



universität  
wien

# DIPLOMARBEIT

Titel der Diplomarbeit

Zn-Fe-Pb-Cu-Mineralisationen in Marmoren der Bunten Serie, Böhmisches  
Masse, Niederösterreich

angestrebter akademischer Grad

Magister der Naturwissenschaften (Mag. rer.nat.)

Verfasser:	Bernhard Kurz
Matrikel-Nummer:	0107862
Studienrichtung (lt. Studienblatt):	Mineralogie und Kristallographie
Betreuer:	Univ.-Prof. Dr. Anton Beran, Ass.-Prof. Dr. Michael Götzinger

Wien, 22.09.2009



**Für Jana**



# Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	IV
Tabellenverzeichnis.....	VI
Kurzfassung .....	VII
1 Einleitung und Fragestellung .....	1
2 Einführung .....	4
2.1 Geographischer Überblick .....	4
2.2 Geologischer Überblick .....	6
2.3 Beschreibung der Erzvorkommen.....	13
2.3.1 Fundpunkt Kochholz.....	13
2.3.2 Fundpunkt Lichtenau .....	16
2.3.3 Fundpunkt Winkl .....	18
2.4 Die Entstehung von Lagerstätten (Metallogenese) .....	21
2.5 Allgemeine Gliederung der verschiedenen Typen von Pb-Zn-Lagerstätten...22	
2.6 Pb-Zn-Lagerstätten in Österreich.....	25
2.7 Häufige Erzminerale der hier untersuchten Vorkommen .....	26
2.7.1 Sphalerit .....	26
2.7.2 Galenit.....	31
2.7.3 Pyrit.....	33
3 Proben und Analysemethoden .....	35
3.1 Vorgehensweise .....	35
3.2 Probennahme.....	35
3.3 Voruntersuchung mittels Binokular .....	36
3.3.1 Handstücke der verschiedenen Gesteine.....	36
3.3.1.1 Kochholz .....	37
3.3.1.2 Lichtenau.....	37
3.3.1.3 Winkl.....	38
3.4 Durchlichtmikroskopie (Polarisationsmikroskop).....	39
3.5 Auflichtmikroskopie (Polarisationsmikroskop).....	39
3.6 Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersivem System (REM + EDS) 39	
3.6.1 Allgemeines .....	39
3.6.2 Analytischer Teil.....	42

## II

3.7	Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD) .....	43
3.7.1	Allgemeines .....	43
3.7.2	Analytischer Teil.....	44
3.8	Flammen-Atomabsorptionsspektroskopie (F-AAS) .....	44
3.8.1	Allgemeines .....	44
3.8.2	Analytischer Teil.....	45
3.9	Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) .....	46
3.9.1	Allgemeines .....	46
3.9.2	Analytischer Teil.....	48
3.10	ICP-OES-Analyse (Inductivly Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry).....	49
3.10.1	Allgemeines .....	49
3.10.2	Analytischer Teil.....	50
3.11	ICP-MS-Analyse (Inductivly Coupled Plasma – Mass Spectrometry).....	51
3.11.1	Allgemein.....	51
3.11.2	Analytischer Teil.....	53
3.12	CHNS-Elementaranalyse .....	53
3.12.1	Allgemeines .....	53
3.12.2	Analytischer Teil.....	54
3.13	S-Isotopenanalyse .....	54
3.13.1	Allgemeines .....	54
3.13.2	Analytischer Teil.....	58
4	Ergebnisse und Interpretation .....	59
4.1	Durchlichtmikroskopie.....	59
4.1.1	Kochholz .....	59
4.1.1.1	Silikatmarmor .....	59
4.1.1.2	Amphibolit .....	63
4.1.1.3	Syenitisches Ganggestein.....	65
4.1.2	Lichtenau (Tremolitmarmor) .....	67
4.1.3	Winkl.....	69
4.1.3.1	Weißer Marmor.....	69
4.1.3.2	Biotitgneis .....	71

4.1.4	Zusammenfassung über die Marmore.....	72
4.2	Auflichtmikroskopie .....	77
4.2.1	Kochholz (Sphalerit-Vererzung).....	77
4.2.2	Lichtenau.....	80
4.2.2.1	Pyrit-Sphalerit-Vererzung.....	80
4.2.2.2	Pyrrhotinblock.....	83
4.2.2.3	Pytitstufe .....	84
4.2.3	Winkl.....	85
4.2.3.1	Westlicher Steinbruchteil (Sphalerit-Galenit-Vererzung).....	85
4.2.3.2	Östlicher Steinbruchteil (Pyrit-Vererzung).....	89
4.2.4	Gemeinsamkeiten aller untersuchten Vorkommen .....	90
4.3	REM mit EDS .....	91
4.3.1	Kochholz .....	91
4.3.1.1	Silikatmarmor.....	91
4.3.1.2	Amphibolit .....	93
4.3.2	Lichtenau.....	94
4.3.2.1	Tremolitmarmor .....	94
4.3.2.2	Pyrrhotin.....	96
4.3.3	Winkl.....	99
4.3.3.1	Weißer Marmor (W-Teil).....	99
4.3.3.2	Grauer Marmor (O-Teil) .....	101
4.4	Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD) .....	101
4.4.1	Gesteinsanalysen.....	101
4.4.2	Sphaleritanalysen .....	106
4.5	Gesteins- und Mineralanalyse.....	108
4.5.1	Gesteinsanalysen.....	108
4.5.2	Sphaleritanalysen .....	114
4.6	S-Isotopenanalyse .....	122
5	Diskussion.....	127
6	Schlussbetrachtung.....	132
7	Dank .....	134
	Literaturverzeichnis.....	135

Appendix.....	145
Zusammenfassung.....	145
Abstract.....	146
Curriculum Vitae.....	147

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Geographische Übersicht (nördliches Niederösterreich).....	4
Abbildung 2: Geographische Übersicht (Umgebung von Kochholz).....	5
Abbildung 3: Geographische Übersicht (Umgebung von Lichtenau). ....	5
Abbildung 4: Geographische Übersicht (Umgebung von Winkl). ....	6
Abbildung 5: Tektonische Übersicht über das Waldviertel. ....	8
Abbildung 6: Geologische Schnitte durch das Waldviertel. ....	9
Abbildung 7: Tektonisches Schema des Waldviertels. ....	9
Abbildung 8: Ausschnitt um Kochholz aus der geologischen Karte Österreichs. ....	14
Abbildung 9: Überblick über den verwachsenen Steinbruch Kochholz. ....	15
Abbildung 10: Ausschnitt um Lichtenau aus der geologischen Karte Österreichs.....	16
Abbildung 11: Überblick über den aktiven Steinbruch Lichtenau. ....	17
Abbildung 12: Ausschnitt um Winkl aus der geologischen Karte Österreichs.....	19
Abbildung 13: Überblick über den W-Teil des Steinbruches Winkl. ....	20
Abbildung 14: Karbonatgebundenen Pb-Zn-Lagerstätten in Europa (Übersicht). ....	24
Abbildung 15: Kurve zur Bestimmung des FeS-Gehaltes von Sphalerit.....	28
Abbildung 16: FeS-Gehalt von Sphalerit als Funktion von Druck und Temperatur. ....	29
Abbildung 17: FeS-Gehalt von Sphalerit als Funktion des Drucks bei 300 °C.....	30
Abbildung 18: Handstücke der verschiedenen Gesteine (Kochholz). ....	37
Abbildung 19: Handstücke von Marmor und Erz (Lichtenau). ....	37
Abbildung 20: Handstücke von Marmoren und Erz (Winkl). ....	38
Abbildung 21: Biotitgneis (Winkl). ....	38
Abbildung 22: $\delta^{34}\text{S}$ für verschiedene Reservoirs von Schwefel. ....	56
Abbildung 23: Zeitabhängigkeit des Gehalts an $^{34}\text{S}$ im Meerwassersulfat.....	57
Abbildung 24: Von der Temperatur abhängige Schwefelisotopenfraktionierung. ....	58
Abbildung 25: Calcitmarmor von Kochholz (Fotos im Durchlicht).....	62
Abbildung 26: Amphibolit von Kochholz (Fotos im Durchlicht).....	64

Abbildung 27: Marmor von Lichtenau (Foto im Durchlicht).....	69
Abbildung 28: Vererzter Marmor von Winkl (Foto im Durchlicht).....	71
Abbildung 29: Charakteristische Minerale in Dolomitmarmoren. ....	73
Abbildung 30: Geotherm- $X_{CO_2}$ -Diagramm für dolomitreichen Marmor $\pm$ Calcit.....	74
Abbildung 31: Reaktionen in silikathaltigen Dolomiten. ....	76
Abbildung 32: Anschliff eines Silikatmarmorstückes $\pm$ Sphalerit (Kochholz). ....	77
Abbildung 33: Auflichtmikroskopische Abbildungen von Anschliffen (Kochholz).....	79
Abbildung 34: Auflichtmikroskopische Abbildungen von Anschliffen (Kochholz).....	80
Abbildung 35: Anschliff eines Marmorstückes $\pm$ Sphalerit, Pyrit (Lichtenau). ....	81
Abbildung 36: Auflichtmikroskopische Abbildungen von Anschliffen (Lichtenau). ....	82
Abbildung 37: Auflichtmikroskopische Abbildungen von Anschliffen (Lichtenau). ....	84
Abbildung 38: Anschliff eines Marmorstückes $\pm$ Sphalerit, Galenit (Winkl). ....	85
Abbildung 39: Auflichtmikroskopische Abbildungen von Anschliffen (Winkl). ....	87
Abbildung 40: Auflichtmikroskopische Abbildungen von Anschliffen (Winkl).. ....	88
Abbildung 41: Auflichtmikroskopische Abbildungen von Anschliffen (Winkl). ....	89
Abbildung 42: EDS-Analyse eines Sphalerits (Kochholz). ....	92
Abbildung 43: EDS-Analyse eines Amphibols aus dem Amphibolit (Kochholz).....	93
Abbildung 44: EDS-Analyse eines Pyroxens aus dem Amphibolit (Kochholz).....	94
Abbildung 45: REM-Fotos von Erzen im Marmor (Lichtenau). ....	95
Abbildung 46: REM-Foto von Erz im Marmor (Lichtenau).....	96
Abbildung 47: REM-Fotos eines Pyrrhotin-Anschliffs (Lichtenau).....	97
Abbildung 48: REM-Foto von Einschlüssen im Pyrrhotin (Lichtenau). ....	97
Abbildung 49: EDS-Analyse von Smithsonit im Pyrrhotin (Lichtenau). ....	98
Abbildung 50: EDS-Analyse eines Sphalerit-Einschlusses in Pyrrhotin (Lichtenau). ...	99
Abbildung 51: REM-Foto eines Stannit-Einschlusses (Winkl). ....	100
Abbildung 52: REM-Fotos von Mineralen (Winkl). ....	101
Abbildung 53: Röntgenpulverdiffraktogramm von Silikatmarmor (Kochholz). ....	102
Abbildung 54: Röntgenpulverdiffraktogramm von syenitischem Gang (Kochholz)....	102
Abbildung 55: Röntgenpulverdiffraktogramm von Amphibolit (Kochholz).....	103
Abbildung 56: Röntgenpulverdiffraktogramm von Tremolitmarmor (Lichtenau). ....	103
Abbildung 57: Röntgenpulverdiffraktogramm von weißem Marmor (Winkl). ....	104
Abbildung 58: Röntgenpulverdiffraktogramm von gebändertem Marmor (Winkl). ....	104

Abbildung 59: Röntgenpulverdiffraktogramm von Talk-reichem Marmor (Winkl)....	105
Abbildung 60: Röntgenpulverdiffraktogramm von Biotitgneis (Winkl).....	105
Abbildung 61: Diagramm Chondrit-normierter SEE-Gehalte.....	112
Abbildung 62: Zn-Gehalte der Sphalerite.....	117
Abbildung 63: Fe-Gehalt gegen restlichen Spurenelementgehalt der Sphalerite. ....	117
Abbildung 64: Ge/Ga-Verhältnisse in Sphaleriten. ....	120
Abbildung 65: Tl/Ga-Verhältnisse in Sphaleriten. ....	121
Abbildung 66: Sulfidlagerstätten mit verschiedenen Schwefelquellen. ....	123

