar ist, dass bestimmte Spurenelemente in gewissen Mineralen bevorzugt eingebaut werden. In Sphalerit kommen am häufigsten Anreicherungen von Spurenelementen vor. In allen Mineralen wird Mn und Se in relativ ähnlicher Konzentration eingebaut. Die in jedem Mineral erhöhte Konzentration von Pb ist auf Mikroeinschlüsse von Galenit zurückzuführen. Deutlich sichtbar ist, dass es sich bei den hohen Konzentrationen von Cu (291 ppm) im Sphalerit und Zn (405 ppm) im Chalkopyrit um Einschlüsse des jeweils anderen

Minerals handelt. Diese Einschlüsse konnten auch mikroskopisch erkannt werden. Zinn kommt als Zinnkies Einschluss im Kupferkies vor (hohe Sn-Gehalte von 1168 ppm), ist aber auch als Element im Chalkopyrit eingebunden. Der erhöhte Ni-Gehalt im Pyrrhotin kann auf Pentlandit-Entmischungen zurückzuführen sein. Geringe Differenzen sind zwischen den Mineralen bei den Elementen Cr, Mo, Ge, Se, Pb und Bi zu erkennen. Alle Minerale zeigen sehr geringe Anreicherungen von V, Tl und Au.

Pyrit zeigt die höchsten Median-Konzentrationen von Co (543 ppm) und As (1099 ppm). Pyrrhotin enthält hohe Co- (123 ppm) sowie die höchsten Bi- (1,6 ppm) und Ni-Konzentrationen (42 ppm). Chalkopyrit besitzt die höchste Ag- (190 ppm), Sb- (6,0 ppm) und Hg-Anreicherung (27 ppm), erhöht sind Ga (1,4 ppm) und In (51 ppm). Sphalerit zeigt die höchsten Mn- (68 ppm), Ga- (1,5 ppm), Se- (23 ppm), Cd- (1634 ppm) und In-Konzentrationen (111 ppm).

Tabelle 48: Vergleich der Spurenelementkonzentrationen in den analysierten Mineralen Pyrit, Pyrrhotin, Chalkopyrit und Sphalerit (in ppm)

		Pyrit		F	yrrhotin		Cł	nalkopyri	t		Sphalerit	:
ppm	Md	max	min	Md	max	min	Md	max	min	Md	max	min
V	< 0,1	6,7	< 1	< 0,1	107	< 1	< 0,1	17	< 1	< 0,1	1,4	< 1
Cr	0,25	2,5	< 1	0,40	3,5	< 1	0,50	8,2	< 1	0,37	4,5	< 1
Mn	19	230	14	25	450	9,8	12	850	4,1	68	2130	< 1
Fe (%)	На	upteleme	nt	Нац	upteleme	ent	Нац	upteleme	nt	8,5	15	1,4
Со	543	6050	10	123	1430	< 1	0,37	65	< 1	54	148	< 1
Ni	13	290	1,1	42	860	6,2	1,6	55	< 1	< 0,1	15	< 1
Cu	1,2	840	< 1	0,61	950	< 1	Нац	upteleme	nt	291	7150	9,2
Zn	0,74	320	< 1	2,3	378	< 1	405	4000	233	Ha	upteleme	ent
Ga	< 0,1	3,8	< 1	< 0,1	5,5	< 1	1,4	9,2	< 1	1,5	60	< 1
Ge	0,11	1,3	< 1	0,12	0,50	< 1	0,64	4,0	< 1	< 0,1	9,3	< 1
As	1099	5440	437	0,20	292	< 1	0,33	104	< 1	< 0,1	136	< 1
Se	9,4	21	1,9	16	48	6	19	52	5,2	23	72	3,6
Мо	< 0,1	4,8	< 1	0,11	29	< 1	< 0,1	58	< 1	< 0,1	6,3	< 1
Ag	0,29	13	< 1	2,8	21	< 1	190	391	71	12	132	< 1
Cd	< 0,1	6,5	< 1	< 0,1	4,2	< 1	6,1	76	2,3	1634	2622	1096
In	< 0,1	< 1	< 1	< 0,1	0,14	< 1	51	325	13	111	330	< 1
Sn	0,14	32,2	< 1	0,10	41	< 1	1168	8900	64	1,1	510	< 1
Sb	0,69	390	< 1	0,84	407	< 1	6,0	68	1,2	3,1	59	< 1
Re	2,6	22	< 1									
Au	< 0,1	0,508	< 1	< 0,1	0,16	< 1	< 0,1	1,9	<1			
Hg	0,58	5,4	< 1	0,76	12	< 1	27	131	1,9			
TI	< 0,1	52,7	< 1	< 0,1	0,80	< 1	< 0,1	5,6	<1	< 0,1	14	< 1
Pb	14	2900	< 1	8,0	1500	< 1	13	2700	< 1	12	6800	< 1
Bi	0,53	28,7	< 1	1,6	94	< 1	0,96	40	< 1	1,0	170	< 1

8.6 Vergleich der Konzentrationen mit REM-Analysen

Vergleicht man die Analysen am Rasterelektronenmikroskop (REM-EDX Methode) mit den Daten der LA-ICP-MS Messung, sind deutliche Unterschiede bei den Elementkonzentrationen zu erkennen. Verglichen werden nur jene Elemente, die an beiden Geräten gemessen wurden. Bei allen Sulfiden sind große Abweichungen bei den Konzentrationen zu erkennen, wobei die Median-Gehalte besser übereinstimmen als die Mittelwerte.

Pyrit zeigt besonders hohe Abweichungen bei den Elementen Co, Ni und Se (Tabelle 49). Die As-Konzentrationen stimmen relativ gut überein. Die gemessenen Konzentrationen mit dem Rasterelektronenmikroskop sind bei Co um das 8-fache größer. Bei Se und Ni ist die Differenz noch größer.

Der Vergleich der Messungen von Pyrrhotin zeigt, dass bei allen Elementen deutliche Konzentrationsunterschiede vorhanden sind (Tabelle 49). Der größte Unterschied ist bei Co sichtbar. Auffällig ist, dass die Median Konzentration von Ni bei der LA-ICP-MS größer ist als bei den REM-EDX Messungen, obwohl deutlich weniger Messungen durchgeführt wurden. Der Median von As stimmt bei beiden Analysen überein.

		Ру	rit		Pyrrhotin						
	RE	M	LA-IC	P-MS	RE	M	LA-ICP-MS				
in ppm	MW	Md	MW Md		MW	Md	MW	Md			
Со	5538	4363	665	543	4901	4783	162	123			
Ni	1167	0	25	13	807	0	57	42			
As	1578	588	1221	1099	1145	0	13	0			
Se	366	0	9 9		0	0	18	16			
Messungen	28	83	64		20)4	47				

Tabelle 49: Vergleich der Konzentrationen für Pyrit und Pyrrhotin (ppm)

Die Fe-und Cd-Gehalte im Sphalerit stimmen sehr gut überein (Tabelle 50). Bei beiden Elementen ist die Differenz sehr gering. Bei fast jeder Messung mit dem Rasterelektronenmikroskop wurden Fe- und Cd-Gehalte gemessen. CO und In wurden hingegen nur selten mit der REM-EDX Methode erkannt. Die Co und In Konzentrationen zeigen deutliche Abweichungen. Die größte Abweichung (Md) ist bei In zu erkenenn.

Chalkopyrit zeigt bei allen drei Elementen deutliche Abweichungen (Tabelle 50). Die hohen Ag-Konzentrationen konnten auch mit dem Rasterelektronenmikroskop nachgewiesen werden. In fast allen Kupferkies Kristallen konnten geringe Mengen Ag gemessen werden. Der Mittelwert von Se ist mit der REM-EDX Methode um das 57-fache größer. Betrachtet man nur die Median-Gehalte sind die Unterschiede deutlich geringer.

		Spha	lerit			Chalkopyrit			
	RE	M	LA-IC	P-MS		RE	M	LA-ICP-MS	
in ppm	MW	Md	MW	Md	in ppm	MW	Md	MW	Md
Fe (%)	8,46	8,90	8,26	8,48	Se	1263	0	22	19
Со	865	0	56	54	Ag	830	0	195	190
Cd	1649	1499	1729	1634	In	423	0	63	51
In	929	652	125	111	Messungen	25	50	11	10
Messungen	35	58	105						

Tabelle 50: Vergleich der Konzentrationen für Sphalerit und Chalkopyrit (ppm)

9 Geothermobarometrie

Mit Hilfe von REM-EDX und LA-ICP-MS Daten wurden mit unterschiedlichen geologischen Thermometern und Barometern Bildungsbedingungen berechnet. Dabei handelt es sich um metamorphe Bedingungen und nicht um die ursprünglichen Genesebedingungen.

Für die Berechnung der metamorphen Temperaturen und Drücke nutzt man das Prinzip, dass Stoffsysteme in einem gewissen Druck- und Temperaturbereich ein Gleichgewicht ausbilden. Die Mehrzahl der Geothermometer beruht auf Austauschreaktionen. Diese können durch Vereinfachung auf Austauschpaare reduziert werden, die durch die Gleichgewichtskonstante K dargestellt werden (Spear, 1993).

9.1 Chlorit Thermometer

Die chemische Zusammensetzung von Chloritgruppen Mineralen ist abhängig von den Bildungsbedingungen (Druck und Temperatur). Bei den verwendeten Chlorit Thermometern handelt es sich um empirische Thermometer. Diese basieren auf der Menge an tetraedrischem Aluminium, welches im Kristallgitter, abhängig von der Temperatur, eingebaut wird.

Für die Berechnung der metamorphen Chlorit Bildungstemperaturen wurden vier verschiedene Thermometer verwendet. Zwei der Methoden basieren auf einer temperaturabhängigen, linearen Beziehung.

(Cathelineau & Nieva, 1985) T [°C] = 106,2 * Al + 17,5

(Chathelineau, 1988) $T[^{\circ}C] = -61,92 + 321,98 * Al$

Die anderen beiden Thermometer nutzen einen Zusammenhang zwischen dem tetraedrischen Aluminium und dem Fe-Gehalt.

(Zang & Fyfe, 1995)
$$T [°C] = 17,5 + 106,2 * \{Al - \left[0,88 * \left(\frac{Fe}{Mg + Fe}\right) - 0,34\right]\}$$

(Xie, et al., 1997)
$$T [^{\circ}C] = -61,92 + 321,98 * \{ Al - \left[1,33 * \left(\frac{Fe}{Mg + Fe} \right) - 0,31 \right] \}$$

Chloritgruppen Minerale wurden mit dem Rasterelektronenmikroskop in den n. s. BM und in den Nebengesteinen gemessen. Bei der Berechnung der Atome pro Formeleinheit (a.p.f.u.) wurde auf 28 Sauerstoff Atome normiert, zusätzlich wurde der Fe-Gehalt berechnet. Abbildung 57 zeigt die berechneten Bildungstemperaturen für Chloritgruppen Minerale in den Nebengesteinen und n. s. BM. Die Temperaturen in den n. s. BM wurden aus 69 Messungen ermittelt, bei den Nebengesteinen standen 238 Messungen zur Verfügung.



Abbildung 57: A: Bildungstemperaturen für Chloritgruppen Minerale in den Nebengesteinen, B: Bildungstemperaturen für Chloritgruppen Minerale in den n. s. BM

Tabelle 51: Mittelwerte und Mediane (Bildungstemperaturen in °C) der Chloritgruppen Minerale in den Nebengesteinen, n. s. BM und Grünschiefer

	NG Walchen		n. s. BM		Grünschiefer	
	MW	Md	MW	Md	MW	Md
Cathelineau & Nieva (1985)	355	355	329	340	300	305
Cathelineau (1988)	450	450	410	427	366	374
Zang & Fyfe (1995)	334	334	318	328	300	302
Xie et al. (1997)	286	284	295	302	300	297
gesamt	356 ± 17	345 ± 14	338 ± 48	334 ± 42	316 ± 30	303 ± 28

Deutlich sichtbar ist, dass je nach Methode die metamorphen Bildungstemperaturen stark abweichen (Tabelle 51). Die Methode nach Chathelineau (1988) zeigt bei allen drei Gruppen die höchste Temperatur, hingegen liefert die Methode nach Xie et al. (1997) immer die niedrigsten Werte. Vergleicht man die Ergebnisse der Nebengesteine mit den Werten aus den nicht-sulfidischen Begleitmineralen, ist nur eine geringe Differenz zu erkennen (MW: 18 °C, Md: 11 °C). Zusätzlich wurde die Bildungstemperaturen der Chloritgruppen Minerale aus der Grünschieferprobe (005) berechnet. Hier ist eine deutliche Abweichung zu den Ergebnissen aus den Nebengesteinen zu erkennen (Δ MW: 40°C, Δ Md: 42°C).

Die Anwendung des Phengit Barometers war nicht möglich, da die Anzahl der Si-Kationen pro Formeleinheit unter 3,1 liegt.

9.2 Siderit-Ankerit Thermometer

Um das Siderit-Ankerit Geothermometer anwenden zu können, sind die gemeinsam auftretenden Karbonatphasen Siderit und Ankerit erforderlich. Diese Paare benötigen direkten Kornkontakt. Ein gemeinsames Auftreten der beiden Phasen konnte in nur einer Erzprobe (WA7) anhand von fünf Paaren festgestellt werden. In den Nebengesteinen wurden keine Ankeritphasen erkannt, Mg-reicher Siderit ist jedoch zahlreich vorhanden.

Die Berechnung der metamorphen Bildungstemperaturen erfolgt nach den Formeln von McSwiggen (1993):

$$T[K] = 410 - 710 * X_{Mg(Siderit)} + 890 * K_D + 1110 * X_{Mg(Siderit)} * K_D$$

$$K_{D} = \left(\frac{Fe}{Mg}\right)_{Ankerit} / \left(\frac{Fe}{Mg}\right)_{Siderit}$$

$$X_{Mg(Siderit)} = \left(\frac{Mg}{Mg + Fe}\right)_{Siderit}$$

McSwiggen (1993) berücksichtigt den Fe-Mg Austausch zwischen Siderit und Ankerit. Bei steigender Temperatur wird mehr Fe in Ankerit eingebaut. Die ermittelte metamorphe Bildungstemperatur von 316°C ± 53 stimmt mit Temperaturen anderer Mineral-Thermometer überein.

9.3 Sphalerit Thermometer

Für die Berechnung der Sphalerit Bildungstemperaturen wurde das Geothermometer nach Frenzel et al. (2016) verwendet. Die Schließungstemperatur von Sphalerit für regional metamorphe Ereignisse scheint bei 310 ± 50 °C zu liegen, höhergradige Ereignisse ändern seine Zusammensetzung nicht (Frenzel, et al., 2016). Dieses Thermometer nutzt den temperaturabhängigen Einbau von Ga, Ge, Fe, Mn und In in Sphalerit. Die Konzentrationen von Ga und Ge nehmen mit steigender Temperatur ab, jene von Fe, Mn und In nehmen zu.

Berechnet wurden die metamorphen Bildungstemperaturen nach den Formeln von Frenzel et al. (2016):

$$PC \ 1 = ln \left(\frac{C_{Ga}^{0,22} * C_{Ge}^{0,22}}{C_{Fe}^{0,37} * C_{Mn}^{0,20} * C_{In}^{0,11}} \right)$$

$$T[^{\circ}C] = -(54,4 \pm 7,3) * PC \ 1 + (208 \pm 10)$$

Für die Ermittlung der Temperaturen wurden LA-ICP-MS Daten verwendet. Insgesamt standen 105 Messungen zur Verfügung. Die berechneten Temperaturen zeigen einen Mittelwert von 342 ± 43°C. Der Median liegt bei 352°C (Abbildung 58 A) und liegt damit über der Schließungstemperatur die von Frenzel et al. (2016) für das System angegeben wird. Das heißt, die wahren Werte könnten noch höher sein. Die zahlreichen Ausreißer nach unten sind auf sehr hohe Gallium- und Germanium- kombiniert mit geringen Fe-Konzentrationen zurückzuführen. Ursache der hohen Ga und Ge Werte könnten Messfehler sein.



Abbildung 58: A: Boxplot Diagramm der Sphalerit Temperaturen (°C), B: Boxplot Diagramm des Stoffmengenanteils von FeS im Sphalerit.

9.4 Sphalerit Barometer

Voraussetzung für die Anwendung ist, dass ein System vorliegt, in dem Pyrit, Sphalerit und Pyrrhotin im Gleichgewicht zueinanderstehen. Nur dann kann der FeS-Gehalt im Sphalerit als Geobarometer verwendet werden (Lusk, et al., 1993). In allen analysierten Proben kommen die drei Minerale in unterschiedlichen Mengen vor und stehen im Gelichgewicht zueinander. Mit sinkendem Druck kommt es zur Zunahme des FeS-Gehalts im Sphalerit (Lusk, et al., 1993).

Für die Berechnung des Drucks wurde die graphische Lösung von Scott (1983) verwendet (Abbildung 59). Die Stoffmengenanteile FeS in Sphalerit wurden aus 356 REM-EDX Messungen ermittelt. Der Fe-Anteil im Sphalerit liegt zwischen 14 – 17 mol% FeS (Abbildung 58 B). Die Enden der schwarzen Pfeile stellen jeweils das obere und untere Quantil dar. Dargestellt sind die Sphalerit Temperatur nach Frenzel et al. (2016) (vertikal) und der Stoffmengenanteil von FeS in Sphalerit (horizontal). Der Bildungsdruck liegt im Bereich von etwa 3,0 bis 5,1 kbar. Die Pfeile kreuzen sich an den Medianen, der Druck beträgt hier in etwa 3,8 kbar.



Abbildung 59: Graphische Darstellung des Sphalerit Bildungsdruckes nach Scott (1983)

9.5 Arsenopyrit Thermometer

Weiters wurde die metamorphe Bildungstemperatur mit Hilfe des Arsenopyrit Thermometers ermittelt. Voraussetzung ist, dass ein System vorliegt, in dem Arsenopyrit, Pyrit und Pyrrhotin im Gleichgewicht zueinanderstehen. Nur dann kann der Arsen-Gehalt im Arsenopyrit als Geothermometer verwendet werden. Mit steigender Temperatur werden größere Mengen Arsen im Arsenopyrit eingebaut (Kretschmar & Scott, 1976).



Abbildung 60: A: Boxplot Diagramm der As-Gehalte (At%) in Arsenopyrit, B: modifizierte graphische Darstellung der Arsenopyrit Temperaturen (°C) nach Rajabpour et al. (2017)

In sechs Erzproben konnte ein gemeinsames Auftreten der Phasen belegt werden. Aus den 96 REM-EDX Analysen wurde der Arsen-Gehalt ermittelt. Die Arsen Konzentrationen liegen in einem Bereich von 20 bis 35 At%. Der Mittelwert beträgt 29,2 At% As in Arsenopyrit. Abbildung 60 zeigt die Verteilung des Stoffmengenanteils As in Arsenopyrit.

Für die graphische Lösung wurde das Arsenopyrit Geothermometer von Rajabpour et al. (2017) verwendet, da es den benötigten Temperaturbereich abdeckt (Abbildung 60). Im Diagramm sind der Median (Md: 29,15 At%) sowie das obere und untere Quantil dargestellt. Die Bildungstemperatur liegt zwischen 180° bis 350°C. Der Median der Arsengehalte im Arsenopyrit schneidet die Phasenlinie bei etwa 250°C.

9.6 Chalkopyrit

Zusätzlich zu den anderen Geothermometern wurde eine Abschätzung der Bildungstemperatur mit Hilfe des Cd/Zn-Verhältnisses in Chalkopyrit durchgeführt. Das Verhältnis von Cd und Zn im Chalkopyrit ist vermutlich temperaturabhängig und eignet sich daher für ein empirisches Geothermometer. Als Basis für die Berechnung wurden die Daten von George et al. (2018) verwendet. Aus den Daten kann eine lineare und exponentielle Regression abgeleitet werden. Das Bestimmtheitsmaß R² zeigt, dass die lineare Regression eine bessere Korrelation aufweist.

$$T[^{\circ}C] = 4891,9 * \frac{Cd}{Zn} + 250,28$$

Für die Berechnung wurden LA-ICP-MS Daten verwendet. Die Temperaturen wurden aus 110 Messungen berechnet. Die mittlere Bildungstemperatur liegt bei $328 \pm 33^{\circ}$ C und ist damit mit den anderen Geothermometern vergleichbar. Das Boxplot Diagramm zeigt einige Ausreißer nach oben, welche auf erhöhte Cadmium-Gehalte zurückzuführen sind (Abbildung 61). Der Median der Bildungstemperatur liegt bei $322 \pm 33^{\circ}$ C.





9.7 Vergleich der Bildungsbedingungen

Stellt man die unterschiedlichen Geothermometer gegenüber, zeigen die ermittelten metamorphen Bildungstemperaturen sehr ähnliche Werte (Tabelle 52). Die Geothermometer besitzen durchschnittliche Bildungstemperaturen von 316° bis 356°C. Eine deutliche Abweichung zeigt die Arsenopyrit Temperatur, was auf die fehlerhafte Kalibration des Rasterelektronenmikroskops und die graphische Ermittlung zurückzuführen ist. Obwohl es sich beim Chalkopyrit Thermometer um eine Abschätzung handelt, stimmt die ermittelte Temperatur gut mit den anderen Werten überein.

Tabelle 52: Vergleich der mittleren B	Bildungstemperaturen (°C)
---------------------------------------	---------------------------

Geothermometer	Siderit/Ankerit	Chlorit			Sphalerit	Arsenopyrit	Chalkopyrit
		n. s. BM	NG	Grünschiefer			
т (°С)	316 ± 53	338 ± 48	356 ± 17	316 ± 30	342 ± 43	250	328 ± 33

Die Siderit/Ankerit, Chlorit und Arsenopyrit Temperaturen wurden mit Hilfe von REM-EDX Daten ermittelt, die Sphalerit und Chalkopyrit Temperaturen mit Hilfe von LA-ICP-MS Analysen.
10 Altersdatierung

Mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops wurden in 8 Erz-Proben Mikro-Uraninite nachgewiesen. Die maximale Korngröße beträgt 10 μ m. Diese treten in den n. s. BM und in unterschiedlichen Sulfiden auf. Für eine quantitative Analyse der chemischen Zusammensetzung wurden WDX-Messungen mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde durchgeführt. Die Messungen fanden in den Proben LE1, LE2 und WA3 statt. Es haben 26 Analysen an Mikro-Uraniniten stattgefunden. Nur zwei Uraninite (LE1_U1, LE2_U6) konnten in den Sulfiden erkannt werden, die Anderen befinden sich in den n. s. Begleitmineralen. Eine Zonierung der Uraninite war nicht sichtbar.

Da es während der Messung zur Überlagerung von Röntgenspektren kommt, wurden Korrekturfaktoren für Y und Th angewandt:

für Y 0,0585 auf PK $_{\alpha}$ für Y 0,0053 auf PbM $_{\alpha}$ für Th 0,0131 auf UM $_{\alpha}$ für Th 0,0009 auf PbM $_{\alpha}$

Für die Berechnung des Bildungsalters (t) der Uraninite gelten folgende Formeln als Grundlage.:

$$t = \frac{1}{\lambda_U} \ln\left(1 + \frac{Pb}{U}\right)$$

$$Pb_{total} = Pb_{initial} + {}^{232}Th(e^{\lambda_{232}*t} - 1) + \frac{U(e^{\lambda_{235}*t} + 137,88 e^{\lambda_{238}*t})}{138,88 - 1}$$

Voraussetzung für die Berechnung ist, dass jegliches Pb im Kristall aus Zerfallsprozessen von ²³⁸U und ²³²Th entstanden ist (Bowles, 2015). Zusätzlich sind die Halbwertszeit für Uran und Thorium, sowie die Zerfallskonstanten (λ) der Ausgangsisotope erforderlich. Die gemessenen Oxid% werden in Atom% umgerechnet und in die Formel eingesetzt.

Von den 26 Messungen waren 5 für die Auswertung ungeeignet. Einige hatten eine zu geringe Summe oder es handelt sich um Ausreißer. Das mittlere Bildungsalter wurde mit IsoplotRonline berechnet (Vermeesch, 2018). Die Unsicherheiten der Analysen werden als 2SE angegeben. Die Mean Square Weighted Deviation (MSWD) liegt über 1, somit überschreitet die beobachtete Streuung die analytische Unsicherheit und die Daten besitzen eine Überdispersion. Der Mittelwert aller Bildungsalter beträgt 93 Ma (Abbildung 62).

Eine Tabelle mit allen Analysen befindet sich im Anhang.

Ν	Sample	Alter	+/-	Summe	
1	LE1_U1	95,0	2,6	99,18	
2	LE2_U1	92,6	2,6	99,24	
3	LE2_U2	94,2	2,6	99,39	
4	LE2_U3	96,1	2,9	85,81	
5	LE2_U4	94,0	2,6	100,65	
6	LE2_U5	92,7	2,6	99,24	
7	LE2_U7	91,8	2,6	100,09	
8	LE2_U10	93,0	2,6	98,44	
9	LE2_U12	96,2	2,7	99,32	
10	WA3_U1	96,7	2,6	98,73	
11	WA3_U3	96,1	2,6	99,13	
12	WA3_U4	90,0	2,6	99,56	
13	WA3_U5	91,7	2,6	99,24	
14	WA3_U7	89,8	2,7	95,59	
15	WA3_U8	93,2	2,6	99,30	
16	WA3_U9	90,2	2,6	98,49	
17	WA3_U10	89,8	2,6	99,00	
18	WA3_U11	94,2	2,7	97,47	
19	WA3_U12	94,9	2,6	99,01	
20	WA3_U13	92,4	2,6	97,98	
21	WA3_U14	90,1	2,6	97,12	



Abbildung 62: Berechnung des mittleren Bildungsalters der Mikro-Uraninite mittels IsoplotRonline

11 Diskussion / Zusammenfassung

11.1 Erz- und Begleitminerale

Bei den Erzproben kann zwischen Derberz und Imprägnationserz unterschieden werden. Anhand von Textur und Gefüge lassen sich die Erze in 5 unterschiedliche Typen einteilen. Im Allgemeinen ist eine starke tektonische Beanspruchung der Erzminerale und nicht-sulfidischen Begleitminerale sichtbar. Dadurch entstanden metamorphe Gefügemerkmale, wie "triplejunction"-Verwachsungen, Gleichkörnigkeit und Rissfüllungen mit anderen Sulfiden. Die Proben zeigen im Allgemeinen einen sehr hohen Grad an Vererzung, welcher auch makroskopisch gut erkennbar ist.

Die Analysen zeigen, dass Pyrit und Magnetkies die vorherrschenden Erzminerale sind. Chalkopyrit kommt in stark wechselnden Anteilen vor. Weitere Haupt-Erzminerale sind Sphalerit und Galenit. Als wichtigstes weiteres Erzmineral kommt Arsenopyrit vor. Akzessorische Erzminerale sind: Zinnkies, Kassiterit, Fahlerz, Boulangerit, Bournonit, Ullmannit-Willyamit, Jamesonit, Ilmenit, Gudmundit, Bi-Sb Legierungen und Ag-Au-Hg-Phasen.

Die beschriebenen Antimon-Sulfide Jamesonit und Ullmannit-Willyamit waren in der Walchen bislang unbekannt. Bei den Ag-Au-Hg Phasen handelt es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um natürliche Legierungen mit differenter Zusammensetzung. Diese zeigen einen Ag-Gehalt von 42 bis 71 mol%, Au-Gehalte zwischen 17 und 42 mol% und bis 22 mol% Hg. Weiters wurden Bi-Sb Phasen erkannt. In den bisherigen Analysen von Unger (1968) und Schlüter et al. (1984) wurde gediegen Wismut beschrieben. Bei den Bi-Sb Phasen handelt es sich um eine Varietät von gediegen Wismut, welches geringe Mengen Sb enthält. Weiters wurden auch Sb-Phasen gefunden, die Bi enthalten. Die von Unger (1968) beschriebenen Minerale Pyrargyrit, Antimonit und Valleriit wurden in den Proben nicht beobachtet.

Entgegen der Annahme von Schlüter et al. (1984), dass Fahlerz nur im Derberz auftritt, wurden Vertreter dieser Gruppe in fast allen Erz-Typen gefunden. Bei den Fahlerzen handelt es sich überwiegend um Ag-reiche Vertreter der Tetraedrit-Gruppe. Die von Unger (1968) und Schlüter et al. (1984) beschriebenen reinen Freibergit-Phasen wurden in den Proben nicht nachgewiesen. Die REM-EDX Analysen zeigen einen durchschnittlichen Ag-Gehalt von 9,71 m%. Die Fahlerze können, abhängig von der Anzahl von Ag Atomen in der Mineralformel, nach Biagioni et al. (2020) in zwei Serien eingeteilt werden. Dabei handelt es sich um Minerale, die der Tetraedrit-Serie und der Freibergit-Serie zugeordnet werden.

Die untergeordnet auftretenden Erzminerale zeigen Gemeinsamkeiten mit den Akzessorien in der stratiformen Pb-Zn-Lagerstätte Arzberg. Die Fahlerze in Arzberg können als Freibergit

klassifiziert werden und zeigen deutlich höhere Ag-Gehalte mit mehr als 20 m% (Feichter & Mogessie, 2003). Weiters treten As- und Sb-Sulfosalze wie Cobaltit, Ullmannit und Breithauptit in Assoziation mit Bleiglanz auf. Dokumentiert wurden auch Ag-Au-Hg Legierungen, die als Rissfüller in Pyriten auftreten. Diese zeigen Ag-Gehalte von 66 bis 84 mol%, Au-Gehalte zwischen 17 und 32 mol% und Hg-Gehalte bis 6 mol%. (Feichter & Mogessie, 2003). Vergleicht man die Ag-Au-Hg Phasen, zeigen die Proben aus der Walchen geringer Ag-Gehalte, höhere Au-Gehalte und deutlich höhere Hg-Gehalte.

Die vermutlich sedimentär-exhalativ entstandene, schwach metamorphosierte, syngenetische und synsedimentäre Kieslagerstätte Rettenbachgraben bei Mittersill zeigt Ähnlichkeiten zu Vererzung in der Walchen. Hauptminerale sind Pyrit und Pyrrhotin, untergeordnet treten Chalkopyrit, Galenit und Sphalerit auf. Die Sphalerite zeigen einen Fe-Anteil bis zu 13 at% (Kolitsch , 2020). Akzessorisch treten verschiedene Sulfosalze wie Ullmannit & Willyamit der Cobaltit-Gruppe, Boulangerit, Bournonit, Gudmundit und Ag-reiche Fahlerze auf (Kolitsch , 2020). Gemeinsamkeiten sind auch bei den n. s. BM zu erkennen, die Minerale Xenotim-(Y) und Monazit-(Ce), Zirkon sowie Uraninit sind in beiden Vorkommen enthalten. Siderit ist häufig und zeigt variable Mg-Gehalte, Dolomit geht z. T. in Mg-reichen Ankerit über (Kolitsch , 2020).

In den Derberzproben aus der Walchen tritt in großen Mengen Pyrrhotin auf, wohingegen in den Imprägnationserzen Pyrit dominiert. Teilweise kommen auch beide Phasen in großen Mengen vor. Die Bildung ist abhängig vom Fe/S-Verhältnis und der Lösungstemperatur im Ausgangssystem (Plimer & Finlow-Bates, 1978). Sind im System zusätzlich Cu, Zn, Sn und Pb vorhanden, wird zur Bildung von Kupferkies, Zinkblende, Zinnkies und Bleiglanz viel Schwefel verbraucht Schlüter (1979). Eine Bildung von Pyrit (FeS₂) ist nicht mehr möglich. Für die Bildung von Pyrrhotin (Fe₇S₈) reicht ein geringerer Schwefel-Gehalt aus. Der massig auftretenden Pyrrhotin in den Derberzproben steht für hohe Bildungstemperaturen. Ein nachträglicher Schwefel-Eintrag oder -Entzug während metamorpher Ereignisse ist nicht ausgeschlossen. Dies kann zur Umwandlung der Phasen führen. Bei Temperaturen bis 450°C kann es bei metamorphen Ereignissen oder bei tektonischen Beanspruchung zur Umwandlung von Magnetkies in Pyrit kommen (Schlüter, 1979).