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Gemessene und berechnete Zellparameter a von Sphaleriten.....	106
Tabelle 2: Berechnung der Summe der Spurenelemente in Sphaleriten.....	107
Tabelle 3: Gesteinsanalysen des Amphibolits (Kochholz: Haupt- und Neben- elemente).....	108
Tabelle 4: Fortsetzung von Tabelle 3; Amphibolit (Kochholz: Spurenelemente).....	109
Tabelle 5: Gesteinsanalyse des Biotitgneises von Winkl.....	110
Tabelle 6: ICP-AES-Messung der Seltenen Erden (SEE) im Amphibolit (Kochholz)..... und im Biotitgneis (Winkl). ....	111
Tabelle 7: Gesteinsanalysen der Haupt- und einiger Nebenelemente von Marmoren..	113
Tabelle 8: Analysen von Hauptelementen in Sphaleriten mittels ICP-OES.....	114
Tabelle 9: Fortsetzung Tabelle 8: Analysen von Spurenelementen in Sphaleriten. ....	115
Tabelle 10: Hauptelemente der ICP-OES-Sphaleritanalysen gerechnet auf..... Mol-%-Sulfid. ....	116
Tabelle 11: Schwefelisotopenanalysen von Sulfidproben der verschieden Fundorte...	122

## **Kurzfassung**

In dieser Arbeit werden die Erkenntnisse zahlreicher verschiedener Untersuchungen an Proben dreier vor kurzem entdeckter kleiner Pb-Zn-Vererzungen mit gewissen Anteilen an Eisen- und Kupfersulfiden vorgestellt, mit anderen Vorkommen und Lagerstätten verglichen und diskutiert. Diese Vorkommen liegen allesamt in Marmoren der „Bunten Serie“ (Drosendorf-Formation), welche ein Teil der Böhmisches Masse in Niederösterreich ist. Die Marmore sind in hoher Amphibolitfazies überprägt. Die Auflichtmikroskopie sowie die Rasterelektronenmikroskopie zeigen den hohen Grad an Rekristallisation unter den Erzen. Spurenelementanalysen von Sphaleriten der verschiedenen Vorkommen weisen teilweise unterschiedliche Elementgehalte bei gleichen Trends auf. S-Isotopenanalysen bestätigen die genetische Verwandtschaft dieser Sulfidvorkommen und zeigen eine sehr schwere Schwefelisotopensignatur ( $\delta^{34}\text{S}$  von +10,2 bis +27,2 ‰). Als Quelle dieses schweren Schwefels werden entweder ehemalige Evaporitschichten (Formationswässer) oder kontemporäres Meerwassersulfat (oberes Proterozoikum bis Altpaläozoikum) für möglich gehalten. Die Erzvorkommen stellen wahrscheinlich synsedimentäre bis syndiagenetische Bildungen unter Beteiligung von kontemporärem basischem Vulkanismus dar (wahrscheinliche Quelle der Metalle), welche während der variszischen Metamorphose so hochgradig überprägt wurden, dass kaum mehr Aussagen über die primären Anlagen möglich sind.



## 1 Einleitung und Fragestellung

Die Drosendorf-Formation („Bunte Serie“) als ein südöstlicher Teil der Böhmisches Masse leitet ihren Namen von einer Vielzahl verschiedener Gesteinsarten ab, die in charakteristischer Weise auf engem Raum miteinander auftreten. Die Böhmisches Masse, in Österreich mehrheitlich durch das Waldviertel, das Mühlviertel und wenige Gebiete südlich der Donau repräsentiert, ist nicht zuletzt durch ihren komplizierten geologischen Aufbau von einer großen Mineralienvielfalt gekennzeichnet. Bis heute (Stand November 2007) sind mehr als 239 (THINSCHMIDT, 2007) Mineralarten allein aus dem Waldviertel bekannt, mit weiteren ist zu rechnen.

Erzvorkommen gibt es im Waldviertel jedoch nur wenige, sieht man von kleinen Vorkommen von Eisen-, Wolfram-, Gold, Uran-, Nickel- und Molybdänerzen ab (BERAN et al., 1985; GÖD, 1989; WEBER et al., 1997), und diese haben auch nie großes wirtschaftliches Interesse erlangt. LIBOWITZKY (1990) beschrieb Magnetit-Anreicherungen bei Merkersdorf und Passendorf. Bei Kottaun (Skarnvorkommen) wurde Eisenerz (Magnetit) abgebaut (GÖTZINGER, 1981). Sporadisch auftretende kleine Eisenerz- („Eiserne Hüte“ von Graphitvorkommen) und Buntmetallvorkommen sowie mineralische Rohstoffe für Pigmente wurden in historischer bzw. prähistorischer Zeit genutzt (GÖTZINGER, 2008).

An Energierohstoffen kennt man sowohl wenige kleine Vorkommen von Kohle, der Inkohlungsgrad reicht dabei von Lignit bis Steinkohle, als auch Erdölvorkommen im stark zerklüfteten Kristallin des Moravikums und im kristallinen Untergrund südlich von Tulln (WEBER et al., 1997; HEINRICH, 2006).

Anders stellt sich die Situation bei den nutzbaren Gesteinsvorkommen dar. Hier werden große Mengen Granit und Marmor zur Gewinnung von Baustoffen und Dekorsteinen abgebaut, aber auch Gneise, Granulit, Diorit, Lamprophyre, Serpentin und Amphibolit finden Verwendung. Vorkommen interessanter Industriemineralien (Vermiculit) sind ebenfalls bekannt (z. B. GÖTZINGER, 1987).

In den mancherorts auf der Böhmisches Masse liegenden Sedimenten wurden und werden teilweise auch noch Sande und Tone abgebaut (HEINRICH, 2006).

Die zahlreichen Graphitvorkommen des Waldviertels (mehr als 100 zwischen Donau und österreichisch-tschechischer Grenze; SCHRAUDER et al., 1993), welche einige Jahrzehnte Anlass zur bergmännischen Gewinnung gegeben haben, sind meist stark

durch verschiedene Silikate, Pyrit und einem kleinen Anteil anderer Sulfide (Chalkopyrit, Pyrrhotin, Pentlandit, Arsenkies und Sphalerit mit 3 Gew.-% Eisen) verunreinigt, welche teilweise als Einschlüsse in Pyrit vorkommen (RICHTER et al., 1991). Der Abbau wurde deshalb aus wirtschaftlichen Gründen eingestellt. Einblicke geben SCHRAUDER et al. (1993), WEBER et al. (1997), HEINRICH (2006) oder WAGNER (2009).

Sulfidvererzungen an sich sind in der Böhmisches Masse nur einige kleine bekannt. Diese lassen sich in vier verschiedene Gruppen unterteilen: kleine vererzte Klüfte im Granit, Mineralisationen im Amphibolit, Mineralisationen in unmittelbarer Nachbarschaft zum Amphibolit (meist im Marmor) und Mineralisationen im Marmor.

Eine Pb-Zn-Cu-Mineralisation findet sich in Neustadt-Silberluckn. Eine weitere Cu-Mineralisation existiert bei Mödring (GÖTZINGER & HANDL, 1994). In Graniten sind vereinzelt Klüfte mit diversen Sulfiden bekannt (GÖTZINGER, 2008). Bei Hirschenschlag wurden in Zusammenhang mit der Molybdän-Vererzung ebenfalls Sulfide entdeckt (KOLLER, 1999). Einige silberführende Pb-Zn-Mineralisationen finden sich in Marmoren, meist in denen der Drosendorf-Formation („Bunten Serie“; z. B.: Alauntal, Mieslingtal/Spitz, Mosinggraben, Primmersdorf, Primmersdorf/Arzberg bei Eibenstein, Limbach-Teufelslucke, Drosendorf, Lauterbach), und wurden teilweise ab dem Mittelalter bis ins 19. Jahrhundert abgebaut. Sie stellen örtliche Anreicherungen dar, die durch hydrothermale Aktivität entstanden sind (Alauntal bei Krems, Mosinggraben bei Spitz, Primmersdorf bei Drosendorf; WEBER et al., 1997). Geschürft wurde meist nach Eisen-, Kupfer- und Bleierzen. Letztere enthielten auch geringe Mengen an Silber. Die Umsetzungsprodukte der Sulfide, welche eng mit den Graphitvorkommen verknüpft sind, wurden teilweise als Eisenerz genutzt. Die Vorkommen sind heutzutage jedoch nur von wissenschaftlichem Interesse (WEBER et al., 1997; HEINRICH, 2006; GÖTZINGER, 2008).

2003 wurde in einem südlich der Donau gelegenen Teil der Böhmisches Masse, dem Dunkelsteinerwald, bei Kochholz eine massive Buntmetallvererzung im Marmor entdeckt (KNOBLOCH, 2004a, b). Es handelt sich dabei hauptsächlich um das Zinksulfid Sphalerit. Wenig später wurden Mineraliensammler auch nördlich der Donau im Waldviertel auf zwei Buntmetallvorkommen in Marmoren aufmerksam (KURZ & GÖTZINGER, 2005; BRANDSTÄTTER & NIEDERMAYR, 2005; ERTL pers. Mitt., 2005), nämlich bei Lichtenau und bei Winkl. Geologisch gesehen befinden sich alle diese Vorkommen innerhalb der Drosendorf-Formation („Bunte Serie“).

Ziel dieser Arbeit ist es nun, die neuen Erzvorkommen in ihrem geologischen Rahmen mineralogisch zu beschreiben.

Die geologische Lage soll erfasst werden, ebenso die Neben- sowie Trägergesteine der Vererzungen sowie die Mineralien und deren Paragenese. Chemische Analysen (z. B. Spurenelementanalysen und Isotopendaten) sollen helfen, Aufschluss über die Entstehungsgeschichte der Vererzungen zu geben. Vergleiche mit anderen Sphalerit-Vorkommen tragen zum besseren Verständnis der Geologie und Genese der Erzvorkommen bei und lassen eine Einordnung in die bestehenden Daten über Erzvorkommen zu.

## 2 Einführung

### 2.1 Geographischer Überblick

Alle drei Erzvorkommen befinden sich in Niederösterreich.



Abbildung 1: Nördliches Niederösterreich, Ausschnitt aus ÖK, Maßstab 1 : 2 Mio.

([www.austrianmap.at](http://www.austrianmap.at)); Die Lagen der untersuchten Steinbrüche sind mit rotem Stern markiert, von Süden nach Norden: Kochholz, Lichtenau, Winkl.

Das Vorkommen nahe dem kleinen Dorf Kochholz liegt etwa auf halbem Weg zwischen Melk und Spitz, südöstlich der Donau, im Dunkelsteinerwald, ca. 5 km von Aggsbach-Dorf entfernt. Dieser wird im Westen und Norden von der Wachau begrenzt, im Südosten liegt St. Pölten, im Nordosten Krems. Die zwei anderen, in aktiv betriebenen Steinbrüchen liegenden Vorkommen, befinden sich nördlich der Donau im Waldviertel, Lichtenau mit dem südöstlich liegenden Steinbruch (Firma Malaschofsky) ca. 10 km westlich von Gföhl, Winkl mit dem südöstlich des Ortes liegenden Steinbruch (Heeresforstverwaltung Allentsteig) ca. 15 km westlich von Horn.