Im Zuge der Analysen mit dem Rasterelektronenmikroskop wurden auch die n. s. BM bestimmt. Der Begriff Gangart kann hier nicht eindeutig angewandt werden, da es sich hier nicht um Minerale handelt, die zeitgleich mit dem Erz gebildet wurden. Die n. s. BM bestehen überwiegend aus Quarz, Feldspat (überwiegend Alkalifeldspäte), Phyllosilikaten und Karbonaten. Den größten Anteil in jeder Probe zeigt Quarz. Bei den Karbonaten handelt es sich meist um Vertreter der Calcitgruppe sowie Dolomit, Ankerit und Siderit. Die Zusammensetzung der n. s. BM variiert in den einzelnen Proben stark. Ein bevorzugtes Auftreten von gewissen n. s. BM in einem Erz-Typ konnte nicht erkannt werden. Untergeordnet

treten Apatit und zahlreiche Akzessorien auf. Idiomorphe Mikro-Uraninite (max. 10 μ m) konnten in den n. s. BM und in den Sulfiden identifiziert werden.

Mineralphasen der n. s. Begleitminerale, welche bisher noch nicht beschrieben wurden, sind die Akzessorien Monazit, Xenotim und Uraninit.

11.2 Nebengesteine

Das Nebengestein besteht im Allgemeinen aus den gleichen Mineralen wie die n. s. BM. Mineralogisch und texturell sind nur geringe Unterschiede zwischen den Proben erkennbar. In allen Proben dominieren Quarz und Muskovit und bilden das Hauptgemenge. Chloritgruppen Minerale und Feldspäte sind häufig. Ein Unterschied zu den n. s. BM ist bei den Karbonaten zu beobachten, hier tritt kein Siderit auf. Apatit und Granatgruppen Minerale kommen untergeordnet vor. Akzessorisch sind Rutil, Monazit-, Xenotimgruppen-Minerale sowie Zirkon und Ilmenit vertreten.

Die Proben aus dem Thaddäus-Stollen unterscheiden sich nur gering. Nach Unger (1968) stammen die Proben L03 und L04 aus den Wölzer Glimmerschieferkomplex und die Proben L01 und L02 aus der Grenzzone zwischen dem Wölzer Glimmerschieferkomplex und der Ennstaler Phyllitzone. Die Proben L01 und L02 enthalten Chloritoidgruppen Minerale und Karbonate, die Proben L03 und L04 hingegen nicht.

Eine starke tektonische Beanspruchung ist deutlich sichtbar. Die Quarz-Kristalle zeigen ein Mosaik-Gefüge, gemeinsam mit der undulösen Auslöschung sind dies eindeutige Deformationsmerkmale. Die Phyllosilikate sind parallel zur Schieferung eingeregelt. Teilweise ist noch eine ältere Schieferung zu erkennen. Ein SC-Gefüge ist oftmals sichtbar. Muskovite aus den n. s. BM bauen im Vergleich zu jenen im Nebengestein etwas mehr Fe und Mg ein, was eine Phengit-Komponente darstellt. Bei den Vertretern der Chloritgruppe handelt es sich, wie bei den n. s. BM, um Chamosite. Klinochlor konnte im Nebengestein nicht erkannt werden. Chlorite in der Gesteinsmatrix zeigen geringere Fe-Gehalte als jene, die Granatrelikte umhüllen.

In der Gruppe der Feldspäte dominiert das Na-Endglied der Plagioklase. Bei der Mehrheit der Kristalle handelt es sich um Albit. Alkali-Feldspäte kommen deutlich weniger häufig vor als in den n. s. BM. Die Feldspäte in der Gangart substituieren deutlich mehr Fe (MW: 0,56 m%, 39 Messungen) als jene im Nebengestein (MW: 0,05 m%, 84 Messungen). Dort treten auch vermehrt Alkali-Feldspäte auf.

Mg-reiche Siderite und Fe-reiche Dolomite sind im Nebengestein sowie auch in den n. s. BM vertreten. Die Karbonate aus der Gangart sind deutlich Fe-reicher, wohingegen die Karbonate in den Nebengesteinen mehr Mn substituieren.

Granatgruppen Minerale wurden nur in den Proben 19FM19 und 19FM22 gefunden, welche aus der unmittelbaren Umgebung des Georgi-Stollens stammen. Bei den Granaten handelt es sich hauptsächlich um Almandin. Sie zeigen eine deutliche Alteration und werden teilweise vollkommen von Chloritgruppen Mineralen umhüllt. Einschlüsse von Ilmenit sind häufig. Bei manchen Kristallen ist eine 90° Rotation deutlich sichtbar. Diese Kristalle wurden vermutlich während der alpidischen Metamorphose gedreht und deformiert. Bei den Kristallen handelt es sich daher um ältere, variszisch gebildete Granate. Ein Vergleich der REM-EDX-Daten mit den Mikrosondenanalysen von Schlüter (1979) zeigt, dass die gemessenen Granate geochemische Ähnlichkeiten mit den Granaten aus aus der Ennstaler Phyllitzone und dem Wölzer Glimmerschieferkomplex zeigen. Nach mikroskopischen Beobachtungen an Granatführenden Schliffen aus der Ennstaler Phyllitzone und dem Wölzer Glimmerschieferkomplex an der Universität Graz, lassen sich die Proben anhand von Gefüge und Textur eher den Wölzer Glimmerschiefern zuordnen oder zumindest der Grenzzone, in der beide Einheiten auftreten. Die Granate aus der Ennstaler Phyllitzone sind deutlich kleiner. Auffällig ist die wellenartige Einregelung der Serizite entlang von zwei Schieferungsflächen, welche durch zwei aufeinander folgenden Faltungsvorgängen entstand Schlüter (1979).

Rutil wurde in den n. s. BM und in den Nebengesteinen gemessen. In geringen Mengen werden Spurenelemente (Mn, Cr, Fe, Nb) eingebaut. Wobei das gemessene Tantal in den Rutilen vermutlich Silicium aus den Nachbar-Mineralen des Kristalls darstellt. Die K α_1 -Linie (1,740) von Silicium liegt nah an der M α_1 -Linie von Tantal (1,712), dies kann zu Überlagerungen führen. Tantal-reiche Rutile sind bevorzugt in Pegmatiten vorhanden.

11.3 Geochemie

Auswertung der Hauptelemente

Die Analysen mit dem Röntgenspektrometer zeigen, dass die Gesteine aus der engeren Lagerstättenumgebung sehr ähnliche Hauptelement-Gehalte aufweisen. Der Mineralbestand unterscheidet sich im Allgemeinen nur minimal. Quarz und Hellglimmer dominieren in allen Proben, was auch die hohen SiO₂, Al₂O₃ und K₂O-Werte erklärt. Geochemisch unterscheiden sich die Proben L03, L04 und L01, L02 nur durch den Na₂O-Gehalt.

Vergleicht man die RFA-Analysen mit jenen von Schlüter (1979) stimmen diese sehr gut überein. Die Liegendproben aus dem Thaddäus-Stollen, sowie die Probe 19FM22, stimmen sehr gut mit der Gruppe B (Serizitphyllite, Serizitquarzite und Granatglimmerschiefer aus der direkten Umgebung der Vererzung (Hangendes und Liegendes)) überein. Die Hangendproben, sowie die Probe 19FM22, zeigen Gemeinsamkeiten mit Gruppe C (Serizitphyllite und Serizitphyllite aus den vererzten Bereichen). Dies zeigt die weitgehende Übereinstimmung des Chemismus der Gesteine im Lagerstättenbereich.

Auswertung der Spurenelemente

Die Spurenelementanalyse mit dem RFA-Spektrometer zeigt, dass in den Liegend- und Hangendproben teilweise erhöhte Pb-, Cu- und Zn-Gehalte auftreten. Diese Erhöhungen entstehen durch vereinzelt in den Nebengesteinen auftretenden Sulfide. Deutlich erhöht sind die Ba-Gehalte, welche auf Ba-reiche Hellglimmer zurückzuführen sind. Analysen mit der REM-EDX Methode ergeben Ba-Gehalte bis 1,65 m% in den Muskoviten. Baryt wurde in keiner Probe erkannt.

Die Spurenelementkonzentrationen entlang des Stollenprofils zeigen signifikante Änderungen im Bereich der Vererzung. Bei einigen Elementen ist eine Abnahme der Konzentrationen vom Liegenden ins Hangende zu erkennen. Dies kann mit dem Lithologiewechsel zusammenhängen, der im Bereich der Vererzung liegt. Im Liegenden der Vererzung treten graue Serizitquarzite, im Hangenden helle, weiße Serizitphyllite auf. Unger (1968) vermutet, die Änderungen des Chemismus stehen im Zusammenhang mit Lösungsvorgängen, die vom Erzkörper ausgehen und die unmittelbar hangenden Serizitphylliten beeinflussen. Die gemessenen Gehalte wurden mit jenen von Schlüter (1979) verglichen. Die Spurenelementkonzentrationen der Nebengesteinsproben aus dem Thaddäus-Stollen korrelieren sehr gut mit den Daten der Arbeit. Hier ist dieselbe Übereinstimmung wie bei den Hauptelementen zu erkennen.

Nach Unger (1968) stammen die Proben L03 und L04 aus den Wölzer Glimmerschieferkomplex. Die Proben L01 und L02 stammen aus der Grenzzone zwischen Wölzer Glimmerschieferkomplex und Ennstaler Phyllitzone. Ein Unterschied der Spurenelementkonzentrationen zwischen den Proben L03, L04 und L01, L02 ist nicht zu erkennen. Dasselbe ist auch bei der Analyse der Hauptelemente zu sehen. Dies zeigt, dass der Grenzbereich zwischen den beiden Einheiten eine sehr ähnliche chemische Zusammensetzung wie der Wölzer Glimmerschieferkomplex aufweist.

Allgemein ist gut zu erkennen, dass die Nebengesteine in unmittelbarer Nähe zum Erzkörper, im Hangenden und im Liegenden, einen sehr ähnlichen Chemismus aufweisen. Dies lässt den Schluss zu, dass es sich hier um dieselben sedimentären Ausgangsgesteine handelt. Die Grünschieferprobe aus dem Ennstal zeigt eine deutliche Abweichung bei den Spurenelementkonzentrationen im Vergleich zu den Grüngesteinen aus dem Lagerstättenbereich.

Charakterisierung der Ausgangsgesteine

Das Eduktdiagramm nach Wimmenauer (1984) und das Ni-TiO₂ Diagramm von Schlüter (1979) bestätigen die Beschreibung von Priewalder & Schumacher (1976) und Schlüter et al. (1984), dass es sich bei den unmittelbaren Nebengesteinen der Vererzung um ehemals tonige und sandige Sedimente handelt. Im Vergleich zur Geochemie ist hier ein Unterschied zwischen den Proben aus dem Hangenden und Liegenden der Vererzung sichtbar. Die Gesteine aus dem Liegendem werden der Eduktgruppe der Tonsteine und die Gesteine aus dem Hangenden der Eduktgruppe der Arkosen zugeordnet. Dies stimmt auch teilweise mit makroskopischen und mikroskopischen Analysen überein, denn die Gesteine aus dem Hangenden besitzen einen deutlich höheren Quarz-Gehalt.

Im Ni-TiO₂ Diagramm ist deutlich sichtbar, dass die Grünschiefer aus der weiteren Lagerstättenumgebung nicht mit der Grünschieferprobe aus dem Ennstal übereinstimmen. Dies zeigt auch die Auswertung der Haupt- und Spurenelemente und der anschließende Vergleich mit den Daten von Schlüter (1979) und Schlüter et al. (1984). Die differente Zusammensetzung ist auch in den unterschiedlichen Diskriminierungsdiagramme zur chemischen Klassifizierung von Metavulkaniten zu sehen. Der Grünschiefer aus dem Ennstal hat eine andere chemische Zusammensetzung als die Grünschiefer im Hangenden der Lagerstätte. Für eine bessere Charakterisierung und genauere Vergleiche sind deutlich mehr Daten des Ennstaler Grünschiefers notwendig.

11.4 Geothermobarometrie

Die Geothermobarometrie dient zur Abschätzung der metamorphen Bildungsbedingungen. Für die Ermittlung wurden unterschiedliche Geothermometer sowie ein Geobarometer angewandt: drei Geothermometer für Erzminerale (Sphalerit, Chalkopyrit und Arsenopyrit), ein Siderit/Ankerit und vier unterschiedliche Chlorit-Thermometer. Stellt man die unterschiedlichen Geothermometer gegenüber, zeigen die ermittelten Bildungstemperaturen sehr ähnliche Werte. Die Geothermometer zeigen durchschnittliche Bildungstemperaturen von 316° bis 356°C an. Die Siderit/Ankerit, Chlorit und Arsenopyrit Temperaturen wurden mit Hilfe von REM-EDX Daten ermittelt, die Sphalerit und Chalkopyrit Temperaturen mit Hilfe von LA-ICP-MS differenten Ausgangsdaten Analysen. Trotz der liegen die berechneten Bildungstemperaturen in einem ähnlichen Bereich. Eine deutliche Abweichung zeigt die Arsenopyrit-Temperatur (± 250 °C). Die berechneten Temperaturen weichen durch fehlende Kalibrationen der analysierten Minerale an den Messgeräten von den genaueren Mikrosondenanalysen ab.

Mit Hilfe des graphischen Sphalerit Barometers nach Scott (1983) wurde der Bildungsdruck abgeschätzt. Der metamorphe Bildungsdruck liegt im Mittel bei 3,8 kbar, das entspricht einer Tiefe von 10 bis 12 km. Das Phengit Geobarometer nach Massonne & Schreyer (1987) konnte aufgrund einer zu geringen Phengit-Komponente nicht verwendet werden.

Die berechnete mittlere Bildungstemperatur für die Chloritgruppen Minerale aus den Nebengesteinen liegt bei 356 ± 17°C und ist die höchste berechnete Temperatur. Die kalkulierten Temperaturen der Erzminerale liegen darunter. Die Sphalerit-Temperatur mit 342 ± 43°C liegt über der Schließungstemperatur und stellt somit eine Mindesttemperatur dar. Sulfide sind während der Abkühlung oftmals Veränderungen der chemischen Zusammensetzung sowie retrograden Reaktionen ausgesetzt. Deshalb liefern Sulfide generell nicht die höchsten Bildungsbedingungen, sondern etwas niedrigere Werte (Scott, 1983).

Schlüter et al. (1984) ermittelte die Bildungsbedingen anhand des Fe-Mg-Verteilungskoeffizienten in einem Granat-Biotit Mineralpaar aus der Ennstaler Phyllitzone. Die festgestellte metamorphe Überprägung liegt im Bereich von 450° - 500°C bei Drücken über 4 kbar. Dies entspricht dem oberen Ende der Grünschieferfazies. Der ermittelte Bildungsdruck stimmt gut überein, jedoch ist eine Abweichung von über 100°C bei den Bildungstemperaturen festzustellen.

Auch die Chloritoidgruppen- und Granatgruppen-Minerale sprechen für eine höhere Grünschieferfazies, wobei erstere besonders in sedimentären Ausgangsgesteinen mit hohem Al-Gehalt und Fe/Mg Verhältnis wachsen und Temperaturen von 400° - 500°C benötigen (Spear, 1993). Hier kommen besonders Fe-reiche Tone und unreine Quarzsande in Betracht (Exner, 1990).

11.5 Spurenelement Analyse

Im Zuge der Arbeit wurden LA-ICP-MS Spurenelementanalysen von Pyrit, Pyrrhotin, Sphalerit und Chalkopyrit ausgewertet. Vergleicht man die Elementkonzentrationen von Pyrit mit Median Werten aus Melcher & Onuk (2019), ist eine deutliche Anreichung von As und Co zu erkennen in den Walchen-Erzen zu erkennen. Der hohe As-Gehalt kann auf Arsenopyrit-Kristalle, welche oftmals in Pyrit auftreten sowie auf gittergebundenes As zurückgeführt werden. Generell sind im Pyrit zahlreiche Einschlüsse vorhanden. Der Median Gehalt von Co (543 ppm) ist um das 4-5 fache höher als der Median von Pyriten aus den Buntmetallvorkommen in den Ostalpen. Nach Bralia et al. (1979) reichert sich während metamorphen Ereignissen Co in Pyrit und Ni in Pyrrhotin an. Weiters stehen Co-reiche Pyrite im Zusammenhang mit Cu-

reichen massiv-Sulfid Lagerstätten (Price, 1972). Im Zusammenhang mit Pyrit tritt auch das Co-haltige Sulfid Willyamit auf. Die Pyrite zeigen vergleichsweise geringe Ni-Gehalte. Nickelreiche Pyrite werden eher bei niedrigeren Temperaturen gebildet (Clark & Kullerud, 1963). Pyrrhotin zeigt keine deutlichen Anreicherungen.