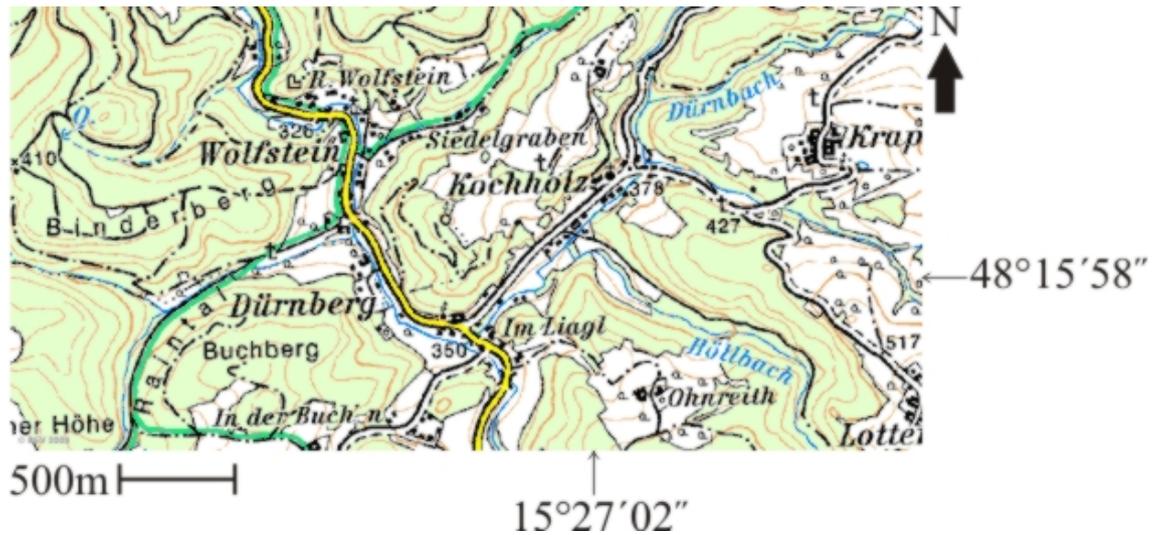


Abbildung 2: Umgebung von Kochholz im Dunkelsteinerwald (Ausschnitt aus ÖK 1 : 50000, [www.austrianmap.at](http://www.austrianmap.at)); der verwachsene Steinbruch liegt zwischen Kochholz und dem Ort Im Liagl, ca. 400 m südlich des Ortszentrums Kochholz, südlich des Höllbaches, nahe dessen Mündung, bei einer geographischen Länge von  $15^{\circ}27'02''$  und einer Breite von  $48^{\circ}15'58''$ .

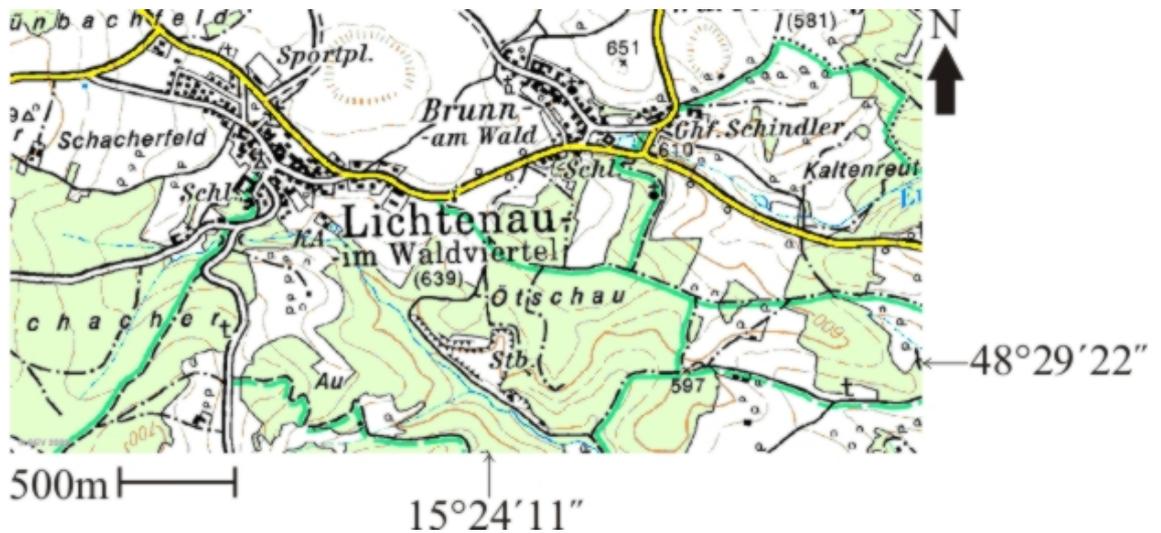


Abbildung 3: Umgebung von Lichtenau mit genauer Lage des Steinbruches südöstlich des Ortes (Ausschnitt aus ÖK 1 : 50000, [www.austrianmap.at](http://www.austrianmap.at)); der Steinbruch der Firma Malaschofsky liegt ca. 1300 m südöstlich des Ortszentrums bei einer geographischen Länge von  $15^{\circ}24'11''$  und einer Breite von  $48^{\circ}29'22''$ .

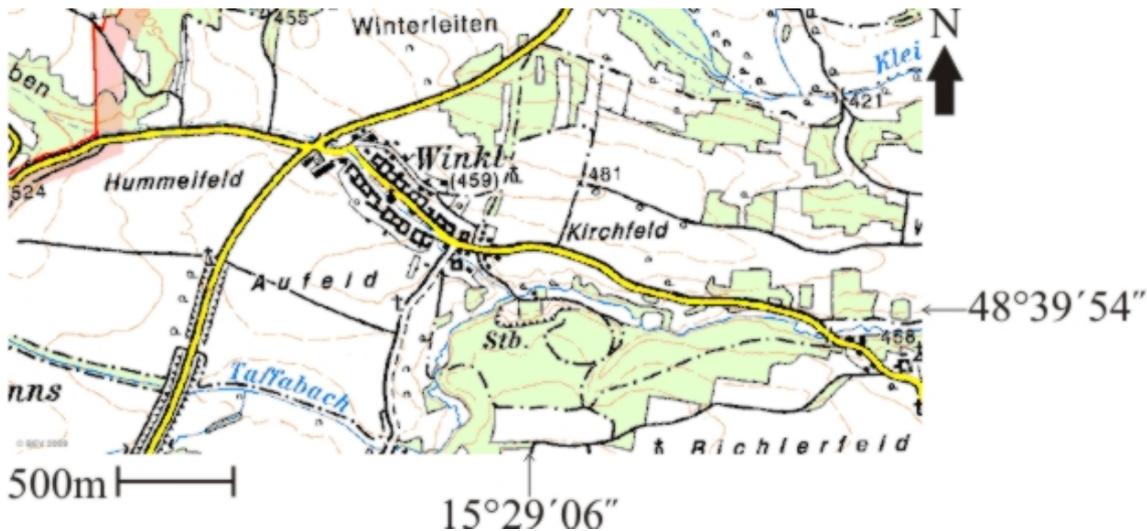


Abbildung 4: Umgebung von Winkl mit genauer Lage des Steinbruches südöstlich des Ortes (Ausschnitt aus ÖK 1 : 50000, [www.austrianmap.at](http://www.austrianmap.at)); der Steinbruch der Heeresforstverwaltung Allentsteig liegt ca. 800 m südöstlich des Ortszentrums bei einer geographischen Länge von  $15^{\circ}29'06''$  und einer Breite von  $48^{\circ}39'54''$ .

## 2.2 Geologischer Überblick

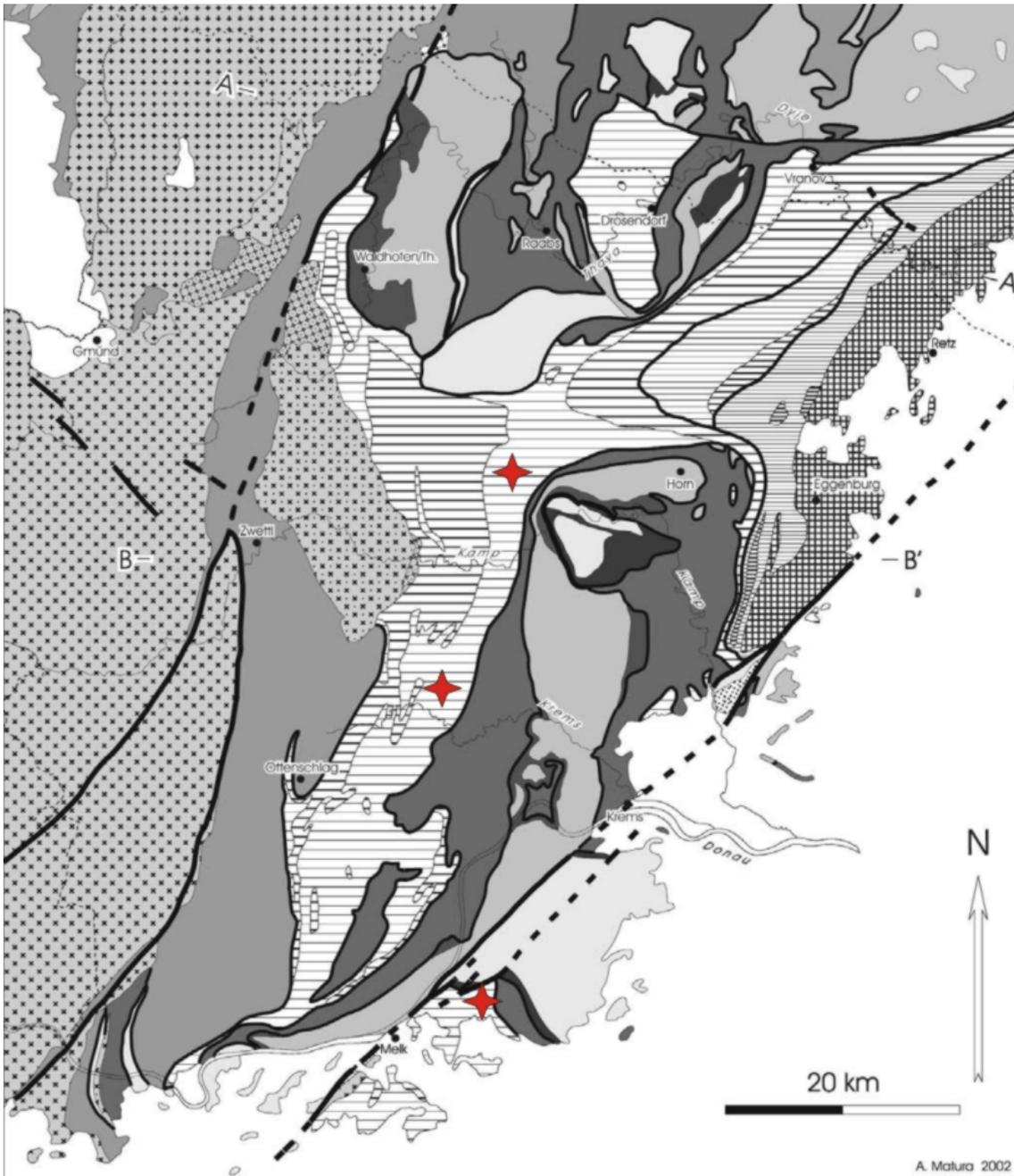
Die Böhmisches Masse, der alle drei Erzvorkommen angehören, erstreckt sich über das Grenzgebiet von Deutschland, Tschechien und Österreich, wobei das Waldviertel den Großteil des österreichischen Anteils ausmacht. Mehrheitlich aus Graniten und Gneisen aufgebaut, stellt es einen erodierten Gebirgsrumpf des Variszischen Gebirges dar, das im Unterkarbon (Druckmaximum vor etwa 370 Ma) durch eine Kontinent-Kontinent-Kollision entstand (PETRAKAKIS, 1997) und sich wahrscheinlich in Hochgebirgsdimensionen über Mitteleuropa erhob (z. B. MATURA, 2006). Bei dieser Kontinent-Kontinent-Kollision wurde ein großer Teil der Gesteine durch hohe Drucke und Temperaturen überprägt, ebenfalls die schon teilweise metamorph vorliegenden Gesteine (cadomische Metamorphose in Teilen des Moravikums; MATURA, 2006). Mit der Kontinent-Kontinent-Kollision im Zusammenhang stehen die mehrphasigen Granitintrusionen im Westen des Waldviertels und im Mühlviertel mit einem Alter von ca. 355 bis 300 Ma (Weinsberger-Granit, Rastenberger Granodiorit, Mauthausener- und Eisgarner-Granit; KLÖTZLI et al., 2000). Östlich dieser Intrusionen ist der geologische Bau des Waldviertels hauptsächlich durch eine flache asymmetrische Muldenstruktur bestimmt, die in den Profilen der Abb. 6 gut zur Geltung kommt (MATURA, 2003).