Allgemein sind die Maxima-Werte der Elemente Cu, Zn, Sn und Pb auf Einschlüsse von Chalkopyrit, Sphalerit, Zinnkies und Galenit in den analysierten Sulfiden zurückzuführen. Die hohen Sb-Konzentrationen sind vermutlich auf unterschiedliche Sb-Sulfide (Boulangerit, Bournonit, Fahlerz, Jamesonit, Gudmundit), die häufig in Pyrit und Pyrrhotin auftreten, zurückzuführen. Die erhöhten Bi-Konzentrationen können von den Bi-Sb Phasen stammen. Zu den höheren Ag und Hg Konzentrationen tragen vermutlich auch die Mikroeinschlüssen der Ag-Au-Hg Phasen bei.

Sphalerit zeigt auffällig hohe Fe-Gehalte, zwischen 7 – 10%. Besonders in den Derberzproben kommen sehr hohe Fe-Gehalte vor. Dies kann auf eine Bildung bei hohen Temperaturen zurückzuführen sein. Eine metamorphe Anreicherung wird auch von Schlüter et al. (1984) ausgeschlossen. Vergleicht man die Analysen mit den Daten von Onuk (2018) ist eine sehr starke Anreicherung von Fe, Se, Bi und In zu erkennen. Generell sind viele Elemente (Fe, Se, Bi, In, Cu, Sn, Sb und Ag) in den Zinkblenden angereichert. Der Median von In (111 ppm) ist um das 60-fache, der Median von Bi (1,0 ppm) um das 100-fache größer als der Median in Sphaleriten aus den Pb-Zn Vorkommen in den Ostalpen. Entgegen der Annahme von Schlüter et al. (1984), der ein völliges Fehlen der Elemente Cd, In und Mn in Zinkblenden beschreibt, ist Indium deutlich angereichert! Die Elemente Cd (1634 ppm) und Mn (68 ppm) zeigen durchschnittliche Median-Gehalte, sind aber im Vergleich zu den Vorkommen in den Ostalpen nicht angereichert.

Vergleicht man die Analysen von Chalkopyrit mit den Daten von Melcher & Onuk (2019) ist eine starke Anreicherung der Elemente Ga, Ag, In und Hg zu erkennen. Der Median Gehalt von In (51 ppm) ist um das 13-fache höher als der Median für Indium in Chalkopyriten aus den Buntmetallvorkommen in den Ostalpen. Der Median für Ga (1,4 ppm) ist um das 4-fache größer. Die Chalkopyrite zeigen relativ hohe Bi- (0,96 ppm) und Hg-Konzentrationen (27 ppm). Die deutlichen Anreicherungen von Bi, Hg und Ag sind vermutlich auf Mikroeinschlüsse von anderen Sulfiden zurückzuführen. Analysen mit dem Rasterelektronenmikroskop zeigen, dass diese Phasen oftmals verwachsen mit Chalkopyrit und Sphalerit auftreten.

Vergleich der Spurenelementkonzentrationen in den analysierten Mineralen

Es ist keine bevorzugte Anreicherung von Spurenelementen in einem bestimmten Erz-Typ sichtbar. Häufig treten erhöhte Konzentrationen in den Ph-DE und den Cpy-IE auf. Dies kann

an den zahlreichen Mikroeinschlüssen in den Sulfiden liegen, die in diesen Erz-Typen auftreten. Für eine genauere Analyse werden mehr Messungen von Pyrit, Pyrrhotin, Sphalerit und Chalkopyrit in den einzelnen Erz-Typen benötigt.

Stellt man die Minerale Pyrit, Pyrrhotin, Chalkopyrit und Sphalerit gegenüber ist deutlich sichtbar, dass bestimmte Spurenelemente in gewissen Mineralen bevorzugt eingebaut werden. In Sphalerit treten am häufigsten Anreicherungen von Spurenelementen auf. Sphalerit ist ein wichtiges Trägermineral für Spurenelemente und Hochtechnologiemetalle mit z.B. Indium. Abhängig von der Anzahl an Mikroeinschlüssen von anderen Erzmineralen können die Konzentrationen in den Mineralen stark variieren. Besonders die hohen Gehalte der Elemente Cu, Zn, Sn, Pb und teilweise Sb und Bi sind auf solche Mikroeinschlüsse zurückzuführen.

Vergleich der Konzentrationen mit REM-Analysen

Die am Rasterelektronenmikroskop gemessenen Spurenelementkonzentrationen in Sphalerit, Pyrit, Pyrrhotin sowie Chalkopyrit wurden mit den Messwerten der LA-ICP-MS Analyse verglichen. Der Vergleich zeigt, dass deutliche Unterschiede bei den Elementkonzentration zu erkennen sind, obwohl mit der REM-EDX Methode deutlich mehr Messungen durchgeführt wurden. Bei allen vier Sulfiden und fast allen gemessenen Elementen sind die Konzentrationen des Rasterelektronenmikroskops um ein Vielfaches höher, wobei die Median-Gehalte besser übereinstimmen als die Mittelwerte.

Auffällig gut stimmen die Messungen bei den As- und Fe-Gehalten überein. Dies liegt vermutlich an den hohen As- und Fe-Konzentrationen (> 1000 ppm), bei denen die REM-EDX Messungen auch gute Werte liefern. Geringe Mengen beider Elemente wurden in fast jeder Messung nachgewiesen. Die anderen Elemente wurden nicht in jeder Analyse erkannt.

Hauptursache für die großen Differenzen ist die unterschiedliche Messmethode. Bei der REM-EDX Methode wird die Intensität der charakteristischen Röntgenstrahlung jener Elemente, welche im Kristallgitter eingebaut sind, gemessen. Die Intensität gibt Auskunft über den Elementgehalt. Bei dieser Methode kommt es öfters zu Peaküberlagerungen, welche zu falschen Auswertungen führen kann. Die Nachweisgrenze für Elemente liegt bei etwa 0,3 bis 0,5 m%. Dies ist immer abhängig von der Dauer der Messzeit und der Art der Untergrundkorrektur. Genauere Konzentrationen erhält man mit der wellenlängendispersiven Röntgenspektroskopie (REM-WDX Methode). Hier liegt die Nachweisgrenze bei etwa 0,01 m% (100 ppm).

Das Laserablations-ICP-Massenspektrometer eignet sich für Spurenelementmessungen am besten. Die durch ein Plasma erzeugten Ionen werden im Massenspektrometer nach ihrem

Masse-Ladungs-Verhältnis getrennt und von einem Detektor erfasst. Hier wird bei jeder Messung eine Standardabweichung und Nachweisgrenze bestimmt. Die allgemeine Nachweisgrenze liegt für viele Elemente oftmals im ppb-Bereich.

11.6 Altersdatierung

Mit Hilfe der Elektronenstrahl-Mikrosonde konnte eine radiometrische Datierung an Mikro-Uraniniten in den Erzproben durchgeführt werden. Eine Zonierung der Körner war nicht sichtbar. Für mehrere Analysen pro Korn war die Korngröße von maximal 10 μ m zu klein. Die geringe Korngröße der Uraninite ist auch die Hauptursache für einige fehlerhafte Messungen. Der Durchmesser des Elektronenstrahls liegt in etwa bei 3 μ m. Bei sehr kleinen Kristallen werden oftmals Röntgenspektren der umliegenden Minerale mitgemessen, was zu einer fehlerhaften Analyse führt.

Die berechneten Bildungsalter der Mikro-Uraninite ergeben ein mittleres Alter von 93 Ma. Dies stimmt zeitlich mit der Frühphase (obere Kreide) der alpidischen Orogenese überein. Auch Hejl (1983) und Rockenschaub (1986) konnten mit Hilfe geochronologischer K-Ar-Alter an Hellglimmern und Rb-Sr-Abkühlalter eine grünschieferfazielle Metamorphoseprägung, am Kontakt zum Ennstal Phyllit-Komplex, dem kreidezeitlichen eo-alpidischen Ereignis zuordnen. Im Zuge dessen kam es zur Subduktion zahlreicher Ostalpiner Decken. Die erhöhten Druckund Temperaturbedingungen führten zur Metamorphose (Schuster & Stüwe, 2010). Durch die erhöhten Temperaturbedingungen kann es zur Öffnung des U-Th-Pb-Systems und damit zum Pb-Verlust kommen (Schoene, 2014). Damit wird das U-Th-Pb-System auf "null" gesetzt. Vor etwa 92 Millionen Jahre begann die Exhumation der versenkten Einheiten der Ostalpen (Schuster & Stüwe, 2010). Somit stellt das berechnete Alter nicht das Bildungsalter der Vererzung, sondern mit großer Wahrscheinlichkeit das Abkühlungsalter der Uraninite nach der eo-alpidischen Metamorphose dar. Nach dem Mineralbestand der Nebengesteine zu urteilen, wurde obere Grünschieferfazies erreicht. Nach Finger et al. (2017) eignen sich Mikro-Uraninite besonders gut für die Altersdatierung von Niedrig-Temperatur Ereignisse in metamorphen Gesteinen.

11.7 Genese und tektonische Stellung

Nach aktueller tektonischer Einteilung befindet sich die Lagerstätte in der Ennstaler Phyllitzone. Laut Unger (1968) liegt das Gebiet der Lagerstätte in einem Grenzbereich zwischen Ennstaler Phyllitzone im Norden und dem Wölzer Glimmerschieferkomplex im Süden. In diesem Grenzbereich treten Gesteine beider Einheiten auf. Durch den von Tollmann (1977) beschriebenen tektonischen Prozess, kam es zu einer Angleichung der Gesteinsfazies. Je nach Autor wird die Lagerstätte, jedoch einer anderen Einheit zugeordnet. Mineralogische, texturelle und geochemische Analysen zeigen, dass die Nebengesteinsproben ähnliche Eigenschaften wie der Wölzer Glimmerschieferkomplex haben. Eigene Untersuchungen korrelieren mit der Aufnahme von Unger (1968) und zeigen, dass sich die Lagerstätte noch in diesem Grenzbereich befindet. Dafür sprechen auch die im Zusammenhang mit der Grenzzone auftretenden Serizitphyllite, welche Unger (1968) als charakteristisches Merkmal des Grenzbereichs beschreibt. Eine eindeutige tektonische Zuordnung der Nebengesteine ist nicht möglich und erfordert weitere mineralogische Untersuchungen.

Die Ergebnisse der geochemischen Analysen korrelieren mit jenen von Schlüter (1979) und Schlüter et al. (1984). Bei den unmittelbaren Nebengesteinen im Liegenden und Hangenden der Vererzung handelt es sich um tonige bis sandige Meta-Sedimente, wobei die tonigen Komponenten überwiegen. Dies spricht für eine Ablagerung in großen Wassertiefen. Die n. s. BM unterscheiden sich nur gering von den Mineralen im Nebengestein. Die Erzkörper bilden Lager und Linsen aus. Im Hangenden der Vererzung treten basaltische Meta-Vulkanite auf (Schlüter, 1979). All dies spricht für eine submarin-exhalative entstandene Lagerstätte vom SEDEX-Typ-

Baryt wurde weder im Zusammenhang mit den Erzen noch im Nebengestein erkannt, was eher untypisch für SEDEX-Lagerstätten ist. Jedoch schreiben Plimer & Finlow-Bates (1978), dass geringe Schwefel-Konzentrationen sowie negative Eh-Werte die Bildung von Baryt verhindern. Das häufige Auftreten von Magnetkies spricht für eine geringe Schwefel-Konzentration, aber auch für eine Entstehung im Tiefwasserbereich. Nach Plimer & Finlow-Bates (1978) zeigen oftmals ältere (Paläozoikum und älter) Lagerstätten, die im Tiefwasser gebildet wurden, höhere Pyrrhotin-Gehalte.

Der massig auftretenden Magnetkies in den Derberzproben deutet auf höhere Bildungstemperaturen hin. Galenit tritt in fast allen Proben auf sowie die komplexen Erzparagenesen stehen auch für hoch-temperierte, erzreichen Fluide.

Schlüter et al. (1984), beschreibt in den Pyriten niedrige Nickel- (bis 0,03%) und Kobalt-Gehalte (bis 0,3%), ermittelt durch Mikrosondenanalysen. Die mittels LA-ICP-MS gemessenen Pyrite zeigen Median-Gehalte von Co (542 ppm) und Ni (13 ppm). Die Pyrite weisen ein Co/Ni-Verhältnis von 42 auf, was eher untypisch hoch für eine SEDEX-Lagerstätte ist (Bralia, et al., 1979). Verhältnisse zwischen 5-50 sprechen eher für eine vulkanogen-exhalativ massiv Sulfidlagerstätte. Die hohen Co-Gehalte können auch durch Anreicherung während metamorpher Ereignisse entstehen. Pyrite in sedimentär-exhalative Lagerstätten zeigen eher sehr niedrige Co- und Ni-Gehalte.

Laut Unger (1968) treten in sedimentär-exhalativ gebildeten Lagerstätten in größerer Entfernung zum Hauptlager Bleiglanz und Zinkblende auf, wie es auch in der westlichen Fortsetzung des Walchen-Lagers zu sehen ist (Schwarzblei). Die Analysen der Proben (Blei-Gang 1 und 2) zeigen, dass hier häufig Sphalerit und Pyrrhotin auftritt. Galenit kommt nur untergeordnet vor.

Bei dem berechneten mittleren Alter der Mikro-Uraninite von 93 Ma handelt es sich sehr wahrscheinlich um das Abkühlungsalter nach der eo-alpidischen Metamorphose und nicht um das Bildungsalter der Vererzung. Würde es sich um das Bildungsalter der Vererzung handeln, hätte man eine Remobilisations-Vererzung. Für einer Remobilisations-Lagerstätte sind Gangund Kluft-Vererzungen typisch, in denen es zur Rekristallisation des Mineralbestands kommt. Bei der Kupferlagerstätte Walchen handelt es aber um eine stratiforme Lagerstätte, bei denen die Erzlager konkordant in den Nebengesteinen liegen. Unger (1968) beschreibt jedoch feine, diskordante Erz-Gänge die den primären, konkordanten Erzkörper schneiden. Er bezeichnet diese als jüngere Erzgeneration, die im Zuge der alpidischen Orogenese entstanden ist. Somit kam es während der Orogenese zur teilweisen Remobilisation des Erzkörpers. Die analysierten Mikro-Uraninite stammen aus unterschiedlichen Imprägnationserz-Proben aus dem konkordanten Erzkörper.

Die Analysen zeigen, dass nicht alle Annahmen zutreffen. Die Mehrheit der Daten spricht aber für eine sedimentär-exhalativ entstandene, Fe-reiche polymetallische Sulfid-Lagerstätte.

12 Schlussfolgerung

Die erzpetrographische und geochemische Untersuchung der Kupferlagerstätte Walchen lässt folgende Ergebnisse und Schlussfolgerungen zu:

Bei der Lagerstätte handelt es sich um eine polymetallische Sulfidlagerstätte. Die Vererzung tritt in grünschieferfaziellen Sedimentgesteinen auf. Die Erzlager liegen in einer Grenzzone zwischen dem Wölzer Glimmerschieferkomplex und der Ennstaler Phyllitzone. Eine eindeutige tektonische Zuordnung der Nebengesteine ist nicht möglich. Mineralogisch, texturell und geochemisch zeigen sie Gemeinsamkeiten mit dem Wölzer Glimmerschieferkomplex. Das Eduktdiagramm nach Wimmenauer (1984) und das Ni-TiO₂ Diagramm von Schlüter (1979) zeigen, dass es sich um ehemals tonige bis sandige Sedimente handelt. Die Gesteine aus dem Liegenden werden der Eduktgruppe der Tonsteine und die Gesteine aus dem Hangenden der Eduktgruppe der Arkosen zugeordnet. Mineralogisch ist der Unterschied zwischen den Gesteinen aus dem Hangenden und Liegenden der Vererzung gering. Optisch unterscheiden sie sich an der Farbe und dem Auftreten von Chloritgruppen und Glimmergruppen Mineralen. Im Nebengestein treten am häufigsten Quarz und Muskovit auf, welche das Hauptgemenge bilden. Chlorit und Feldspäte treten oftmals auf. Karbonate, Apatit und Granat kommen untergeordnet vor. Akzessorisch sind Rutil, Monazit-, Xenotim-Gruppenminerale, Zirkon, und Ilmenit vertreten.

Die zwei Ost-West verlaufenden Lagergänge liegen konkordant im Nebengestein und sind von äußerst komplexer Zusammensetzung. Man unterscheidet zwischen unterschiedlichen Imprägnationsvererzungen und dem massiven Derberz. Anhand von Textur und Gefüge lassen sich die Erze in 5 unterschiedliche Typen (Pyrit-, Pyrrhotin-, Chalkopyrit-, Sphalerit-Imprägnationserz und Pyrrhotin-Derberz) einteilen. Eine starke tektonische Beanspruchung der Erzminerale und nichtsulfidischen Begleitminerale ist deutlich sichtbar. Es handelt sich um eine Fe-reiche Vererzung mit den vorherrschenden Mineralen Pyrit und Magnetkies. Chalkopyrit kommt in stark wechselnden Anteilen vor. Weitere Haupt-Erzminerale sind Sphalerit und Galenit. Als wichtigstes weiteres Erzmineral kommt Arsenopyrit vor. Weitere akzessorische Erzminerale sind: Zinnkies, Kassiterit, Fahlerz, Boulangerit, Bournonit, Ullmannit-Willyamit, Jamesonit, Ilmenit, Gudmundit, Bi-Sb-Legierungen und Ag-Au-Hg-Phasen.

Bei der Gangart handelt es sich um n. s. BM. Die Zusammensetzung entspricht im Allgemeinen jener Minerale, die auch im Nebengestein auftreten. Diese bestehen überwiegend aus Quarz, Alkali-Feldspat, Phyllosilikaten und Karbonaten. Im Vergleich zum Nebengestein ist hier auch Siderit zu beobachten. Akzessorisch treten Monazit-, Xenotimgruppen Minerale, Rutil, Ilmenit, Uraninit und Zirkon auf.

Die geochemische Auswertung der Nebengesteine zeigt, dass die Gesteine aus dem Liegenden und dem Hangenden des Erzkörpers nur minimale Abweichungen bei den Hauptelementen aufweisen. Die Auswertung der Spurenelemente zeigt hingegen deutliche Unterschiede. Die auffällig hohen Ba-Gehalte (603 ppm) in beiden Gesteinen, sind auf Bareiche Hellglimmer zurückzuführen, welche zahlreich auftreten. In unmittelbarer Umgebung des Erzkörpers ist eine signifikante Abnahme der Spurenelementkonzentrationen vom Liegenden ins Hangende zu erkennen. In diesem Bereich findet auch der Lithologiewechsel statt. Ein Zusammenhang mit Lösungsvorgängen, ausgehend vom Erzkörper, wird vermutet (Unger 1968). Eine klare Alteration im Liegenden und im Hangenden des Erzkörpers ist nicht zu beobachten. Die geochemische Analyse zeigt auch, dass die Grünschieferprobe aus dem Ennstal eine differente chemische Zusammensetzung aufweist als die Grünschiefer aus dem Hangenden des Lagerstättenbereichs.

Für die Abschätzung der metamorphen Bildungsbedingen wurden unterschiedliche Geothermometer (Sphalerit, Chalkopyrit, Arsenopyrit, Siderit/Ankerit, Chlorit) sowie ein Geobarometer (Sphalerit) angewandt. Die Geothermometer belegen durchschnittliche Bildungstemperaturen von 316° bis 356°C. Der metamorphe Bildungsdruck liegt im Mittel bei 3,8 kbar. Die berechneten Temperaturen sind über 100°C niedriger als jene von Schlüter et al. (1984), die Bildungsdrücke stimmen gut überein.

Im Zuge der Arbeit wurden LA-ICP-MS Spurenelementanalysen von Pyrit, Pyrrhotin, Sphalerit und Chalkopyrit ausgewertet. Deutlich sichtbar ist, dass bestimmte Spurenelemente in gewissen Mineralen bevorzugt eingebaut werden. In Sphalerit kommen am häufigsten Anreicherungen von Spurenelementen vor. Erhöhte Konzentrationen von Cu, Zn, Sn und Pb sind auf Einschlüsse der Minerale Chalkopyrit, Sphalerit, Zinnkies und Galenit in den analysierten Mineralen zurückzuführen. Ein Vergleich der Median-Konzentrationen im Pyrit mit Vergleichswerten von Buntmetallvorkommen aus den Ostalpen, weist eine starke Anreicherung von Co (543 ppm) und As (1099 ppm) auf, die Ni-Gehalte (13 ppm) sind deutlich geringer. In Pyrrhotin wurden leicht erhöhte Median Gehalte von Ag (2,8 ppm) gemessen. Deutlich geringere Gehalte sind bei Co (123 ppm) zu erkennen. Chalkopyrit weist erhöhte Median-Gehalte bei Ag (190 ppm) und In (51 ppm) auf. Vergleicht man die Median-Gehalte von Sphalerit mit Vergleichswerten von Pb-Zn-Vorkommen in den Ostalpen, ist eine starke Anreicherung bei von Fe (8,4 %) und In (111 ppm) und eine leichte Anreicherung bei Sb (3,1 ppm) und Ag (12 ppm) zu erkennen.

Betrachtet man die Anreichung von Spurenelementen abhängig vom Erz-Typ, ist keine Konzentration auf einen bestimmten Erz-Typ zu erkennen. Auffällig ist, dass die Sphalerite und Chalkopyrite in den Ph-DE am häufigsten die höchsten Spurenelement-Konzentrationen

aufweisen. Oftmals erhöhte Konzentrationen in Chalkopyrit und Pyrrhotin sind auch in den Cpy-IE zu erkennen.

Die berechneten Bildungsalter der Mikro-Uraninite ergeben ein mittleres Alter von 93 Ma. Das Alter stellt nicht das Bildungsalter der Vererzung, sondern mit großer Wahrscheinlichkeit das Abkühlungsalter der Uraninite nach der eo-alpidischen Metamorphose dar.

Die Mehrheit der geochemischen Analysen korrelieren mit jenen von Schlüter (1979) und Schlüter et al. (1984) und lassen somit die Schlussfolgerung zu, dass es sich um eine sedimentär-exhalativ entstandene, Fe-reiche polymetallische Sulfid-Lagerstätte handelt.

13 Verzeichnisse

13.1 Literaturverzeichnis

Anon., 2021. Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen. [Online] Available at: <u>www.bev.gv.at</u>

Association, I. M., 2021. International Mineralogical Association Commission on new minerals,nomenclatureandclassification..[Online]Availableat:http://cnmnc.main.jp[Zugriff am 1 März 2021].

Biagioni, C. et al., 2020. The tetrahedrite group: Nomenclature and classification. *American Mineralogist,* Issue 105, pp. 109-122.

Bindi, F., Keutsch, F. & Lepore, G., 2018. Structural and chemical study of weishanite, (Au,Ag,Hg), from the Keystone mine, Colorado, USA.. *Mineralogical Magazine,* Issue 82, pp. 1141-1145.

Bindi, L., Leone, P. & Suchaud, M., 2012. Stoichiometric Arsenopyrite, FeAsS, from La Roche-Balue Quarry, Loire-Atlantique, France: Crystal Structure and Mossbauer Study. *The Canadian Mineralogist*, Band 50, pp. 472-479.

Bonazzi, P., Bindi, L., Bernardini, G. & Menchetti, S., 2003. A model for the mechanism of incorporation of Cu, Fe and Zn in the Stannite - Kesterite series, Cu2FeSnS4 – Cu2ZnSnS4. *The Canadian Mineralogist,* Issue 41, pp. 639-647.

Bowles, J., 2015. Age dating from electron microprobe analyse of U, Th and Pb: Geological advantages and analytical difficulties. *Microscopy Microanalysis,* Issue 21, pp. 1114-1122.

Bralia, A., Sabatini, G. & Troja, F., 1979. A revaluation of the Co/Ni ratio in Pyrite as geochemical tool in ore genesis problems. *Mineralium Deposita,* Issue 14, pp. 353-374.

Cathelineau, M. & Nieva, D., 1985. A chlorite solid solution geothermoeter. The Los Azufres (Mexico) geothermal system. *Contributions to Mineralogy and Petrology,* Issue 91, pp. 235-244.

Cerny, P. & Harris, D., 1978. The Tanco pegmatite at Bernic Lake, Manitoba. Xi. Native elements, alloys, sulfides and sulfosalts.. *Canadian Mineralogist,* Issue 16, pp. 625-640.

Chareev, D. et al., 2017. Single-crystal Fe-bearing sphalerite: synthesis, lattice parameter, thermal expansion coefficient and microhardness. *Phyics and Chemistry of Minerals*, Issue 44, pp. 287-296.

Chathelineau, M., 1988. Cation site occupancy in chlorites and illites as a function of temperature. *Clay Minerals,* Issue 23, pp. 471-485.

Chen, K., Yang, H., Ma, L. & Peng, Z., 1981. The discovery of two new minerals - goldamalgam and leadamalgam. *Dizhi Pinglun,* Issue 27, pp. 107-115.

Clark, L. & Kullerud, G., 1963. The sulfur-rich portion of the Fe-Ni-S system. *Economic Geology*, Issue 58, pp. 853-885.

Cook, N., 1996. Mineralogy of the sulphide deposits at Sulitjelma, northern Norway. *Ore Geology Reviews,* Issue 11, pp. 303-338.

Exner, C., 1990. Chloritoid im Umkreis der östlichen Hohen Tauern. *Naturwissenschaftlicher Verein für Kärnten,* pp. 385-404.

Feichter, M. & Mogessie, A., 2003. Die Sulfidmineralisationen von Arzberg (Steiermark): Ergebnisse petrographischer, mineralchemischer und geochemischer Untersuchungen. *Mitteilungen der Österreichischen Geologischen Gesellschaft*, Issue 148, pp. 133-135.

Finch, R., Hanchar, J., Hoskin, P. & Burns, P., 2001. Rare-earth elements in synthetic zircon: Part 2. A single-crystal X-ray study of xenotime substitution. *American Mineralogist,* Issue 86, pp. 681-689.

Finger, F. et al., 2017. Identification of discrete low-temperature thermal events in polymetamorphic basment rocks using high spatial resolution FE-SEM-EDX U-Th-Pb dating of uraninite microcrystals. *The Geological Society of America,* Issue 45, pp. 991-994.

Floyd, P. & Winchester, J., 1978. Identification and discriminiation of altered and metamorphosed volcanic rocks using immobile elements. *Chemical Geology*, Band 21, pp. 291-306.

Foecker, A. & Jeitschko, W., 2001. The Atomic Order of the Pnictogen and Chalcogen Atoms in Equiatomic Ternary Compounds TPnCh (T=Ni, Pd; Pn=P, As, Sb; Ch=S, Se, Te). *Journal of Solid State Chemistry,* Issue 162, pp. 69-78.

Frenzel, M., Hirsch, T. & Gutzmer, J., 2016. Gallium, Germanium, Indium and other trace and minor elements in Sphalerite as a function of deposit type. A metal analysis. *Ore Geology Reviews,* Issue 76, pp. 52-78.

Friese, K., Makovicky, E., Grzechnik, A. & Balic-Zunic, T., 2008. Crystal strucutes of iron bearing tetrahedrite and tennantite at 25 and 250°C by means of Rietveld refinment of synchrotron data. *Physics and Chemistry of Minerals,* Band 35, pp. 455-465.

Fritsch, W., 1953. Die Grenze zwischen den Ennstaler Phylliten und den Wölzer Glimmerschiefern. *Mitt. d. Mus. f. Bergb., Geolog. u. Technik am Landesmuseum "Joanneum",* pp. 13-20.

Fritsch, W., 1953. Die Gumpeneckmarmore. *Mitteilungen des Museums für Bergbau, Geologie und Technik am Landesmuseum Johanneum,* Issue 10, pp. 3-12.

Froitzheim, N., Plasienka, D. & Schuster, R., 2008. Alpine tectonics of the Alps and Western Carpathians. *Geological Society of London,* Band 2, pp. 1141-1232.

Gaidies, F. et al., 2006. Characterization of polymetamorphism in the Austroalpine basement east of the Tauern Window using garnet isopleth thermobarometry. *Journal of metamorphic Geology,* Issue 24, pp. 451-475.

 Geologische
 Bundesanstalt,
 2021.
 IRIS
 online.
 [Online]

 Available
 at:
 <u>https://www.geologie.ac.at/services/webapplikationen/iris-interaktives-</u>
 rohstoffinformationssystem

 [Zugriff am 12 Mai 2021].
 [Zugriff an 12 Mai 2021].
 [Zugriff an 12 Mai 2021].
 [Zugriff an 12 Mai 2021].

George, L., Cook, N., Crowe, B. & Ciobanu, C., 2018. Trace elements in hydrothermal chalkopyrite. *Mineralogical Magazine,* Issue 82, pp. 59-88.

Gvozdev, V., 2009. Bismuth mineralization in ores of the Skrytoe scheelite deposit (Primorye) and problems of its genesis. *Russian Journal of Pacific Geology,* Issue 3, pp. 69-79.

Hegemann, F., 1939. Erzmikroskopische und geochemische Untersuchung zur Bildungsweise der Kieslagerstätte Oeblarn (Stmk.). *Fortschritte der Mineralogie,* Band 23, p. 124.

Hejl, E., 1983. *Geochronologische und petrologische Beiträge zur Gesteinsmetamorphose der Schladminger Tauern,* Universität Wien: Dissertation.

Hey, M., 1954. A new review of the chlorites. The mineralogical magazine, pp. 276-292.

Jäger , E. & Metz, K., 1971. Das Alter der Pegmatite des Raumes Bretstein-Pusterwald (Wölzer Tauern, Steiermark). *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, Band 51, pp. 411-414.

Köstler, H. J., 1993. Das Bergwerk in der Walchen bei Öblarn: Seine Entwicklung vom Kupferund Edelmetallbergbau zur Schwefelkiesgrube seit Mitte des 19. Jahrhunderts. *Zeitschrift des Historischen Vereins für Steiermark Jahrgang 84,* pp. 193-259.

Kolitsch , U., 2020. Cassiterit, Chamosit, Dravit, Flourapatit, Monazit-(Ce), Pragonit, Schörl, Stilpnomelan (?), Ullmannit Uraninit, Willyamit, Xenotim-(Y) und Zirkon von der Kieslagerstätte im Rettenbachgraben bei Mittersill, Salzburg. *Neue Mineralfunde aus Österreich,* Issue 69, pp. 178-181.

Kretschmar, U. & Scott, S., 1976. Phase Relations involving Arsenopyrite in the System Fe-As-S and their application. *Canadian Mineralogist,* Issue 14, pp. 364-386.

LandSteiermark,2021.StatistikundGeoinformation.[Online]Availableat:www.landesentwicklung.steiermark.at[Zugriff am 12 Mai 2021].

Liu, J., Chen, W. & Liu, Q., 2018. Sb-Bi Alloys and Ag-Cu-Pb-Sb-Bi Sulphosalts in the Jialong Cu-Sn Deposit in North Guangxi, South China. *Minerals,* Issue 8, pp. 1-20.

Li, Y., Ouyang, S. & Tian, P., 1984. Weishanite - A new gold-bearing mineral.. *Acta Mineralogica Sinica,* Issue 4, pp. 102-105.

Lusk, J., Scott, S. & Ford, C., 1993. Phase Relations in the Fe-Zn-S System to 5 Kbars and Temeratures between 325° and 150 °C. *Economic Geology,* Issue 88, pp. 1880-1903.

Mandl, G., Hejl, E. & van Husen, D., 2014. *Erläuterungen zur Geologischen Karte von Oberösterreich 1:50.000, Kartenblatt 127 Schladming,* Wien: Geologische Bundesanstalt.

Mandl, G., Hejl, E. & van Husen, D., 2014. *Erläuterungen zur Geologischen Karte von Oberösterreich 1:50.000, Kartenblatt 127 Schladming,* Wien: Geologische Bundesanstalt.

Massonne , H.-J. & Schreyer, W., 1987. Phengite geobarometry based in the limiting assamblage with K-spar, phlogopite and quartz.. *Contributions to Mineralogy and Petrology,* Issue 96, pp. 212-224.

Matura, A., 1987. Wölzer Glimmerschieferkomplex und Ennstaler Phyllitzone. *Arbeitstagung der Geologischen Bundesanstalt Blatt 127 Schladming*, pp. 38-41.

McSwiggen, P., 1993. Alternative solution model for the ternary carbonate system CaCO3 - MgCO3 - FeCO3. | A ternary Bragg-Williams ordering model.. *Physics and Chemistry of Minerals*, Issue 20, pp. 33-41.

Melcher, F., 2014. Kritische Hochtechnologiemetalle - Verfügbarkeit in der EU mit Fokus auf Österreich. *Berg- und Hüttenmännische Monatshefte,* Issue 159, pp. 406-410.