Östlich der Linie Krems-Retz schließt die Molassezone an, wobei die Böhmisches Masse noch weit unter diese nach Süden und Osten reicht (KRÖLL & WESSELY, 2001). Ebenfalls sehr markant sind zwei große, spätvariszische Scherzonen, die Vitiser- und die Diendorfer Störung, welche etwa SW-NE verlaufen und starke Bewegungshorizonte markieren, die nach den Granitintrusionen entstanden sind (EBNER, 1997).

SÜSS (1903) führte die Gliederung der südöstlichen Böhmisches Masse in einen höher metamorphen Teil, das Moldanubikum, und einen östlich davon gelegenen, weniger metamorphen Teil, das Moravikum, ein, wobei noch Untereinheiten unterschieden werden. Beide Einheiten schließen östlich an den Südböhmischen Pluton an. Das Moldanubikum ist nach SÜSS auf das Moravikum geschoben worden (moldanubische Überschiebung), was auch erklärt, warum heute höher metamorphe, ältere Gesteinsserien über weniger beanspruchten, jüngeren liegen (FUCHS, 1976). SÜSS nimmt die Hangendgrenze des Bíteš-Gneises als Überschiebungsfläche (moldanubische Überschiebung) an, andere Geologen sehen weiter westlich. Die Gesteine im Grenzbereich der beiden Einheiten sind durch eine sekundäre Verglimmerung gekennzeichnet (FUCHS, 1971). Die Gesteine des Moldanubikums fallen generell nach Osten ein, die des Moravikums nach Westen.

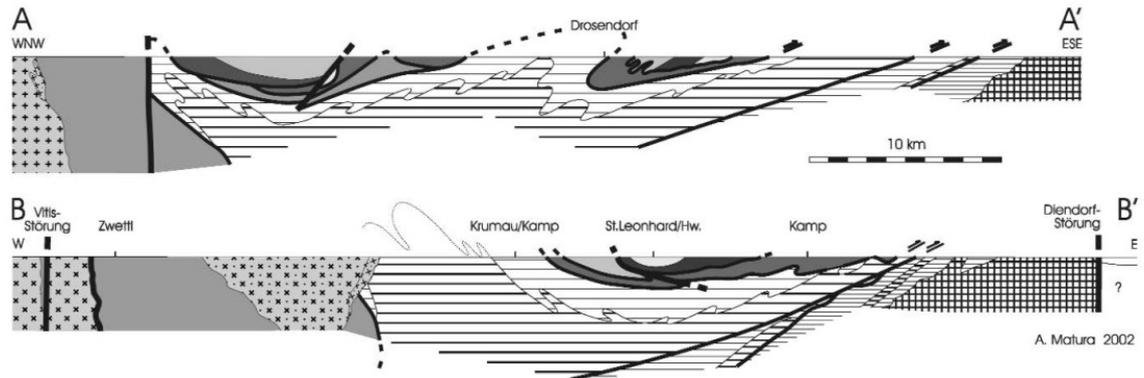
Dieses Modell wird im Großen und Ganzen auch heute noch akzeptiert. Differenzen gibt es vor allem über den Feinbau und die Zugehörigkeit von Gesteinsserien zu den verschiedenen Großeinheiten. Hier herrscht noch keine Einigkeit, und so werden hier verschiedene Meinungen vertreten (vgl. FUCHS, 2005 und MATURA, 2003).

Die folgende grobe Übersicht über den inneren Aufbau des Moravikums und des Moldanubikums orientiert sich im Wesentlichen an einem neueren Modell von MATURA (2003).



**Abbildung 5: Tektonische Übersicht über das Waldviertel, modifiziert nach MATURA (2003); Fundpunkte sind mit Stern verzeichnet (südlich: Kochholz, mittig: Lichtenau, nördlich: Winkl).**

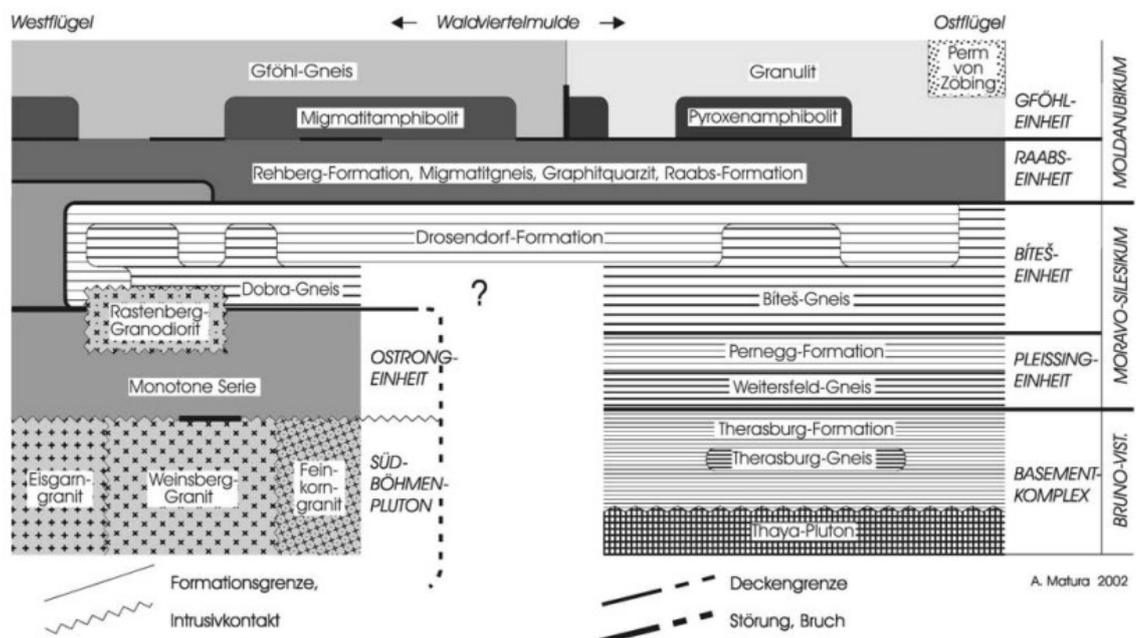
Matura unterteilt das Waldviertel-Kristallin grob in einen westlichen und östlichen Muldenflügel, welche teilweise im Hangenden durch gemeinsame Einheiten verbunden sind, was auch gut in den Profilen in Abb. 6 zum Ausdruck kommt.



**Abbildung 6: Geologische Schnitte durch das Waldviertel nach MATURA (2003); die Endpunkte der Schnitte sind in Abb. 5 eingetragen.**

Von Ost nach West gesehen, setzt sich das Moravikum aus Thaya-Pluton und Therasburg-Formation im Liegenden und der Pleißing- sowie der Biteš-Einheit inklusive Drosendorf-Formation („Bunte Serie“) im Hangenden zusammen, wo von Matura die Trennfuge zwischen Moravikum und Moldanubikum angesetzt wird.

Das Moldanubikum setzt sich aus der anschließenden Gföhl-Einheit, der tektonisch niedrigeren Raabs-Einheit und der Ostrong-Einheit im Liegenden zusammen, die im Westen an den Südböhmischen Pluton grenzt.



**Abbildung 7: Tektonisches Schema des Waldviertels und Legende zu Abb. 5 und 6 (nach MATURA, 2003).**

Im Hangenden repräsentiert die Gföhl-Einheit hochmetamorphe Gesteine im Muldenkern, nämlich den Gföhl-Gneis und einen stofflich verwandten Granulit (VELLMER, 1992), wobei der Granulit meist die östlichere und höhere Position einnimmt. Dem Granulit teilweise auflagernd befinden sich auch die jüngeren Sedimente des Perms von Zöbing. Der Gföhl-Gneis ist ein migmatischer Orthogneis granitischer Zusammensetzung. Das Gestein wurde bei 8-11 kb und 700-800 °C hochmetamorph überprägt (PETRAKAKIS, 1997). Der Granulit ist ein feinkörnig helles Gestein mit einem Alter von etwa 375-330 Ma (PETRAKAKIS, 1997). Die tektonische Grenze zur darunter liegenden Raabs-Einheit ist undeutlich.

Letztere ist im Raume von Raabs durch Amphibolite, verschiedene Gneise und auch durch Marmorvorkommen gekennzeichnet (Raabs-Formation). Die Rehberg-Formation mit ihren für das Waldviertel typisch zusammengesetzten Amphiboliten bildet die Basis der Raabs-Einheit und setzt sich aus Gabbro-Amphibolit, gebänderten Metatuffit, Marmor und Gneis in typischer Abfolge zusammen. Es wird ein Alter von etwa 430 Ma angenommen (FINGER & VON QUANDT, 1995). Weiters treten noch Glimmerschieferlagen im Paragneis auf, auch Quarzit und Kalksilikatgneis sind typisch. Letzterer, auch nach seiner Nutzung „Hinterhaus Marmor“ genannt, stellt die westliche Basis der Raabs-Einheit dar. Aplit- und Pegmatitgänge sind besonders im Raume Spitz entwickelt.

Die tektonisch tiefer liegende Ostrong-Einheit (Monotone Serie), die im Westen diskordant an den Südböhmischen Pluton grenzt und als Basis des Moldanubikums gilt, macht einen großen Teil des westlichen Muldenflügels aus und wird teilweise direkt von der Gföhl- und Raabs-Einheit überlagert (Raum Waidhofen/Thaya, im Norden von Raabs), großteils aber auch von der unter der Raabs-Einheit liegenden, zum Moravikum gerechneten, Biteš-Einheit. Die sogenannte Granulitlamelle (blastomylonitische Gneise), welche von FUCHS & SCHARBERT (1979) als tektonische Bewegungsbahn interpretiert wurde, markiert diese Grenze teilweise. Zwischen Ostrong-Einheit und Biteš-Einheit befindet sich mit einem Intrusivkontakt im Raume östlich von Zwettl der Rastenberger Granodiorit mit seinen typischen großen Kalifeldspäten. Aufgebaut wird die Ostrong-Einheit vor allem durch Paragneis ( $\pm$  Cordierit) und Migmatit, untergeordnet Orthogneis, Kalksilikatgneis und Eklogit-Amphibolit. Die Peak-Temperatur der Metamorphose wird mit ca. 700 °C bei etwa 4,5 kb angegeben

(LINNER, 1996), bei ZAYDAN & SCHARBERT (1983) mit etwa 650 °C und 3,5 kb. Die Biteš-Einheit, im Hangenden die Drosendorf-Formation („Bunte Serie“) beherbergend, im Liegenden aus Dobra-Gneis und Biteš-Gneis bestehend, bildet das Hangendste des Moravikums. Die Grenze zwischen Moldanubikum und Moravikum wird bei Matura im Hangenden der Drosendorf-Formation angenommen. Der Biteš-Gneis im östlichen Muldenflügel wird dem Dobra-Gneis im westlichen Muldenflügel aufgrund der Ähnlichkeiten der beiden Einheiten gleichgesetzt und mit ihm zusammengefaßt. Der Biteš-Gneis ist mit dem Nebengestein der Drosendorf-Formation verfaltet. Biteš- und Dobra-Gneis bilden die Basis der Biteš-Einheit. Sie macht sowohl einen Teil des östlichen Muldenflügels aus, wo sie auf der tektonisch tieferen Pleissing-Einheit, der Therasburg-Formation und dem tiefsten Teil des Ostflügels, dem Thaya Pluton, liegt, als auch einen Teil im westlichen Muldenflügel, wo sie zwar großteils auf Rastenberger Granodiorit und Ostrong-Einheit liegt, von letzterer aber in großem Bogen nach Norden hin umrahmt wird, wobei letztlich die Ostrong-Einheit im Norden bei Waidhofen an der Thaya und nördlich von Raabs direkt an die über der Biteš-Einheit liegenden Schichten des Gföhl-Gneises und der Raabs-Einheit grenzt. Der Biteš-Gneis im östlichen Muldenflügel und der Dobra-Gneis im westlichen sind beide Orthogneise mit granitischer bis granodioritischer Zusammensetzung. Der Biteš-Gneis zieht sich von Mähren bis zum Manhartsberg im Süden und weist im Hangenden Einschaltungen von Amphibolit auf. Altersdaten sind ungewiss und reichen von 800 bis 500 Ma. HÖCK et al. (1990) geben für den Biteš-Gneis Metamorphosebedingungen bis in einen Bereich von etwa 600 °C und 6-8 kb an. Der Dobra-Gneis mit Einschaltungen von Biotitschiefer und Amphibolit reicht von Waidhofen an der Thaya im Norden bis Artstetten im Süden. Er stellt das älteste Gestein Österreichs dar. Von GEBAUER & FRIEDL (1993) wurde ein Bildungsalter von etwa 1380 Ma angegeben.