Melcher, F. & Onuk, P., 2019. Potential of Critical High-technology Metals in Eastern Alpine Base Metal Sulfide Ores. *Berg und Huettenmaennisches Monatsheft,* Issue 164, pp. 71-76.

Metz, K., 1980. Erläuterung zu Blatt 129 Donnersbach. *Geologische Karte der Republik* Österreich 1:50.000, pp. 1-36.

Ni, Y., Hughes, J. & Mariano, A., 1995. Crystal chemistry of the monazite and xenotime structures. *American Mineralogist,* Issue 80, pp. 21-26.

Okrusch, M. & Matthes, S., 2005. *Mineralogie, Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde.* 7 Hrsg. Berlin: Springer Verlag.

Onuk, P., 2018. High-tech metal potential of Sphalerite from Eastern Alpine lead-zinc deposits and development od a matrix-matched Sphalerite (ZnS) calibration material (MUL-ZnS-1) for calibration of in situ trace element measurements by LA-ICP-MS, Leoben: Dissertation.

Pavlik, W., 2009. GEOFAST - Provisorische Geologische Karte 1:50.000, Blatt 128 Gröbming. *Geologische Bundesanstalt Wien.*

Pavlik, W., 2020. GEOFAST – Provisorische Geologische Karte 1:50.000, Blatt 128 Gröbming. *Geolohische Bundesanstalt Wien.*

Pearce, J. & Norry, M., 1979. Petrogenetic implications of Ti, Zr, Y and Nb variations in volcanic rocks. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, Band 69, pp. 33-47.

Peer, H., 1988. Neue Ergebnisse aus der Grenzzone zwischen Mittelostalpin und Oberostalpin im Walchengraben bei Öblarn (Steiermark). *Mitt. Ges. Geol. Bergbaustud. Österr.,* Band 34/35, pp. 243-262.

Peer, H., 1989. Rekristallisierte Blastomylonite aus Amphiboliten und Biotit-Plagioklasgneisen als deckentektonisches Trennelement zwischen Mittelostalpin und Oberostalpin im Walchengraben südlich von Öblarn (Steiermark). *Jahresbericht der Geologischen Bundesanstalt*, Band 132, pp. 475-487.

Pestal, G., Hejl, E., Braunstingl, R. & Schuster, R., 2009. *Erläuterungen zur Geologischen Karte von Salzburg 1:200.000,* Wien: Geologische Bundesanstalt.

Petterson, R. & Miller, I., 1986. Crystal structure and cation distribution in freibergite and tetrahedrite. *Mineralogical Magazine*, Issue 50, pp. 717-721.

Plimer, I. & Finlow-Bates, T., 1978. Relationship between primary iron sulphide species, sulphur source, depth of formation and age of submarine exhalative sulphide deposits. *Mineralium Deposita,* Issue 13, pp. 399-410.

Price, B., 1972. Minor elements in pyrite from the Smithers map area, British Columbia and exploration applications of minor element studies. *MSc thesis Univ. of British Columbia*, p. 270.

Priewalder, H. & Schumacher, R., 1976. Petrographisch-tektonische Untersuchung in den Ennstaler Phylliten (Niedere Tauern, Steiermark) und deren Einstufung in das Silur duch Chitinozoen. *Verhandlungen der Geologischen Bundesanstalt,* Issue 2, pp. 95-113.

Rajabpour, S. et al., 2017. Sulfide chemistry and sulfur isotope characteristics of the Cenozoic volcanic-hosted Kuh-Pang copper deposit, Saveh country, northwestern central Iran. *Ore Geology Reviews,* Issue 86, pp. 563-583.

Redlich, K., 1903. Die Walchen bei Öblarn. Ein Kiesbergbau im Ennstal. *Berg und Hüttenmänn. Jahrb.,* Band 51, pp. 1-62.

Rockenschaub, M., 1986. Geologische und geochronologische Untersuchung im Grenzbereich Wölzer Kristallin - Schladminger Kristallin in den nördlichen und östlichen Schladminger Tauern (Steiermark), Universtität Wien: Dissertation.

Rupp, C., Linner, M. & Mandl, G., 2011. *Erläuterungen zur Geologischen Karte von Oberösterreich 1:200.000,* Wien: Geologische Bundesanstalt.

Schlüter, J., 1979. *Mikroskopische und geochemische Untersuchung an der alpinen Kieslagerstätte Walchen bei Öblarn (Steiermark, Österreich),* Hamburg: Diplomarbeit.

Schlüter, J., Tarkian, M. & Stumpfl, F., 1984. Die stratiforme Sulfidlagerstätte Walchen, Steiermark, Österreich: Geochmeie und Genese. *TMPM Tschermarks Mineralogische und Petrologische Mitteilungen,* Issue 33, pp. 287-296.

Schmid, S., Fügenschuh, B., Kissling, E. & Schuster, R., 2004. Tectonic map and overall architecture of the Alpine orogen. *Eclogae geol. Helv.,* Band 97, pp. 93-117.

Schoene, B., 2014. U-Th-Pb Geochronology. In: *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*. Oxford: Elsevier, pp. 341-378.

Schuster, R., 2015. Zur Geologie der Ostalpen. Agh. Geol. B.-A., Band 64, pp. 143-165.

Schuster, R. & Stüwe, K., 2010. Die Geologie der Alpen im Zeitraffer. *Mitteilungen des naturwissenschaftlichen Vereins für Steiermark,* Issue 140, pp. 5-21.

Scott, S., 1983. Chemical behaviour of sphalerite and arsenoüyrite in hydrothermal and metamophic environments. *Mineralogical Maganzine*, Issue 47, pp. 427-435.

Shihui, Y. et al., 1991. A new variety of Mineral - Argentian Mercurian Gold. *Chinese Journal* of Geochemistry, Issue 10, pp. 379-382.

Spear, F., 1993. *Metamorphic Phase Equilibria And Presure-Temperature-Time Paths.* Washington DC.: Mineralogical Society of America.

Spiridonov, E. et al., 1986. A new mineral—argentotennantite.. *Doklady Akademii Nauk SSSR,* Issue 290, pp. 206-210.

Stanley, C., Camm, G. & James, J., 1990. Gold-antimony mineralization at Loddiswell, Devon, UK. *Terra Nova,* Issue 2, pp. 224-231.

Tollmann, A., 1963. Ostalpensynthese. Wien: Deuticke.

Tollmann, A., 1977. Geologie von Österreich. Wien: Deuticke.

Unger, H., 1968. Der Schwefel- und Kupferbergbau in der Walchen bei Öblarn im Ennstal. *Archiv für Lagerstättenforschung in den Ostalpen,* Band 7, pp. 2-52.

Unger, H., 1969. Detaillierte geologische Aufnahme des Walchengrabens bei Oeblarn (Ennstal) und des Niederoeblarner Grabens bis zum Ernestine-Stollen. *Archiv für Lagerstättenforschung in den Ostalpen ,* Band 9, pp. 131-139.

Vermeesch, P., 2018. IsoplotR: a free and open toolbox for geochronology. *Geoscience Frontiers,* Issue 9, pp. 1479-1493.

Welch, M., Stanley, C., Spratt, J. & Mills, S., 2018. Rozhdestvenskayaite Ag10Zn2Sb4S13 and argentotetrahedrite Ag6Cu4(Fe2+,Zn)2Sb4S13: two Agdominant members of the tetrahedrite group. *European journal of mineralogy*, Issue 30, pp. 1163-1172.

Wimmenauer, W., 1984. Das prävariskische Kristallin im Schwarzwald. *Fortschritt der Mineralogie,* Issue 62, pp. 69-86.

Xie, X., Byerly, G. & Ferrell, R., 1997. Ilb trioctahedral chlorite from the Barberton greenstone belt: crystal structure and rock composition constraints with implications to geothermometry. *Contributions to Mineralogy and Petrology,* Issue 126, pp. 275-291.

Zang, W. & Fyfe, W., 1995. Chloritization of the hydrothermally altered bedrock at the Igarape Bahia gold deposit, Carajas ,Brazil. *Mineralium Deposita*, Issue 30, pp. 30-38.

13.2 Tabellen

Tabelle 1: Detektierte Röntgenspektren und Standards	26
Tabelle 2: Auswahl einiger Messwerte (REM-EDX) für Pyrit	37
Tabelle 3: Maxima, Mittelwerte und Median der eingebauten Elemente in Pyrrhotin (normierte m%)	39
Tabelle 4: Auswahl einiger Messwerte (REM-EDX) für Pyrrhotin	40
Tabelle 5: Maxima, Mittelwerte und Median der eingebauten Elemente in Chalkopyrit (normierte m%)	40
Tabelle 6: Auswahl einiger Messwerte (REM-EDX) für Chalkopyrit	42
Tabelle 7: Maxima, Mittelwerte und Median der eingebauten Elemente in Sphalerit (normi m%)	ierte 43
Tabelle 8: Auswahl einiger Messwerte (REM-EDX) für Sphalerit	44
Tabelle 9: Auswahl einiger Messwerte (REM-EDX) für Arsenopyrit	46
Tabelle 10: Maxima, Mittelwerte und Median der eingebauten Elemente in Arsenopyrit (normierte m%)	46
Tabelle 11: Maxima, Mittelwerte und Median der eingebauten Elemente in Galenit (normie m%)	erte 47
Tabelle 12: Maxima, Mittelwerte und Median der eingebauten Elemente in Fahlerzen (normierte m%)	49
Tabelle 13: Auswahl einiger Messwerte (REM-EDX) für Fahlerze	51
Tabelle 14: Maxima, Mittelwerte und Median der eingebauten Elemente in Boulangerit (normierte m%)	51
Tabelle 15: Auswahl einiger Messwerte (REM-EDX) für Boulangerit	51
Tabelle 16: Maxima, Mittelwerte und Median der eingebauten Elemente in Jamesonit (normierte m%)	52
Tabelle 17: Auswahl einiger Messwerte (REM-EDX) für Jamesonit	52
Tabelle 18: Maxima, Mittelwerte und Median der eingebauten Elemente in Bournonit (normierte m%)	53
Tabelle 19: Auswahl einiger Messwerte (REM-EDX) für Bournonit	53

Tabelle 20: Auswahl einiger Messwerte (REM-EDX) für Ullmannit und Willyamit	. 54
Tabelle 21: Maxima, Mittelwerte und Median der eingebauten Elemente in Zinnkies	
(normierte m%)	.55
Tabelle 22: Auswahl einiger Messwerte (REM-EDX) für Zinnkies	. 56
Tabelle 23: REM-EDX Analysen der Ag-Au-Hg Phasen (normierte m%) N= 33	. 56
Tabelle 24: REM-EDX Analysen von Bi-Sb Phasen (normierte m%)	. 58
Tabelle 25: Ausgewählte Messungen (REM-EDX) für Muskovit- und Chloritgruppen Minera	ale . 60
Tabelle 26: REM-EDX Analysen der Karbonate in (mol%)	.61
Tabelle 27: Auswahl repräsentativer Messwerte (REM-EDX) für Ilmenit	.63
Tabelle 28: Minima, Maxima, Mittelwerte und Median der gemessen SEE-Elemente in Monazit (normierte Oxid-m%)	.63
Tabelle 29: REM-EDX Analyse von Xenotimgruppen Mineralen (normierte Oxid-m%)	. 64
Tabelle 30: Minima, Maxima, Mittelwerte und Median der Spurenelemente in Zirkon (normierte Oxid-m%)	.65
Tabelle 31: Ausgewählte Messungen (REM-EDX) für Muskovit- und Chloritgruppen Minera aus dem Nebengestein	ale . 69
Tabelle 32: REM-EDX Analysen der Karbonate aus dem Nebengestein in (mol%)	.71
Tabelle 33: REM-EDX Analysen von Granatgruppen Mineralen (Oxid%)	.71
Tabelle 34: Minima, Maxima, Mittelwerte und Median der Spurenelemente in Zirkon aus de Nebengestein (Oxid-m%)	em .74
Tabelle 35: REM-EDX Analysen von Amphibolgruppen Mineralen (Oxid-m%)	.74
Tabelle 36: RFA-Analysen der Hauptelemente (in %)	.78
Tabelle 37: RFA-Spurenelementkonzentrationen in Liegend- (L) und Hangendproben (H) a dem Thaddäus-Stollen (in ppm)	aus . 79
Tabelle 38: Mediane (ppm) der Spurenelementkonzentrationen in Pyrit aus denBuntmetallvorkommen in den Ostalpen (Melcher & Onuk, 2019)	.85
Tabelle 39: Statistische Auswertung der Haupt- und Spurenelement-Gehalte (in ppm) für Pyrit	.86
Tabelle 40: Mediane (ppm) der Spurenelementkonzentrationen in Pyrrhotin aus den Buntmetallvorkommen in den Ostalpen (Melcher & Onuk, 2019)	. 87

Tabelle 41: Statistische Auswertung der Haupt- und Spurenelement-Gehalte (in ppm) für	
Pyrrhotin	87
Tabelle 42: Mediane (ppm) der Spurenelementkonzentrationen in Sphalerit aus den Pb-Zn	I
Vorkommen in den Ostalpen (Onuk, 2018)	88
Tabelle 43: Statistische Auswertung der Haupt- und Spurenelement-Gehalte (in ppm) für Sphalerit	89
Tabelle 44: Mediane (ppm) der Spurenelementkonzentrationen in Chalkopyrit aus den Buntmetallvorkommen in den Ostalpen (Melcher & Onuk, 2019)	90
Tabelle 45: Statistische Auswertung der Haupt- und Spurenelement-Gehalte (in ppm) für Chalkopyrit	90
Tabelle 46: Vergleich der Spurenelementkonzentrationen in den Erz-Typen (Pyrit, Sphaleri Abkürzungen: Py-IE_1: Pyrit-Imprägnationserz Typ 1, Py-IE_2: Pyrit-Imprägnationserz Typ 2, Ph-IE: Pyrrhotin-Imprägnationserz, Ph-DE: Pyrrhotin-Derberzerz, Sph-IE: Sphalerit- Imprägnationserz	it), <u>7</u> 92
Tabelle 47: Vergleich der Spurenelementkonzentrationen in den Erz-Typen (Pyrrhotin, Chalkopyrit) Abkürzung: Cpy-IE: Chalkopyrit-Imprägnationserz	93
Tabelle 48: Vergleich der Spurenelementkonzentrationen in den analysierten Mineralen Py Pyrrhotin, Chalkopyrit und Sphalerit (in ppm)	vrit, 94
Tabelle 49: Vergleich der Konzentrationen für Pyrit und Pyrrhotin (ppm)	95
Tabelle 50: Vergleich der Konzentrationen für Sphalerit und Chalkopyrit (ppm)	96
Tabelle 51: Mittelwerte und Mediane (Bildungstemperaturen in °C) der Chloritgruppen Minerale in den Nebengesteinen, n. s. BM und Grünschiefer	98
Tabelle 52: Vergleich der mittleren Bildungstemperaturen (°C)1	03
Tabelle 53: Liste Nebengesteinsproben1	36
Tabelle 54: Liste Erzproben1	36
Tabelle 55: Liste aller Erzproben, Erz-Typen und Analysemethoden (AS: Anschliff 1,5 Zoll, DKS: Dickschliff, DS: Dünnschliff, AM: Auflicht-Mikrokopie, Modaler Mineralbestand) 1	37
Tabelle 56: Erzproben und Häufigkeiten der darin enthaltenen Minerale (Erze und n. s. BM aus REM-Analysen1	l) 38
Tabelle 57: RFA-Analysen1	39
Tabelle 58: Messdaten der Altersdatierung1	40
Tabelle 59: Analysen der Ag-Au-Hg Phasen (norm. m%)1	43