Die Name „Bunte Serie“ bezeichnet charakteristische Gesteinsfolgen der Drosendorf-Formation im Raume von Drosendorf und von Messern bis Persenbeug im Süden und bezieht sich auf die Mannigfaltigkeit dieser Gesteine. Gneise, Marmore, Amphibolite, Kalksilikatgesteine, Graphitschiefer, Graphitgneise und Quarzite sind vertreten. Die „Bunte Serie“ leitet sich nach FUCHS & MATURA (1980) von einer epikontinentalen Sedimentfolge mit Einschaltungen basischer Vulkanite ab. Teilweise dürften neben den basischen Vulkaniten aber auch Gabbros Protolithe darstellen (HÖCK, 1999). Letztere

beide werden heute durch Amphibolite repräsentiert. Die in dieser Einheit häufig auftretenden Marmore, welche meist als schmale Bänder mit großer Längserstreckung vorkommen, beherbergen die neu entdeckten Sphalerit-Vorkommen und dürften laut FRANK et al. (1990), nach Strontiumisotopen-Untersuchungen zu schließen, ein oberproterozoisches Alter aufweisen. Es wurden aber auch Fossilien gefunden, die dem Silur zuzurechnen sind (PACLTOVA, 1981). GEBAUER & FRIEDL (1993) geben ein altpaläozoisches Alter an. HÖGELSBERGER (1987) gibt für die erste zweifelsfrei nachweisbare Metamorphose (amphibolitfazielle Hauptmetamorphose) der Marmore eine Temperatur von 700 °C und einen Druck von 7 kb an. Die Daten von PETRAKAKIS (1986a, b), 720-760 °C und Drucke von 7-9 kb für verschiedene Gneise der „Bunten Serie“, sprechen ebenfalls für diese Bedingungen. Es folgte eine isothermale Dekompression bei 5-6 kb und eine isobare Abkühlung bei 600-450 °C (PETRAKAKIS & JAWECKI, 1995). Die identen Metamorphosebedingungen in der „Bunten Serie“ und der Gföhl-Einheit lassen PETRAKAKIS (1986b) am Sinn einer Trennung von diesen Einheiten zweifeln. Ein späteres Metamorphoseereignis (grünschieferfaziell) fand nach HÖDL (1985) bei Temperaturen von bis zu 630°C statt, KUSCHNIG (1986) gibt 650-800 °C an (alles an Amphiboliten). Es steht direkt mit der moldanubischen Überschiebung im Zusammenhang (HÖGELSBERGER, 1987). Letzterer gibt für das spätere Ereignis 4 kb und 500 °C an (Marmore). Für die beiden Metamorphosen (Hauptmetamorphose und späteres Ereignis, möglicherweise retrograd) wird ein variszisches Alter angenommen (PETRAKAKIS, 1986a, b). Eine vorvariszische Metamorphose ist durch die Hauptmetamorphose verwischt, wird aber für plausibel gehalten (PETRAKAKIS & RICHTER, 1991).

Die Pleißing-Einheit, die die tektonisch nächsttiefere Einheit im Ostflügel darstellt, setzt sich im Hangenden aus Pernegg-Formation, im Liegenden aus Weitersfelder-Stengelgneis zusammen. Letzterer ist von granitischer Zusammensetzung. Die Pernegg-Formation besteht aus Paragneis, Glimmerschiefern und Karbonatgesteinen mit unterschiedlichen Anteilen von Silikaten.

Der Thaya-Pluton im Liegenden besteht hauptsächlich aus granitischen Gesteinen, es können aber verschiedene Typen mit granodioritischer, quarzmonzonitischer und tonalitischer Zusammensetzung, die sich auch durch ihr Gefüge bzw. das Alter abgrenzen, unterschieden werden. SCHARBERT & BATIK (1980) geben ein Alter von

etwa 550 Ma für den Thaya-Pluton an, FRITZ et al. (1996) ein Alter von 620 Ma. Aplit- und Pegmatit-Gänge sowie Lamprophyr und Granodiorit sind selten.

Ein wesentlicher Unterschied zu anderen Gliederungen besteht darin, dass Matura den Gföhl- und den Biteš-Gneis gleichsetzt, weil er eine direkte Verbindung der beiden Einheiten in der Tiefe annimmt. Darüber befindet sich die Drosendorf-Formation („Bunte Serie“), die mit dem Biteš-Gneis verfaltet ist (Biteš-Einheit; MATURA, 2006). An ihrer Hangendgrenzfläche setzt Matura die Grenzfläche zwischen Moldanubikum und Moravikum an, nicht wie gewohnt gleich im Hangenden des Biteš-Gneises. Die Drosendorf-Formation („Bunte Serie“) wird somit noch zum Moravikum gezählt.

### **2.3 Beschreibung der Erzvorkommen**

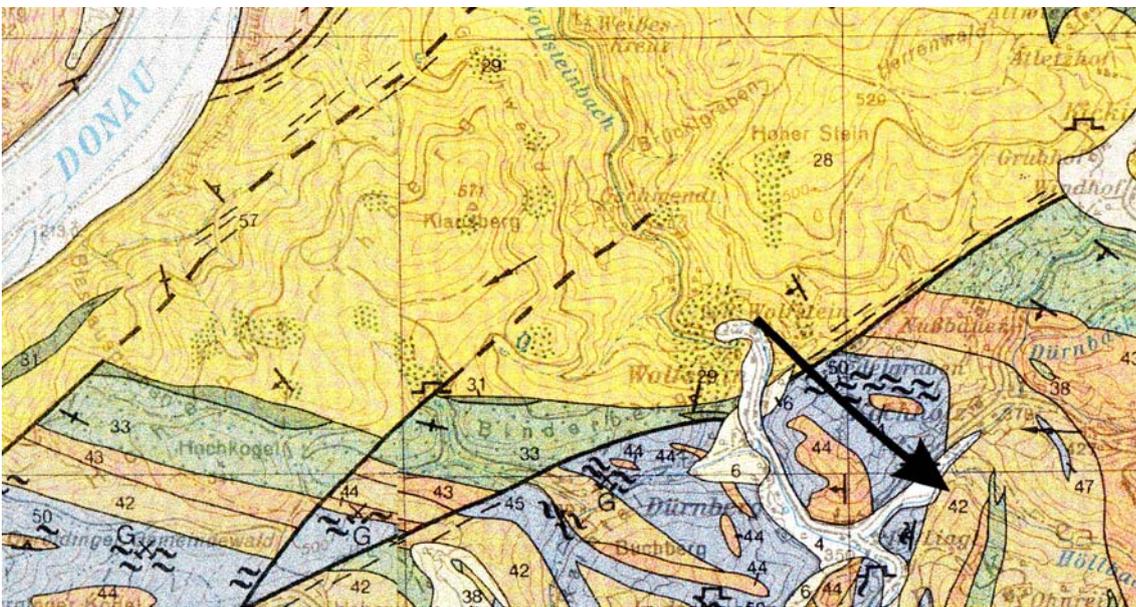
Die drei Erzvorkommen liegen allesamt in Marmoren der „Bunten Serie“ (Drosendorf-Formation), die sich nördlich der Donau noch mächtiger fortsetzt als im Süden und immer wieder große Marmorzüge enthält. Die Marmore sind in unterschiedlichem Maße mit Silikaten und Graphit verunreinigt. Die Anteile von Calcit und Dolomit im Marmor variieren ebenfalls von Ort zu Ort stark, in Winkl treten sogar innerhalb des Steinbruches drei verschiedene Arten von Marmor auf. FRANK et al. (1990) konnte in Marmoren der „Bunten Serie“ Sr-Isotopenverhältnisse nachweisen, wonach ein oberproterozoisches Alter wahrscheinlich ist. PACLTOVA (1981) konnte in Graphiten der „Bunten Serie“ Pflanzenreste nachweisen, die für ein silurisches Alter sprechen. Die Marmore wurden bei einer Temperatur von 700 °C und 7 kb amphibolitfaziell überprägt (HÖGELSBERGER, 1987 & 1989).

#### **2.3.1 Fundpunkt Kochholz**

Die Vererzung wurde in einem kleinen verwachsenen Steinbruch nahe dem kleinen Ort Kochholz im Dunkelsteinerwald gefunden. Der Steinbruch diente früher als Rohstofflieferant für umliegende Kalkbrennereien, die Marmore und Silikatmarmore dieses Gebietes wurden auch als Baustoff und Zierstein (Häuslinger Marmor) verwendet (KNOBLOCH, 2004b).

Auf der geologischen Karte Österreichs 1 : 50000, Blatt 37, Mautern (MATURA et al., 1983), ist der Steinbruch nicht vermerkt. Er befindet sich dort in einem an der Grenze

zum Marmor als Paragneis (42), mit Einschaltungen von Quarzit, Glimmerschiefer, Marmor und Amphibolit, ausgedehntem Gebiet (KURZ & GÖTZINGER, 2005). Leukogratit Migmatitgneis mit Marmoreinschlüssen (44) ist rotbraun gekennzeichnet, Marmor mit zahlreichen Einschaltungen von leukogratem Migmatitgneis (45) ist blau ausgedehnt. Die Wellenlinie in blau ausgewiesenen Gebieten bezeichnet graphitführenden Marmor. Im Steinbruch selbst sind nur graphitführender Silikatmarmor, Amphibolit und ein als senkrechter, diskordanter und beide letzteren Gesteine durchschlagender Gang entwickelter Syenit, aufgeschlossen.



**Abbildung 8:** Ausschnitt aus der geologischen Karte Österreichs 1 : 50000, Blatt 37, Mautern (MATURA et al., 1983) mit Angabe der Lage des verwachsenen Steinbruches.

Dunkelbrauner Sphalerit findet sich in Sturzblöcken und auch anstehend, in der ca. 5 x 10 m großen Steinbruchwand. Das Trägergestein des Sphalerits ist Silikatmarmor, der im Hangenden von Amphibolit überlagert wird. Das Erz durchzieht lagenweise konkordant den gesamten schichtig anstehenden Silikatmarmor, wobei einzelne Erzlagen von Millimeterdicke bis annähernd 2 cm Dicke aufweisen können.



**Abbildung 9: Überblick über den verwachsenen Steinbruch Kochholz (Probennahme). Foto: GÖTZINGER, M., Winter 2004/05.**

Die Schichten streichen von NNW nach SSO und fallen mittelsteil nach WSW ein. In einem Intervall von einem Meter finden sich etwa 20 Sphalerit-Schichten. Möglicherweise setzt sich die Vererzung im durch Gesteinsschutt bedeckten unteren Steinbruchteil weiter fort. In den oberen Randbereichen des Steinbruches, in der Nähe des Kontaktes zum Amphibolit, wurden aber auch Erzlinsen mit einem Durchmesser von etwa 3 cm entdeckt. Ein etwa 10 cm dicker Gang hellen, syenitischen, grobkristallinen Gesteins (pyroxenreich, jedoch nur Spuren von Feldspat und keinerlei Foide) durchschlägt senkrecht im rechten Steinbruchteil die Schichten des Silikatmarmors. Weitere Belegstücke von Sphaleriterz fanden sich im Wald auf dem Hügel über dem Steinbruch und in einer Wegböschung, in letzterer ebenfalls wieder anstehend. Hier weiter im Süden dreht die Streichrichtung etwas auf SSW. Die Fundpunkte im Anstehenden liegen ca. 200 m auseinander, alle Fundpunkte, fünf an der Zahl (auch lose Blöcke), erstrecken sich über eine Wegstrecke von ca. 300 m (KNOBLOCH pers. Mitt., 2004). Die Begehung fand im Winter 2004/05 statt.