13.3 Abbildungen

Abbildung 1: Geologische Karte Steiermark modifiziert (Quelle: https://www.gmld.at, 17.9.2020)
Abbildung 2: Geologischer Überblick Walchen, Lagerstätte (roter Punkt) (Quelle: GIS Steiermark)
Abbildung 3: Kupferlagerstätte Walchen modifiziert aus Unger (1968)14
Abbildung 4: Tektonischer Bauplan der Lagerstätte (Unger, 1968)15
Abbildung 5: Auftreten von Serizitschiefer im Hangenden der vererzten Schichten (modifiziert nach Unger (1968))
Abbildung 6: A: Diskriminierungsdiagramm für Metavulkanite aus Schlüter et al. (1984) B: Diskriminierungsdiagramm für tektonische Stellung aus Schlüter et al. (1984)19
Abbildung 7: A: Stollenmundloch Thaddäus-Stollen, B: Quarzknauern im Thaddäus-Stollen 21
Abbildung 8: A: Stollenprofil Johann-Adam Stollen (Foto: DiplIng. Martin Lang), B: Halde Georgi Stollen (Foto: Johann Eck)
Abbildung 9: A: Goldflitter, Größe 1,2mm (Foto: Eduard Schittelkopf), B: Erzbänder im Nebengestein (Serizitquarzit), Aufschluss 017
Abbildung 10: A: Blau-grüne Verwitterungsminerale (Probe 19FM25), B: Weiße und rostbraune Calcit-Krusten (Probe: LE4)
Abbildung 11: verschiedene Erzproben, A bis C Imprägnationserz, A: Quarzknauer mit Chalkopyrit (LE4), B: Bänderung LE2 C: Karbonat mit Chalkopyrit (LE1), D: Derberzprobe (JA01),
Abbildung 12: A: Granate auf den S-Flächen (Probe 19FM19), B: Granat in Schnittfläche (Probe 19FM22), C: Lineationen auf S-Flächen (Probe L01), D: Quarzknauern in Schnittfläche (Probe L04), E: S-C-Gefüge in Schnittfläche (Probe 19FM20), F: Serizitquarzit (H01)
Abbildung 13: A: Kataklase von Pyriten mit Chalkopyrit (gelb) als Rissfüller (LE2), B: Pyrit mit "triple-junction"-Verwachsungen (LE3)
Abbildung 14: Unterschiedliche Erzgefüge A: Derberz (JA01), B: Py-IE_1 (WA3170) C: Py-IE_2 (FG01), D: Ph-IE (WA4), E: Cpy-IE (WA3196), F: Sph-IE (WA3187)33
Abbildung 15: Vergleich A: Bild im Auflichtmikroskop, B: Flächenvermessung der Sulfide (Probe LE1)

Abbildung 16: A: idiomorpher Pyrit (WA3185), B: Einschlüsse in Pyrit (WA3170), C: duktile Deformation (LE4), D: Pyrit umgeben von Pyrrhotin (WA2)
Abbildung 17: Boxplot Diagramm (Co, Ni, As) und Maxima, Mittelwerte und Median der eingebauten Elemente in Pyrit (normierte m%)
Abbildung 18: Streudiagramm Co/Ni und Co/As (m%)
Abbildung 19: A: alterierter Magnetkies mit "birds-eye" Struktur (Blei-Gang_1), B: Magnetkies verwachsen mit Chalkopyrit (gelb) und Sphalerit (grau) (WA3194)
Abbildung 20: Boxplot Diagramm (Co, Ni) und Streudiagramm Co/Ni (m%)
Abbildung 21: A: Chalkopyrit mit Pyrrhotin, Apatit und Muskovit verwachsen (LE1), B: Kupferkies mit Sphalerit (grau) verwachsen (WA3181)41
Abbildung 22: Boxplot Diagramm (Se, Ag, In) und Streudiagramm Ag/Se (m%)41
Abbildung 23: A: Sphalerit mit Pyrrhotin verwachsen (WA13), B: Chalkopyrit Entmischungen in Sphalerit (WA4)42
Abbildung 24: Boxplot Diagramme für Co, Cd, In und Fe (m%)43
Abbildung 25: Streudiagramme Fe/Zn und Fe/Cd (m%)44
Abbildung 26: A: idiomorphe Arsenopyrit-Kristalle (weiß) ummantelt von Pyrrhotin (braun) (JA01), B: Arsenopyrit-Kristall (weiß) im Pyrit (gelblich)(19FM24)45
Abbildung 27:Boxplot Diagramm (Co, Ni, Sb) und Streudiagramm Co/Ni (m%)46
Abbildung 28: A: Galenit mit Dreiecks-Ausbrüchen verwachsen mit Kupferkies (gelb) (WA3180), B: Galenit mit Bi-Sb Phasen Einschluss verwachsen mit Ag-Au-Hg Phasen (REM-BSE, Probe "Mali")
Abbildung 29: A: Fahlerz (grau) als Einschluss im Pyrit und als xenomorphe Phase zwischen Pyrit (Probe "Mali"), B: Verwachsung: Fahlerz (dunkelgrau), Bleiglanz (grau) und Bi-Sb Phase (hellgrau) (REM-BSE, Probe: WA11)
Abbildung 30: Beziehung zwischen Einheitszellenparameter und Ag-Gehalt (apfu) (Biagioni, et al., 2020)
Abbildung 31: Streudiagramme für Nebenelemente im Fahlerz (m%)50
Abbildung 32: Streudiagramme Fe/Zn und In/Zn (m%)54
Abbildung 33: A: Zinnkies Einschlüsse (braun) in Chalkopyrit (gelb) (Probe: Bach), B: Gudmundit (dunkelgrau) verwachsen mit Bleiglanz (weiß) und Jamesonit (hellgrau) (REM-BSE, Probe "Mali", C: Verwachsung von Ullmannit (gelb), Willyamit (grün), Bi-Sb Phase (blau) und Galenit (weiß) (Element-Mapping, Probe 19FM27), D: Bournonit

(dunkelgrau) mit Bleiglanz Entmischungen, Verwachsen mit Boulangerit (Bol), Galenit und Bi-Sb Phasen (weiße Flecken) (REM-BSE, WA2)55
Abbildung 34: A: Ag-Au-Hg Phase zusammen mit Fahlerz (grau) in Arsenopyrit (weiß) (Probe "Mali"), B: Ag-Au-Hg Phase mit Bournonit und Galenit verwachsen in Arsenopyrit (REM- BSE, Probe "Mali")
Abbildung 35: unterschiedliche Ag-Au-Hg Phasen im ternären Diagramm (in a.p.f.u. dargestellt)
Abbildung 36: Chlorit-Klassifikationsdiagramm nach Hey (1954) für Chlorite in den n. s. BM.
Abbildung 37: A: Vertreter der Karbonate im ternären Phasendiagramm (a.p.f.u.), B: Minerale der Feldspatgruppe im ternären Phasendiagramm (a.p.f.u.)61
Abbildung 38: A: Kassiterit in Rissen von Arsenopyrit (Probe "Mali"), B: idiomorpher Kassiterit-Kristall in Galenit (links), xenomorpher Kassiterit mit Galenit Einschlüssen (Probe Bach)
Abbildung 39: A: Verwachsung von Ilmenit (rot), Zirkon (orange) und Xenotim (blau) (Element Mapping, REM-BSE, Probe: Blei_2), B: Uraninit (weiß) Einschluss in Pyrit (dunkelgrau) (REM-BSE, Probe: WA3170)65
Abbildung 40: A: Einregelung von Quarzkristallen (+N, 19FM19), B: Böhmische-Lamellen im Quarz umgeben von Muskovit (+ N, 19FM26), C: Panorama, farbig: Muskovit, schwarz/weiß: Quarz und Feldspatgruppen Minerale (+N, 19FM20)67
Abbildung 41: Chlorit-Klassifizierungsdiagramm nach Hey (1954) für Chlorite aus den Nebengesteinen
 Abbildung 42: A: Vertreter der Feldspatgruppe im ternären-Phasendiagramm (a.p.f.u.), B: Vertreter der Karbonate im ternären Phasendiagramm (a.p.f.u.), C: Granatrelikte von Chlorit (grün) umhüllt mit Ilmenit Einschlüssen (schwarz) (//N, 19FM22), D: Karbonate mit charakteristischer Spaltbarkeit umrandet von Chlorit (+N, L01)
Abbildung 43: A: Vertreter der Granatgruppen Minerale im ternären Phasendiagramm (a.p.f.u.), B: Rotierter Granat mit Chlorit-Alteration (dunkelgrau) und Ilmenit- Einschlüssen (weiß) (REM-BSE, 19FM22)
Abbildung 44: A: Amphibol- und Chloritgruppen Minerale im Druckschatten (//N, 005), B: Turmaline in Gesteinsmatrix (//N, L01), C: Ilmenit mit Bireflexionen mit Rutil verwachsen (//N, 005), D: Chloritoid verwachsen mit Chlorit- und Glimmergruppen Mineralen (+N, L02)

Abbildung 45: A: Vergleich von RFA-Hauptelementkonzentrationen in den Nebengesteinen
(in %), B: RFA-Daten der Cluster-Analyse von Schlüter (1979)77
Abbildung 46: RFA Spurenelementverteilung in den Liegend- und Hangendproben aus dem Thaddäus-Stollen (in ppm)79
Abbildung 47: Veränderung der Spurenelementkonzentrationen (in ppm) im Stollenprofil 80
Abbildung 48: Vergleich von RFA-Spurenelementkonzentrationen in den Nebengesteinen (in ppm)
Abbildung 49: Unterteilung der Metasedimente mit dem Eduktdiagramm nach Wimmenauer (1984)
Abbildung 50: Ni-TiO ₂ -Diagramm modifiziert nach Schlüter (1979), Kennzeichnung im Diagramm: A: Hornblendenschiefer, Grünschiefer und Biotitschiefer von dicht oberhalb der Vererzung, B: Serizitphyllite, Serizitquarzite und Granatglimmerschiefer aus der direkten Umgebung der Vererzung (Hangendes und Liegendes), C: Serizitphyllite und Serizitquarzite aus den vererzten Bereichen
Abbildung 51: A: modifiziertes Diagramm zur Identifizierung der Metavulkanite nach Floyd und Winchester (1978), B: modifiziertes Diagramm zur Ermittlung der vulkanotektonischen Stellung nach Pearce und Norry (1979), Oranges X: Grünschieferprobe (005), weiße Kreise: Grüngesteine aus der weiteren Lagerstättenumgebung von Schlüter (1979)
Abbildung 52: Diskriminierungsdiagramm für Basalte nach Schlüter et al. (1984), Oranges X: Grünschieferprobe (005), weiße Kreise: Grüngesteine aus der weiteren Lagerstättenumgebung von Schlüter (1979)
Abbildung 53: Boxplot Diagramme aller gemessenen Spurenelemente (in ppm) in Pyrit86
Abbildung 54: Boxplot Diagramme aller gemessenen Spurenelemente (in ppm) in Pyrrhotin
Abbildung 55: Boxplot Diagramme aller gemessenen Spurenelemente (in ppm) in Sphalerit
Abbildung 56: Boxplot Diagramme aller gemessenen Spurenelemente (in ppm) in Chalkopyrit
Abbildung 57: A: Bildungstemperaturen für Chloritgruppen Minerale in den Nebengesteinen, B: Bildungstemperaturen für Chloritgruppen Minerale in den n. s. BM
Abbildung 58: A: Boxplot Diagramm der Sphalerit Temperaturen (°C), B: Boxplot Diagramm des Stoffmengenanteils von FeS im Sphalerit

Abbildung 59: Graphische Darstellung des Sphalerit Bildungsdruckes nach Scott (1983) 101
Abbildung 60: A: Boxplot Diagramm der As-Gehalte (At%) in Arsenopyrit, B: modifizierte graphische Darstellung der Arsenopyrit Temperaturen (°C) nach Rajabpour et al. (2017)
Abbildung 61: Boxplot Diagramm der Chalkopyrit Temperaturen (°C)
Abbildung 62: Berechnung des mittleren Bildungsalters der Mikro-Uraninite mittels IsoplotR- online
Abbildung 63: REM-BSE Bilder der Ag-Au-Hg Phasen Teil 1: Bild A (Element-mapping) und B (Probe WA3173), Ag-Au-Hg Phase in Pyrit, C: Ag-Au-Hg Phase zuammen mit Sphalerit in Pyrit (Probe Bach), D, E, F: Ag-Au-Hg Phase zusammen mit Fahlerzen in Rissen von Arsenopyrit (Probe "Mali")
Abbildung 64: REM-BSE Bilder der Ag-Au-Hg Phasen Teil 2: A, B, D, E: Ag-Au-Hg Phasen zusammen mit Fahlerz in Arsenopyrit, C: Ag-Au-Hg Phase in Galenit, F: Ag-Au-Hg Phase in Fahlerz (alle Bilder aus Probe "Mali")
Abbildung 65: REM-BSE Bilder der Mikro-Uraninite Teil 1: A und B: Uraninit im Sphalerit (Probe LE1), C, D, E: Uraninite in den n. s. BM (Probe LE2), F: Uraninit in den n. s. BM (Probe WA3)
 Abbildung 66: REM-BSE Bilder der Mikro-Uraninite Teil 2: A: Uraninit im Chalkopyrit (Probe Bach), B, C: Uraninite in den n. s. BM (Probe WA11), D: Uraninit in den n. s. BM (Probe WA13), E: Uraninit in den n. s. BM (Probe WA3170), F: Mikro-Uraninit in Pyrit (Probe WA3170)
Abbildung 67: REM-BSE Bilder der Mikro-Uraninite Teil 3: A, B: Mikro-Uraninite in Magnetkies (A) und am Rand zu Magnetkies (B) (Probe WA3177)

14 Anhang

Name	Proben Bez.	Lokalität	Einheit	Breite	Länge	
	L01	0,5 m im Liegenden vom L-L	Grenzzone			
	L02	direkter kontakt L-L	Grenzzone			
	L03	125 m vom Mundloch	Wölzer-Glimmerschiefer			
Walshan Washa	L04	100 m vom Mundloch	Wölzer-Glimmerschiefer			
watchen woche	H01	3 m vom Erz	Grenzzone			
	H02	direkter kontakt L-L	Grenzzone			
	H03	0,5 m im Hangenden vom L-L	Grenzzone			
	005	Grünschiefer aus dem Ennstal		47°28'57.35"N	14° 0'2.51"E	
	19FM19		Wähzer Climmerschiefer	47°25'50.12"N	14° 4'17.43"E	
	19FM20		woizer-Gilmmerschiefer			
Exkursion 2019	19FM21	Halden Georgi Stollen	und			
	19FM22		Granzzona			
	19FM28		Grenzzone			

Tabelle 54: Liste Erzproben

Name	Proben Bez.	Lokalität	Breite	Länge	Name	Proben Bez.	Lokalität	Breite	Länge
	LE1	Leopoldi-Lager (L-L)				A3166	Halde		
	LE2	Leopoldi-Lager				A3167	Halde		
	LE3	Leopoldi-Lager				A3168	Halde		
	LE4	Leopoldi-Lager			A3169	Halde			
	LE5	Leopoldi-Lager				A3170	Halde		
Walshan Wosha	LE6	Leopoldi-Lager				A3171	Halde		
	FG01	Mundloch (?) Stollen Fundgrube	(?) Stollen Fundgrube 47°25'49.80"N 14° 4'21.90"E A3172	Halde					
watchen-woche	JA01	Klaubplatz Stollen Johann-Adam	47°25'42.09"N	14° 3'53.09"E		A3173	Halde		
	Blei-Gang 1	Bleivererzung	47°25'54.49"N	14° 1'30.45"E		A3174	Halde		
	Blei-Gang 2	Bleivererzung	47°25'54.49"N	14° 1'30.45"E		A3175	Halde		
	017_1	Vererzung im Hangenden	47°25'49.79"N	14° 4'24.89"E		A3176	Halde		
	017_2	Vererzung im Hangenden	47°25'49.79"N	14° 4'24.89"E		A3177	Leopoldi-Lager		
	Bach	Erz aus dem Bach	47°25'35.84"N	14° 3'3.89"E		A3178	Leopoldi-Lager		
	Mali	Halde	unbekannt	unbekannt		A3179	Halde		
	19FM23		47°25'50.12"N	14° 4'17.43"E		A3180	Halde	unbekannt	unbekannt
	19FM24				Prof. Paar	A3181	Halde		
Exkursion 2019	19FM25	Halden Georgi Stollen				A3182	Halde		
	19FM26					A3183	Halde		
	19FM27					A3184	Halde		
	WA2	Halden	unbekannt	unbekannt		A3185 (a)	Halde		
	WA3					A3185 (b)	Halde		
	WA4					A3186	Halde		
	WA6					A3187	Halde		
	WA7					A3188	Halde		
Dr. Onuk	WA8					A3189	Halde		
Dironak	WA11					A3190	Halde		
	WA12					A3191	Halde		
	WA13					A3192	Halde		
	WA14					A3193	Halde		
	WA15					A3194	Halde		
	WA16					A3195	Halde		
						A3196	Halde		