### 2.3.2 Fundpunkt Lichtenau

Die Vererzung wurde im großen Marmorsteinbruch der Firma Malaschofsky südöstlich von Lichtenau entdeckt und liegt in einem großen Marmorzug, der sich über Zehnerkilometer verfolgen lässt (LÖFFLER, KNOBLOCH pers. Mitt., 2004.; KURZ & GÖTZINGER, 2005). Der Steinbruch wird zur Gewinnung von Straßenschotter und Marmorblöcken genutzt.

Er liegt auf der geologischen Karte Österreichs 1 : 50000, Blatt 37, Mautern (MATURA et al., 1983) in einem langen Marmorzug (46; Marmor, Bändermarmor, Silikatmarmor), der im Paragneis (42), mit Einschaltungen von Quarzit, Glimmerschiefer, Marmor und Amphibolit, liegt.

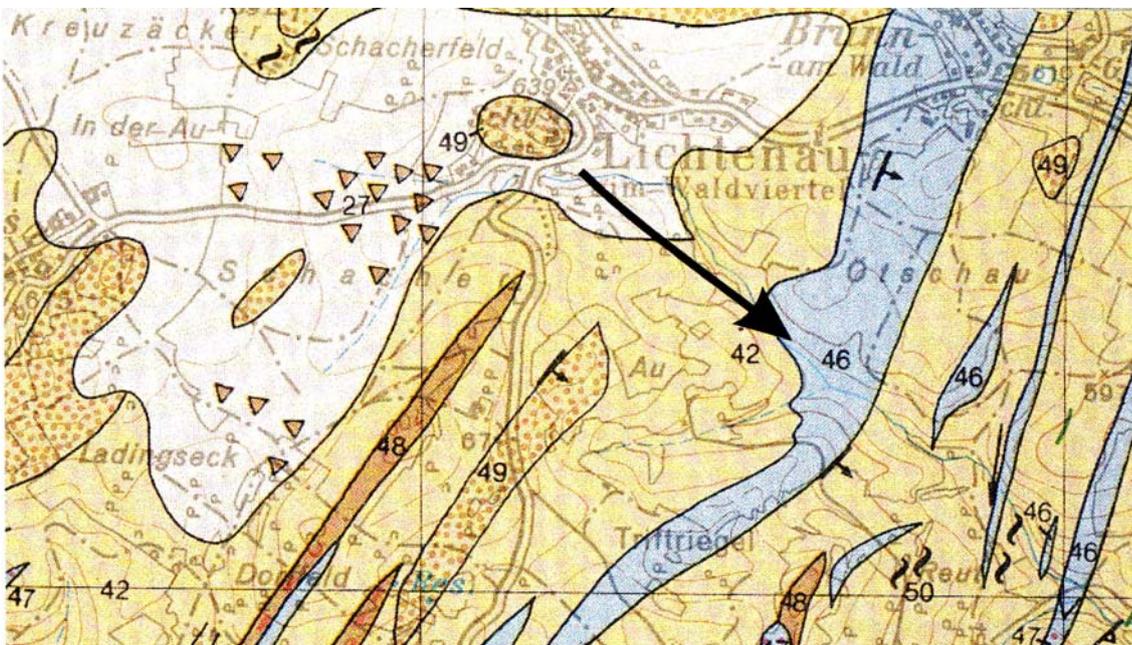


Abbildung 10: Ausschnitt aus der geologischen Karte Österreichs 1 : 50000, Blatt 37, Mautern (MATURA et al., 1983) mit Angabe der Lage des Marmorsteinbruchs.

Der anstehende Marmor ist grobkristallin (Kristallgrößen ca. 3 mm) und oft stark mit grauem Tremolit durchsetzt, der durch Graphit grau gefärbt ist. Es konnte aber auch rein weißer Marmor (unterer Steinbruchteil) und eine weiß-grau-gebänderte Variante nachgewiesen werden. Die Schichten streichen meist SSW-NNO und fallen flach bis mittelsteil nach OSO ein. Das Gestein ist teilweise stark verfaltet.



**Abbildung 11: Überblick über den aktiven Steinbruch Lichtenau. Die Vererzung befindet sich im linken Steinbruchteil. Foto: KURZ, B., Winter 2004/05.**

Eine massive Erzlage aus Pyrit und Sphalerit mit einer Dicke von ca. 20 cm setzt sich von der mittleren Etage nach unten hin fort. Es kommen aber auch weitere dünne, streng konkordante und somit mit dem Marmor mitverfaltete Erzlagen aus mehrheitlich Sphalerit bzw. Pyrit (Galenit ist sehr selten) vor sowie massive Erzlinsen im oberen Steinbruchteil (über 0,5 m Durchmesser; KNOBLOCH, LÖFFLER pers. Mitt., 2004), die vom Autor nicht angetroffen werden konnten. Selten wurden mehrere dünne (wenige cm) Erzlagen innerhalb eines Meters anstehenden Marmors beobachtet. Eine mit dem Nebengestein stark verfaltete, maximal armdicke Erzlage aus mehrheitlich Pyrit und untergeordnet Sphalerit konnte über etwa 15 m ununterbrochen verfolgt werden, parallel dazu einige dünne Erzlagen im Abstand von ca. einem Meter. Weitere Erzbestandteile sind Galenit und Chalkopyrit, jedoch nur untergeordnet (KURZ & GÖTZINGER, 2005). Silikatminerale sind hier zwar auch vertreten, außer Tremolit jedoch nicht häufig. Sphalerit ist dunkelbraun bis schwarz. Galenit ist hier selten vorhanden, aber es ist eine klare Sphalerit-Übermacht in diesem Verhältnis zu erkennen. Die Größe der Sphaleritkristalle erreicht selten mehrere mm, ebenso verhält es sich bei

den Galenitkristallen. Der Durchschnitt liegt ca. bei 1 mm. Pyrit ist allgegenwärtig, und kommt auch als kleine idiomorphe Einzelkristalle (meist Hexaeder) im sonst unveretzten Marmor vor. Er macht die Hauptmasse des Erzes aus. Die Erzminerale sind innig miteinander verwachsen. Pyrit wurde in teils großen Würfeln (etwa 1,5 cm) in Klüften gefunden. Eine Reihe von Sekundärmineralien kommt im Erz und im Randbereich des Erzes sowie in kleinen Klüften im Marmor vor. Der obere Steinbruchteil ist stark verwittert, wobei sich viel Limonit bildete („Eisener Hut“). Der Marmor stinkt beim Anschlagen stellenweise massiv nach H<sub>2</sub>S, das möglicherweise als Metallfalle fungiert haben könnte.

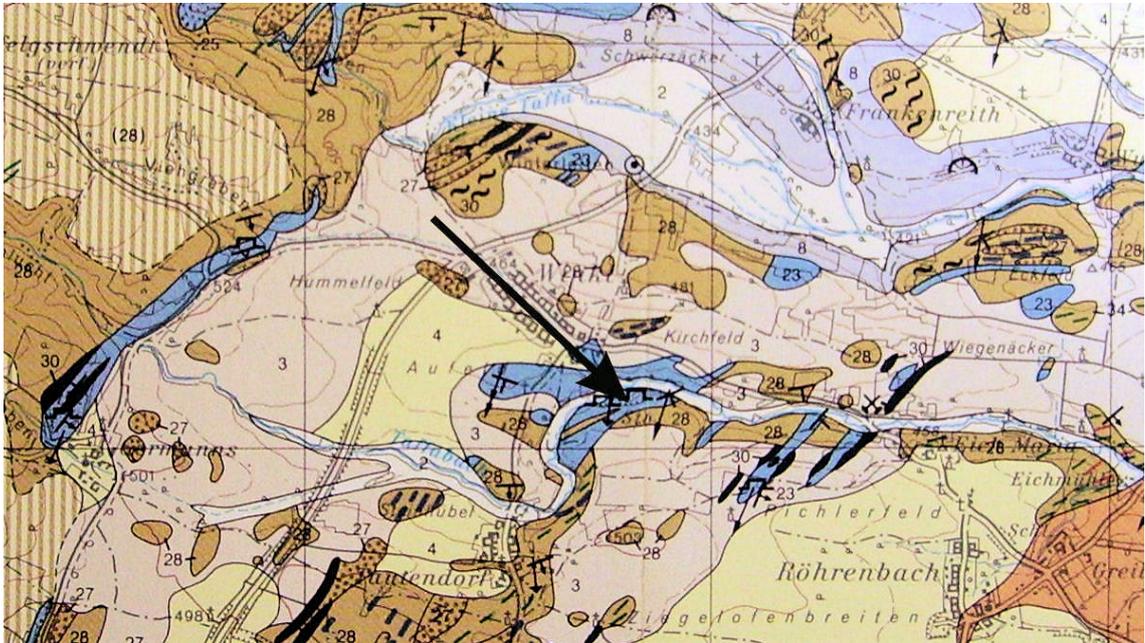
Pyrrhotin fand sich als ein durch Steinbrucharbeiten verfrachteter Block aus dem oberen Steinbruchbereich (KNOBLOCH, LÖFFLER pers. Mitt., 2004). Der massive Pyrrhotinblock (Volumen etwa 0,2 Kubikmeter) weist große Einschlüsse von Karbonat (v. a. Dolomit; PXRD) und Silikaten auf und ist teilweise sehr porig und zu Limonit verwittert. Es gibt aber auch viele frische, massive Erzbereiche. Mit dem mit einem energiedispersivem System (EDS) gekoppeltem Rasterelektronenmikroskop (REM) konnten so zahlreiche weitere Mikromineralien und Einschlüsse festgestellt werden, auf welche unter Punkt 4.3.2.2 näher eingegangen wird. Die Begehung fand im Winter 2004/05 statt.

Für die Metamorphosebedingungen und das Alter des Gesteins können hier ähnliche Werte angenommen werden wie in Kochholz, da auch dieser Marmorzug der „Bunten Serie“ angehört, in der die Metamorphosebedingungen überall in etwa gleich waren (HÖGELSBERGER, 1987).

### **2.3.3 Fundpunkt Winkl**

Diese Vererzung wurde ebenfalls in einem Marmorsteinbruch gefunden (PRAYER, KÖRNER, ERTL pers. Mitt., 2005), der vor allem der Erzeugung von Straßenschotter aber auch der Herstellung von Baumaterial sowie Dekor- und Werksteinen dient. Der Steinbruch der Heeresforstverwaltung Allentsteig liegt neben dem kleinen Ort Winkl, zwischen Horn und Neupölla. Er teilt sich in einen West- und einen Ostteil, wobei die mit Sphalerit und Galenit vererzten Proben aus einem Marmorabschnitt im Westteil stammen. Im Ostteil fallen makroskopisch nur kleine, dispers verteilte Pyritkristalle auf. Der Steinbruch liegt auf der geologischen Karte Österreichs, Blatt Gföhl (Nr. 20) 1 : 50000 im Paragneis (28) mit Einschaltungen von Quarzit, Glimmerschiefer, Marmor

(23) und Amphibolit, wobei im Steinbruch weißer und grau-weiß-gebänderter Marmor, grauer silikatreicherer Marmor, Biotitgneis und stark verwitterte dunkle erdige und limonitisierte Bereiche aufgeschlossen sind. Darauf liegt teilweise Kristallinschutt (3).