	Ers-Brohon	Drohonart	Ers-Tun		Meth	hodik		Modaler M.	0.443	anhan D		Ers.Tun		Methodik		Modaler M.
			C12-13P	AM	REM	LA-ICP-MS	Mikrosonde	%	E14-T			ci 2-1 y p	AM	REM	LA-ICP-MS	%
	LE1	AS	Cpy-IE	×	×		х	34	WA	3166	AS	Ph-IE	×			
	LE2	AS	Py-IE_1	×	×		х	36	WA	3167	AS	Py-IE_1	×			14
	LE3	AS	Py-IE_1	×				48	WA	3168	AS	Py-IE_1	х			46
	LE4	AS	Py-IE_1	×	×			39	WA	3169	AS	Py-IE_1	×			
	LES	AS	Py-IE_1	×				31	WA	3170	AS	Py-IE_1	×	х		46
	LE6	AS	Cpy-IE	×				14	WA	3171	AS	Py-IE_2	×			5
	FG01	AS	Py-IE_2	×	×			5	WA	3172	AS	Ph-IE	×			
-	1A01	AS	Ph-DE	×	×			78	WA	3173	AS	Py-IE_1	х	х		43
	Blei-Gang_1	AS	Ph-IE	×					WA	3174	AS	Ph-IE	×			
	Blei-Gang_2	AS	Sph-IE	×	×				WA	3175	AS	Py-IE_2	х			12
	017_1	AS	Py-IE_2	×					WA	3176	AS	Sph-IE	×			
	017_2	AS	Py-IE_2	×	×				WA	3177	AS	Ph-IE	×	х		1
	Mali	AS	Ph-DE	×	×				WA	3178	AS	Ph-IE	×	х		2
	Bach	AS	Ph-IE	×	×			24	WA	3179	AS	Cpy-IE	Х			
	WA2	DKS	Ph-DE	×	×	х		51	WA	3180	AS	Cpy-IE	х			39
	WA3	DKS	Ph-IE	×	×	×	х	34	WA.	3181	AS	Py-IE_1	×		х	
	WA4	DKS	Ph-IE	×		×		42	4 VA	3182	AS	Ph-IE	×			
	WA6	DKS	Ph-IE	×	×	×		32	WA	3183	AS	Ph-IE	×			
	WA7	DKS	Sph-IE	×	×	×		13	WA	3184	AS	Py-IE_1	×			
•	WA8	DKS	Py-IE_1	×		×		50	WA3:	185 (a)	AS	Py-IE_1	×	Х		39
4	WA11	DKS	Py-IE_1	×	×	х		33	WA3:	185 (b)	AS	Ph-IE	х			27
	WA12	DKS	Ph-IE	×		×		12	WA	3186	AS	Ph-IE	×			
	WA13	DKS	Ph-IE	×	×	×		16	WA	3187	AS	Sph-IE	×	х		12
	WA14	DKS	Ph-IE	×		×		16	WA	3188	AS	Cpy-IE	×			5
	WA15	DKS	Py-IE_1	×		×		17	M	3189	AS	Cpy-IE	×			
	WA16	DKS	Py-IE_2	×		×		8	WA	3190	AS	Ph-DE	×			
	19FM23	DS	Py-IE_1	×					WA	3191	AS	Ph-DE	×			
	19FM24	SO	Py-IE_2	×	×				WA	3192	AS	Ph-DE	×			76
e	19FM25	SO	Py-IE_1	×					WA	3193	AS	Ph-DE	×			
	19FM26	SO	Ph-DE	×					WA	3194	AS	Ph-DE	×	×		83
	19FM27	DS	Cpy-IE	×	×				WA	3195	AS	Cpy-IE	×			
		1: Walchen W	oche, 2: Dr. On	uk, 3: Exkursi	ion 2019, 4: S	ammlung Pri	of. Paar		WA	3196	AS	Cpy-IE	×	×		19

Tabelle 55: Liste aller Erzproben, Erz-Typen und Analysemethoden (AS: Anschliff 1,5 Zoll, DKS: Dickschliff, DS: Dünnschliff, AM: Auflicht-Mikrokopie, Modaler Mineralbestand)

Cur Duckers	Puchanat	Cas Time				En	e.						nict	ht sulfidische	Begleitminer	ale		
Erz-Froben	Propendic	Erz-Typ	Ργ	Ч	Apy	Сру	Sph	Gn	zk	AKZ	ďz	Fsp	a	GI	Kb	Ap	AKZ	Uraninit
LE1	AS	Cpy-IE		х		XXX	×		х	х	х	x		XX	XXXX	XX	х	х
LE2	AS	Py-IE_1	XXX	×		х	×				XXX	×	х	×	×		х	х
LE4	AS	Py-IE_1	XXX	×		xx	×	×			XXXX	x	х		х		х	
FG01	AS	Py-IE_2	XXX			х	×				XXX	x	х				х	
1A01	AS	Ph-DE			×						XXX	×	х	x				
Blei-Gang_2	AS	Sph-IE		xx		×	хох	×		×	хох		х	xx			XX	
017_2	AS	Py-IE_2	XXX	×			×	×			XXX			xx			х	
Mali	AS	Ph-DE	xx	XXX	xx	×	×	×	×	х	XXX	×		×	×	×		
Bach	AS	Ph-IE	х	XXX		XXX	×	XXX	х	х	XXX		х			х	х	х
WA2	DKS	Ph-DE	×	XXX	х	xx	XX	×		х	XXX				x			
WA3	DKS	Ph-IE		xxx		x	×	×			хох		×	×		×	x	х
WA6	DKS	Ph-IE		XXX		XXX	x	×			XXX		×	×	x			
WA7	DKS	Sph-IE	хх				XXX	×			XXX		х		х			
WA11	DKS	Py-IE_1	XXX	×		xx	×	×	×	x	XXXX	x		×		х		х
WA13	DKS	Ph-IE		XXX		XX	XX	х			XXX		х	х	х		х	х
19FM24	SQ	Py-IE_2	XXXX		х	х	×	×		х	XXX			х	×	х		
19FM27	DS	Cpy-IE		×		XXX	x	х	х	х	XX	х		xx	XX	х		
WA3170	AS	Py-IE_1	XXX	х	х	xx	xx	х	х	х	XXX						х	х
WA3173	AS	Py-IE_1	XXXX	х	х		x	х	х	х	XXX			х		х		
WA3177	AS	Ph-IE		XXX		xx	×				хох		x	×	×		x	х
WA3178	AS	Ph-IE		XXX		x	x				XXX	x	х	x	х		х	
WA3185 (a)	AS	Py-IE_1	XXXX		х	xx	×	xx	х	х	XXX							
WA3187	AS	Sph-IE		×		x	XXX	×			XXX		х	х	х			
WA3194	AS	Ph-DE		XXX		xx	×	х			XXX		х	х	х			
WA3196	AS	Cpy-IE		×	×	XXX	х				XXX							

m

4

2

1

Tabelle 56: Erzproben und Häufigkeiten der darin enthaltenen Minerale (Erze und n. s. BM) aus REM-Analysen

MITGIühve	erlust	L01	L02	L03	L04	005	H01	H02	E0H	19FM19	19FM22
Summe	%	99,24	102,49	99,68	99,00	98,82	100,56	101,22	102,53	101,38	99,30
SiO2	%	58,27	62,40	29,90	61,78	46,06	72,08	78,20	76,78	80,26	59,32
TiO2	%	0,93	0,92	1,14	1,02	2,84	0,32	0,33	0,41	0,53	0,92
AI203	%	22,03	21,91	20,93	19,45	10,55	17,10	13,69	15,60	11,17	21,57
Fe203	%	8,49	8,11	8,08	6,96	13,52	3,30	2,30	2,30	4,60	7,85
MgO	%	2,08	2,18	2,21	2,11	15,11	0,75	1,47	1,34	1,11	1,87
MnO	%	60'0	0,10	0,04	0,04	0,16	0,01	0,05	0,04	0,06	0,19
CaO	%	0,67	0,38	0,23	0,42	7,74	0,58	0,25	0,31	0,10	0,31
Na2O	%	0,80	0,77	1,97	1,99	1,29	0,28	0,35	0,37	0,47	1,45
K20	%	4,59	4,32	4,12	3,66	0,07	5,15	3,75	4,10	2,43	4,57
P205	%	0,12	0,11	0,15	0,16	0,22	0,04	0,17	0,18	0,08	0,15
Ba	bpm	657	685	548	1144	59	708	347	319	336	694
Ce	bpm	106	108	147	122	92	84	22	69	31	102
Co	ppm	18	22	20	15	51	< 8	< 8	< 8	< 8	16
ъ	ppm	89	96	95	90	700	22	5	13	45	92
Си	ppm	117	61	14	23	68	122	<7	<7	23	113
Ga	bpm	28	28	26	32	18	24	19	26	20	27
La	bpm	59	69	85	80	31	59	43	19	14	43
dN	bpm	18	17	20	19	40	11	6	12	12	15
Ni	ppm	37	32	31	25	322	8	<6	<6	19	31
Pb	ppm	269	151	51	6184	295	79	23	548	184	271
Rb	ppm	174	166	156	146	12	215	158	166	66	173
Sr	ppm	66	79	94	121	44	38	36	37	41	74
Ŧ	ppm	12	18	11	57	<7	13	10	18	8	14
^	ppm	120	112	139	126	337	42	37	45	64	120
٢	ppm	57	53	52	46	8	64	55	71	17	49
Zn	ppm	241	396	80	457	114	286	36	30	77	171
Zr	ppm	136	147	214	172	169	109	121	184	101	132
GV	%	0,94	1,07	0,73	0,52	1,03	0,76	0,59	0,93	0,46	0,89

Tabelle 57: RFA-Analysen
(
Total(Mass%	100,584	99,48	99,632	86,229	101,443	100,208	105,006	102,257	97,667	98,717	88,892	99,692	98,973	63,032	99,43	99,937	99,568	95,816	96,822	99,957	98,912	99,391	97,679	99,363	98,239	97,369
FeO(Mass%)	1,406	0,236	0,243	0,416	0,789	0,971	4,871	2,166	0,224	0,281	0,507	0,374	0,24	0,148	0,304	0,376	0,329	0,82	1,235	0,656	0,426	0,387	0,209	0,352	0,259	0,252
Ce2O3(Mass%)	0,082	0,063	0,004	0	0	0,085	0,075	0,054	0,004	0,054	0,061	0,067	0,05	0,163	0	0,028	0,072	0,047	0,062	0,064	0,051	0,062	0,078	0,063	0,017	0
PbO(Mass%)	1,196	1,173	1,195	1,027	1,206	1,171	1,125	1,169	1,021	1,166	1,062	1,217	1,221	1,118	1,216	1,144	1,145	1,203	1,055	1,176	1,132	1,139	1,167	1,204	1,16	1,125
UO2(Mass%)	92,709	93,7	93,711	79,021	94,755	93,164	93,46	93,978	91,361	92,797	75,945	93,45	93,245	53,769	93,672	94,11	91,629	89,412	86,934	93,069	92,67	94,182	91,423	93,749	93,045	92,814
ThO2(Mass%)	4,525	3,503	3,915	2,885	3,894	4,127	3,958	4,098	3,933	3,069	4,399	3,619	3,657	3,545	3,192	3,296	5,666	3,172	3,027	4,115	3,851	2,476	3,931	3,512	2,759	2,062
SiO2(Mass%)	0,014	0,036	0,04	2,533	0,186	0,08	0,527	0,021	0,292	0,343	6,258	0,27	0,112	0,063	0,105	0,175	0,148	0,402	2,455	0,152	0,259	0,045	0,054	0,081	0,048	0,024
Y2O3(Mass%)	0,462	0,739	0,496	0,306	0,337	0,545	0,363	0,701	0,726	0,957	0,502	0,65	0,361	0,589	0,858	0,769	0,541	0,316	0,847	0,654	0,475	0,967	0,791	0,372	0,919	1,045
SO3(Mass%)	0,185	0,01	0,002	0,013	0,007	0,042	0,382	0,052	0,032	0,014	0,047	0,016	0,012	0,017	0,031	0	0,021	0,39	1,151	0,041	0,016	0,026	0	0	0,001	0
CaO(Mass%)	0,005	0,02	0,026	0,028	0,269	0,023	0,245	0,018	0,074	0,036	0,111	0,029	0,075	3,62	0,052	0,039	0,017	0,054	0,056	0,03	0,032	0,107	0,026	0,03	0,031	0,047
Comment	LE1_U1	LE2_U1	LE2_U2	LE2_U3	LE2_U4	LE2_U5	LE2_U6	LE2_U7	LE2_U9	LE2_U10	LE2_U11	LE2_U12	WA3_U1	WA3_U2	WA3_U3	WA3_U4	WA3_U5	WA3_U6	WA3_U7	WA3_U8	WA3_U9	WA3_U10	WA3_U11	WA3_U12	WA3_U13	WA3_U14
Point	1	2	m	4	S	9	7	00	6	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26

Tabelle 58: Messdaten der Altersdatierung



Abbildung 63: REM-BSE Bilder der Ag-Au-Hg Phasen Teil 1: Bild A (Element-mapping) und B (Probe WA3173), Ag-Au-Hg Phase in Pyrit, C: Ag-Au-Hg Phase zuammen mit Sphalerit in Pyrit (Probe Bach), D, E, F: Ag-Au-Hg Phase zusammen mit Fahlerzen in Rissen von Arsenopyrit (Probe "Mali")



Abbildung 64: REM-BSE Bilder der Ag-Au-Hg Phasen Teil 2: A, B, D, E: Ag-Au-Hg Phasen zusammen mit Fahlerz in Arsenopyrit, C: Ag-Au-Hg Phase in Galenit, F: Ag-Au-Hg Phase in Fahlerz (alle Bilder aus Probe "Mali")

Tabelle 59: Analysen der Ag-Au-Hg Phasen (norm. m%)

Spektrum	Ag	Au	Hg
Bach 69	49,99	37,58	12,43
Bach 71	50,18	24,14	25,68
Bach 70	52,00	48,00	0,00
WA3173 7	53,80	46,20	0,00
WA3173 8	47,24	52,76	0,00
WA3173 12	53,41	46,59	0,00
WA3173 14	52,81	47,19	0,00
WA3173 15	46,92	53,08	0,00
WA3173 17	48,28	51,72	0,00
Mali 66	28,78	48,91	22,31
Mali 68	30,84	48,24	20,91
Mali 70	34,36	45,91	19,73
Mali 71	32,53	46,77	20,70
Mali 72	32,11	51,13	16,76
Mali 76	32,69	47,57	19,74
Mali 77	34,07	45,31	20,62
Mali 78	32,95	47,38	19,67
Mali 79	32,43	47,82	19,75
Mali 80	36,67	45,98	17,35
Mali 81	32,67	46,21	21,12
Mali 82	31,16	45,73	23,11
Mali 121	38,25	47,04	14,72
Mali 122	33,59	48,91	17,50
Mali 123	36,37	47,10	16,52
Mali 132	35,41	48,65	15,94
Mali 133	35,23	49,70	15,07
Mali 141	35,88	47,86	16,25
Mali 142	34,84	48,35	16,81
Mali 146	33,97	47,64	18,39
Mali 147	31,73	47,99	20,28
Mali 148	34,99	47,32	17,69
Mali 152	31,06	40,99	27,95
Mali 247	30,58	52,30	17,12
Mali 248	30,58	51,20	18,22
Mali 249	29,71	52,47	17,81
Mali 250	29,30	51,74	18,96
Mali 251	30,62	51,56	17,82
Mali 252	29,83	51,60	18,57
Mali 64	0,12	98,89	0,99
Mali 73	0,14	99,86	0,00



Abbildung 65: REM-BSE Bilder der Mikro-Uraninite Teil 1: A und B: Uraninit im Sphalerit (Probe LE1), C, D, E: Uraninite in den n. s. BM (Probe LE2), F: Uraninit in den n. s. BM (Probe WA3)



Abbildung 66: REM-BSE Bilder der Mikro-Uraninite Teil 2: A: Uraninit im Chalkopyrit (Probe Bach), B, C: Uraninite in den n. s. BM (Probe WA11), D: Uraninit in den n. s. BM (Probe WA13), E: Uraninit in den n. s. BM (Probe WA3170), F: Mikro-Uraninit in Pyrit (Probe WA3170)



Abbildung 67: REM-BSE Bilder der Mikro-Uraninite Teil 3: A, B: Mikro-Uraninite in Magnetkies (A) und am Rand zu Magnetkies (B) (Probe WA3177)