**Abbildung 12: Ausschnitt aus der geologischen Karte Österreichs 1 : 50000, Blatt 20, Gföhl (FUCHS et al., 1984) mit Angabe der Lage des Marmorsteinbruchs.**

Hier können drei verschiedene Typen von Marmor angetroffen werden. Zum Einen der sehr reine, weiße und mit Sphalerit und Galenit vererzte Marmor, der nur wenig Verunreinigungen und Silikateinschlüsse aufweist, zum Anderen ein im cm-Bereich gebänderter Marmor mit grauen und weißen Lagen, der aber ebenfalls nur wenige Silikate führt und schließlich ein stark mit Talk durchsetzter Marmor aus dem östlichen Steinbruchteil, der eine feinkörnige, Variante repräsentiert, die teilweise durch feinstverteilten Graphit sehr dunkel gefärbt ist und nur kleine dispers verteilte Pyrite erkennen lässt. Silikatlagen wie in Kochholz sind im Steinbruch nirgends entwickelt, ebenso keine durchgehend konkordanten Erzlagen wie in Kochholz und Lichtenau. Die Gesteinsschichten fallen flach bis mittelsteil nach SSW (Westteil) und nach SSO (Ostteil) ein. Der hier anstehende Marmor ist grob- bis feinkristallin mit maximalen Kristallgrößen von etwa 3 mm, im Ostteil ist der Marmor fein- mittelkörnig. Beim weiß-grau-gebänderten Marmor wechseln die Lagen im Rhythmus von wenigen mm bis

Dezimetern. Diese Bänderung ist auf die Verunreinigung der Karbonate mit hauptsächlich Graphit, der die meisten Gesteine im gesamten Steinbruch dunkler färbt, sowie wenigen Silikaten und verschiedenen Anteilen an Calcit und Dolomit in den Lagen, zurückzuführen (HÖGELSBERGER, 1987). Es treten außerdem Biotitgneis und extrem stark verwitterte, erdige, dunkle Schichten sowie große limonisierte Bereiche in oftmaliger Wechsellagerung und mit starker tektonischer Feinfältelung auf. Die Mächtigkeit der Gesteinschichten liegt dabei im Bereich von einem bis über zehn Meter.

Das Erz konnte anstehend nicht nachgewiesen werden, da die Funde erst kurz nach einer Großsprengung in diesem Bereich (Westteil) getätigt wurden und beinahe die ganze dortige Steinbruchwand mit Schutt bedeckt war. Die Herkunft des vererzten Gesteins aus diesem Abschnitt ist jedoch sicher.



**Abbildung 13: Überblick über den Westteil des aktiven Steinbruches Winkl (vor der Sprengung). Die Vererzung befand sich in etwa in der Mitte des Anstehenden. Foto: PRAYER, A., 2005.**

Teilweise kubikmetergroße Marmorblöcke sind an manchen Stellen massiv mit flachen Linsen und Erznestern aus Sphalerit und Galenit vererzt. Die Erze kommen aber auch getrennt voneinander in flachen Linsen vor. Beim Anschlagen der Marmore, fällt ein extrem starker H<sub>2</sub>S Geruch auf. Feine Tropfen dürften hier im Calcit eingeschlossen sein und beim Anschlagen frei werden (GÖTZINGER, 2008). Diese hohe H<sub>2</sub>S Konzentration könnte möglicherweise als „Metallfalle“ gewirkt haben, wodurch die Metalle gefällt wurden. Silikatminerale (z. B. Pyroxen) treten im mit Sphalerit und Galenit vererzten Westteil nur sehr selten und einzeln auf. Kristalle von Sphalerit erreichen Größen über 5 mm, Galenitkristalle etwas weniger. 1 mm große Kristalle sind der Durchschnitt, wobei oft innige Verwachsung mit Sphalerit vorliegt. Die Sphaleritkristalle sind hier gelblich-braun und bis zu einer gewissen Dicke (unter 1 mm) transparent. Das Zink- zu Blei-Verhältnis liegt hier ca. bei 1 : 1. Pyrit kommt ebenfalls vor, jedoch nur untergeordnet. Sekundärminerale treten kaum auf. Die Begehung fand im Herbst 2007 statt.

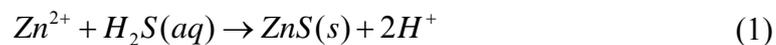
## **2.4 Die Entstehung von Lagerstätten (Metallogenese)**

Zuerst einmal sollte der Begriff Lagerstätte abgegrenzt werden, da er oft sehr weit gefasst wird und Verschiedenes darunter verstanden wird.

POHL (2005) definiert den Lagerstättenbegriff folgendermaßen: „Lagerstätten nennt man jene natürlichen Anhäufungen nutzbarer Minerale und Gesteine, die nach Größe und Inhalt für eine wirtschaftliche Gewinnung in Betracht kommen. Mineral- und Gesteinskörper, die zu klein sind, um jemals abbauwürdig zu sein, nennt man Vorkommen.“ Dazu sei noch erwähnt, dass diese Grenze zwischen Lagerstätte und Vorkommen eben stark von der Wirtschaftslage (Nachfrage) abhängt, also variabel ist, wie das auch Pohl im ersten Satz des Zitates („...wirtschaftliche Gewinnung...“) zum Ausdruck bringt. Zurecht bezeichnet Pohl kleinste Mengen von Rohstoffen als Vorkommen, die es sich vom jetzigen Standpunkt aus gesehen, nicht lohnen wird, jemals abzubauen, aber auch Anreicherungen, die größer sind und bei denen es sich an einem Tag noch nicht lohnt, sie abzubauen, am nächsten aber vielleicht schon, fallen unter diesen Begriff. Aus ihnen werden in einem solchen Fall also Lagerstätten.

Eine Lagerstätte entsteht durch Anreicherung eines oder mehrerer Elemente an einem bestimmten Ort bzw. durch stärkeres Auftreten von bestimmten Gesteinen, die sonst in

deutlich geringeren Konzentrationen vorkommen. Hier spielen also Anreicherungsprozesse eine wesentliche Rolle. Das können z. B. Magmatismus, Verwitterung, Sedimentation, Diagenese, Metamorphose u. v. a. mehr sowie deren Kombinationen sein. Dabei erreichen bestimmte Elemente Anreicherungsfaktoren von etwa  $10^9$  (z. B. Gold) gegenüber ihren durchschnittlichen Konzentrationen in der Erdkruste (Gold: 0,0025 ppm; POHL, 2005). Das Auftreten von bestimmten Elementen in Gesteinen ist stark von ihrem chemischen Charakter geprägt. Blei und Zink sind beide chalko- wie siderophil. Blei ist stärker in sauren Gesteinen vertreten, z. B. in Graniten (durchschnittlich 20 ppm), und da besonders im Kalifeldspat, wo das Blei große ein- und 2-wertige Ionen ersetzt, in basischen Gesteinen wie MOR-Basalten (2 ppm) und Gabbros (5 ppm) sind die durchschnittlichen Konzentrationen deutlich geringer. Zink ersetzt durch die 2-Wertigkeit seiner Oxidationszahl und der ähnlichen Größe des Ions vor allem Eisen und Mangan. Da diese Elemente in Basalten reichlich vorhanden sind, liegt auch der durchschnittliche Zinkgehalt von Basalt höher als der von sauren Gesteinen (30 - 60 ppm), nämlich bei 130 ppm. Zink ist ein lithophiles Element und kommt in geringen Konzentrationen (Spuren) in vielen Silikaten vor. Die Sulfidfällung erfolgt z. B. durch Vermengung mit  $H_2S$  (POHL, 2005):



## 2.5 Allgemeine Gliederung der verschiedenen Typen von Pb-Zn-Lagerstätten

Die Gliederung kann nach verschiedenen Gesichtspunkten und deren Verknüpfungen erfolgen. Geologische, petrologische, mineralogische, geochronologische und geochemische Aspekte spielen hier mit. Tektonische Stellung, Trägergestein, Mineral- und Elementparagenesen, Genese, Form der Erzkörper, Alter der Vererzung und Isotopen (z. B. Blei, Schwefel) sind einige wichtige Anhaltspunkte für eine umfassende Charakterisierung einer Lagerstätte bzw. eines Vorkommens.

Eine grobe Gliederung nach den Bildungsprozessen (Genese) bzw. dem Bildungsort (in enger Anlehnung an OKRUSCH & MATTHES, 2005; CERNY 1989; POHL, 2005) lässt folgende Typen unterscheiden:

- An submarin-vulkanische Tätigkeit gebundene Lagerstätten:
  1. Volcanic hosted massive sulfide deposits (VHMS)-Lagerstätten (an Vulkanite gebunden):
    - a) Zypern-Typ (an mafische Gesteine, Ophiolite gebunden)
    - b) Besshi-Typ (an mafische Gesteine, Grauwacken, tholeiitische Basalte und felsische Vulkanite gebunden; Begleitgesteine: Tuffe, Turbidite)
    - c) Kuroko-Typ (an kalkalkalische Basalte, Andesite und Rhyolithe gebunden)
  2. eigentliche sedimentär exhalative Lagerstätten („SEDEX“-Lagerstätten; sedimentgebunden) mit proximalem oder distalem Vulkanismus incl. Schwarzschiefer (syngenetische Entstehung)
- Karbonatgebundene (Dolomite, Kalke, Marmore) Lagerstätten (schichtgebunden, niedrig temperiert, hydrothermal, Fehlen magmatischer Prozesse):
  1. Mississippi Valley Type (MVT; epigenetisch)
  2. Alpiner Typ (APT; vorwiegend syngenetisch)
  3. Irischer Typ (IRT; syn- bis epigenetisch)
  4. Peridiapirische Pb-Zn-Lagerstätten (PDT; salzdiapirgebundene Erze, epigenetisch)
- Hydrothermale Ganglagerstätten in diverser geologischer Umgebung (silikatisch bis karbonatisch)/Verdrängungslagerstätten (epigenetisch)
- Metamorphogene Lagerstätten (Skarnlagerstätten, Regionalmetamorphose)
- Verwitterungslagerstätten (z. B. nicht-sulfidische Zn-Lagerstätten)

Es existieren natürlich Übergänge zwischen den verschiedenen Typen von Lagerstätten, dennoch scheint eine solche Gliederung sinnvoll, um Gemeinsamkeiten und Unterschiede herausstreichen und Vergleiche anstellen zu können.

Es gibt einige weitere wichtige Merkmale, die ebenfalls eine Gliederung oder Untergliederung zulassen. Dazu gehören Merkmale wie Allochtonie und Autochtonie, Konkordanz und Diskordanz, Schichtgebundenheit, Temperaturbereich beim Absatz, Chemie der Lösungen, Diagenese, Metamorphosegrad, u. v. a. mehr.

Abgebaut werden Pb- und Zn-Erze ab einem Metallgehalt von ca. 3 %, was jedoch auch von anderen Rahmenbedingungen abhängig ist (Metallpreise, Aufbereitungskosten, etc.; POHL, 2005). Ein großer Anteil der Pb- und Zn-Produktion kommt aus karbonatgebundenen Lagerstätten. Wichtige Abbauggebiete und Vorkommen in Europa sind die Gebiete in Irland, Polen (Schlesien), Alpen, Deutschland, Sardinien und ehemaliges Jugoslawien, die auch teilweise namensgebend für die oben beschriebene Einteilung von Pb-Zn-Lagerstätten waren und sind.



Abbildung 14: Übersichtskarte der karbonatgebundenen Pb-Zn-Lagerstätten in Europa (aus CERNY 1989).

## 2.6 Pb-Zn-Lagerstätten in Österreich

Blei- und Zinkerze werden generell schon seit tausenden von Jahren abgebaut und genutzt. Galmei (Calamin), ein Gemisch aus hauptsächlich Smithsonit und Hemimorphit, wurde auch schon in Palästina (1400 - 1000 v. Chr.) zur Herstellung von Messing verwendet. Bleierze wurden schon in der Bronzezeit verhüttet, die Babylonier hatten Bleivasen in Verwendung ([www.mineralienatlas.de](http://www.mineralienatlas.de), 2009a, b).

Blei- und Zinkerze wurden und werden auch im Hinblick auf andere in ihnen enthaltene Wertmetalle hin abgebaut (Ag, Ge, Ga, In, Tl, Cd).

Schon vor den Römern und durch die Römer wurde auf später österreichischem Boden nach diesen Erzen geschürft. Die Bleireiter von Frög (östliche Gruppe der Hallstattkultur) in Kärnten wurden möglicherweise mit Bleierz aus der näheren Umgebung gefertigt (FUCHS, 1988). Im Mittelalter wurde der Bergbau in Europa generell stark forciert (Bedarf an Münzsilber, neue Techniken) und es entstanden viele kleine Bergbaue, v. a. in den Alpen und v. a. auf das oft in Galenit und Fahlerz enthaltene Silber. Das Metall Zink konnte jedoch erst im 18. Jhdt. in Europa großtechnisch gewonnen werden.

Eine größere Bedeutung bis in die heutige Zeit hat aber nur der Bergbau in und um Bad Bleiberg in Kärnten erlangt. Bergbaue existierten auch bei Jauken und am Hochobir. Bleiberg ist die größte Pb-Zn-Lagerstätte der alpinen Trias. Mežica, Topla (Slowenien) und Raibl (Italien) sind weitere große Lagerstätten dieses Pb-Zn-Erzbezirkes. Seit 1993 wird auch in Bleiberg nicht mehr abgebaut. Vom 13. Jahrhundert bis 1992 wurden aber immerhin 2,2 Mio t Metall, davon ca. die Hälfte Blei, die Hälfte Zink, aber auch Cadmium, Germanium und Molybdän (relativ eigenständige Mo-Mineralisation), dort gewonnen. (SCHROLL, 2008). Die Reserven werden noch auf etwa 3,5 Mio t Metall geschätzt (CERNY, 1989).

Die Lagerstätte Bleiberg gehört zur Gruppe der Alpinen Pb-Zn-Lagerstätten. Die Erze von Zink, Blei, Fluor und Barium wurden im Karn sedimentär angelegt, wobei tektonische Prozesse (Versenkung) eine große Rolle spielten. Die Mineralisationsprozesse dauerten jedoch länger an und konnten bis in den Jura nachgewiesen werden. Auf andere Ereignisse geht die Molybdän-Vanadium-Mineralisation (auch sedimentärer Ursprung) zurück. Die Stoffzufuhr (v. a. die Elemente Pb, Zn, Ba, F, Ga, Ge, Cd, Tl, As) wird als epigenetisch hydrothermal

angesehen. Bei der oberflächennahen Anlage der Erze waren diagenetische Prozesse von entscheidender Bedeutung. Es folgte eine Tiefenversenkung, bei der wahrscheinlich eine höhere Temperatur erreicht wurde als beim Erzabsatz (Erzlösungen). Relikte der primären sedimentären Anlage sind teilweise erhalten, jedoch oft von diagenetischer Umbildung erfasst worden. Isotopenuntersuchungen des Sulfidschwefels in den Erzen zeigen eine Anreicherung des leichten Schwefels in der Mineralisationsabfolge, wenn nicht schon zu Beginn leichter Schwefel vorliegt. Als Schwefelquelle wird kontemporäres Meerwasser herangezogen, wobei die Sulfatreduktion unter starker Beteiligung von sulfatreduzierenden Bakterien ablief. Es wird jedoch auch die Existenz von hydrothermale Sulfidschwefel angenommen. Bleiisotope deuten darauf hin, dass das Metall vorrangig aus dem unterliegenden Grundgebirge stammt. Strontiumisotope lassen die Dominanz marinen Strontiums erkennen, Kohlenstoff- und Sauerstoffisotope der Karbonatminerale weisen auf den Einfluss der Diagenese hin. Die Stoffzufuhr erfolgte wahrscheinlich während mehrerer Ereignisse im Laufe von etwa 10 Ma, wobei deutliche Unterschiede in der Verteilung auf unterschiedliche Stoffzufuhr schließen lassen (SCHROLL, 2008).

## **2.7 Häufige Erzminerale der hier untersuchten Vorkommen**

Da die Hauptmenge der neu entdeckten Vererzungen nur aus wenigen Erzminerale besteht, nämlich Sphalerit, Galenit und Pyrit, werden wichtige Eigenschaften und die Art ihres Auftretens hier angeführt. Sowohl im Hinblick auf die an ihnen durchgeführten Untersuchungen als auch für die Interpretation der Daten, sind die hier genannten Eigenschaften maßgeblich.

### **2.7.1 Sphalerit**

Die kubische Modifikation des Zinksulfids ( $\alpha$ -ZnS), auch Zinkblende genannt, tritt meist zusammen mit Galenit, dem Bleisulfid, auf, was auch der Grund ist, warum diese beiden Elemente meist in einem Atemzug genannt werden.

Oft ist Sphalerit mit dem  $\beta$ -ZnS, dem hexagonalen Wurtzit, eng verwachsen. ZnS tritt also polymorph auf. Man spricht dann von der sogenannten Schalenblende. Der Name rührt von der Art des Auftretens. Meist sind es schalige, nierenförmige, radialfasrige Aggregate, welche häufig auch aus anderen Sulfiden, wie Galenit und den Eisensulfiden

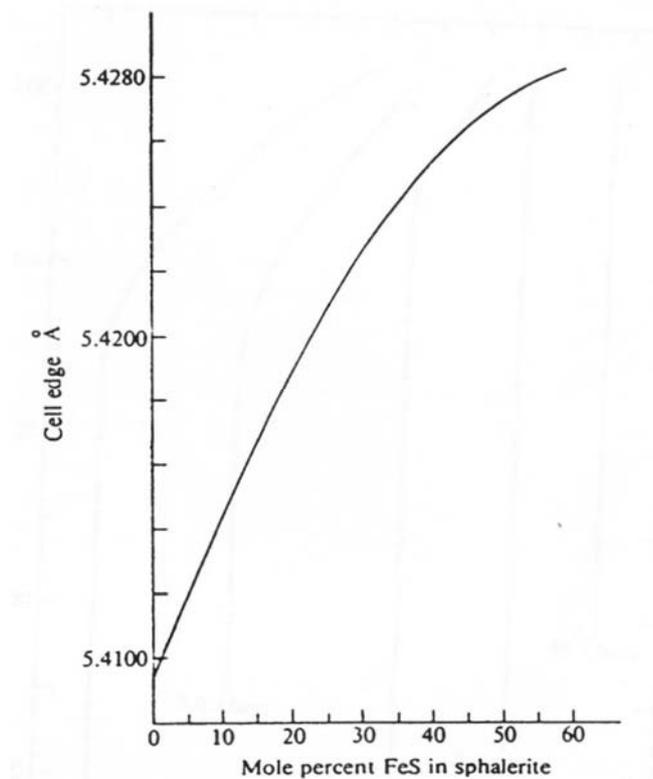
Pyrit und Markasit, bestehen. Wurtzit stellt die Hochtemperaturmodifikation von Zinksulfid dar, kann sich aber auch metastabil bei niedrigen Temperaturen aus sauren Lösungen bilden (OKRUSCH & MATTHES, 2005).

Reines ZnS, „Cleiophan“ genannt, ist weiß. Die schwarze eisenreiche Varietät heißt „Marmatit“. Heller, speziell gelber Sphalerit, ist auch unter der Bezeichnung „Honigblende“ bekannt. Rötliche Variationen werden „Rubinblende“ genannt.

Bedingt durch den hohen Metallgehalt von 38 - 67 Gew.-% Zn (67 Gew.-% im reinen ZnS), dem Einbau wirtschaftlich interessanter Fremdelemente und das häufige Auftreten, stellt Sphalerit das wichtigste Zink-Erzmineral dar. Weitere wichtige Zink-Erzminerale sind das Zinkkarbonat Smithsonit (auch Zinkspat genannt =  $\text{ZnCO}_3$ ) und das Zinksilikat Hemimorphit ( $\text{Zn}_4\text{OH}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Auch Galmei (Calamin) genannt und meist durch weitere Mineralphasen verunreinigt, tritt dieses Gemenge oft in erdiger Konsistenz auf (POHL, 2005; OKRUSCH & MATTHES, 2005).

Sphalerit kommt in gut ausgebildeten, großen Kristallen sowie auch spätig und feinkörnig vor. Die Sphaleritstruktur gleicht der Diamantstruktur, nur eben mit Zink und Schwefel statt Kohlenstoff. Das Anionengitter von Sphalerit gleicht einer kubischen Dichtestpackung, wohingegen die Anionen im Wurtzit eine hexagonale Dichtestpackung einnehmen. Die Dichte liegt bei 3.9 (eisenreich) bis 4.1 (rein)  $\text{g/cm}^3$ , die Mohs-Härte bei 3,5 – 4, der Zellparameter a bei 5,4060 Å (GAINES, 1997).

Eisen kann bis zu 26 Mol-% des Zinks im Kristallgitter ersetzen (OKRUSCH & MATTHES, 2005). Mit steigendem Eisengehalt wird Sphalerit auch immer dunkler. Auch von Mangan, Cadmium und Quecksilber treten Substitutionen von bis zu 4 - 5 % in der Natur auf (SCHROLL et al., 1997). Die Größe des Gitterparameters a von Sphalerit ändert sich auf charakteristische Weise mit dem Einbau von Fremdatomen (z. B. Fe, Mn, Cd u. a.) in die Struktur, abhängig von der Menge und der Art der eingebauten Fremdatome (SKINNER et al., 1959; SKINNER, 1961). Mit Messung von a lässt sich also auf die Reinheit bzw. quantitativ auf den Anteil von Fremdatomen schließen, mit der Kenntnis der Gehalte an Fremdatomen, auf den Zellparameter a. Im Weiteren wird auf die Formeln von SKINNER (1961) und BARTON & TOULMIN (1966) zurückgegriffen, die als ihren Ausgangswert (Gitterparameter a von reinem Sphalerit) 5,4093 verwendeten.



**Abbildung 15: Kurve zur Bestimmung des FeS-Gehaltes von Sphalerit (BARNES, 1997, adaptiert von BARTON & TOULMIN, 1966).**

Den Einfluss des Fe-Gehalts auf die Größe der Elementarzelle erkannten CHUDOBA und MACKOVSKY schon 1939. SKINNER et al. (1959) stellten einen linearen Zusammenhang zwischen dem in Sphalerit eingebauten Anteil an Mol-% FeS und dem Gitterparameter  $a$  fest. BARTON & TOULMIN (1966) verfeinerten dieses Modell. SKINNER & BARTON (1960) analysierten auch den Einfluss von Sauerstoff auf die Struktur des Sphalerits. Steigender Sauerstoffgehalt in der Struktur lässt den Gitterparameter  $a$  schrumpfen. SKINNER (1961) beschrieb die Auswirkungen von anderen Elementen, wie Mn und Cd, auf die Größe von  $a$ :

$$a_0 = 5,4093 + 0,000456X + 0,00424Y + 0,00202Z \quad (2)$$

Dabei steht 5,4093 für den Gitterparameter  $a$  des reinen Sphalerits,  $X$ ,  $Y$  und  $Z$  für die molaren Gehalte (Mol-%) an FeS bzw. CdS und MnS. Einen guten Überblick gibt JORDANKA (1971) sowie BARNES (1997). BARTON & SKINNER (1967)

ermittelten auch den Einfluss der Spurenelemente Co, Se, und O auf den Gitterparameter  $a$  von Sphalerit. BARTON & TOULMIN (1966) berechneten den Zellparameter  $a$  nach folgender Formel (siehe auch Abb. 15):

$$a_0 = 5,4093 + 0,0005637(\text{Mol} - \% \text{FeS}) - 0,000004107(\text{Mol} - \% \text{FeS})^2 \quad (3)$$

Sie zeigten auch, dass die Aktivität von FeS bei der Bildung großen Einfluss auf den Eisengehalt des Sphalerits hat. Dort, wo Sphalerit mit Pyrit und Pyrrhotin im Gleichgewicht steht, ist der FeS-Gehalt zwischen 300 und 600 °C beinahe temperaturunabhängig, aber abhängig von Druck und eben der FeS-Aktivität.

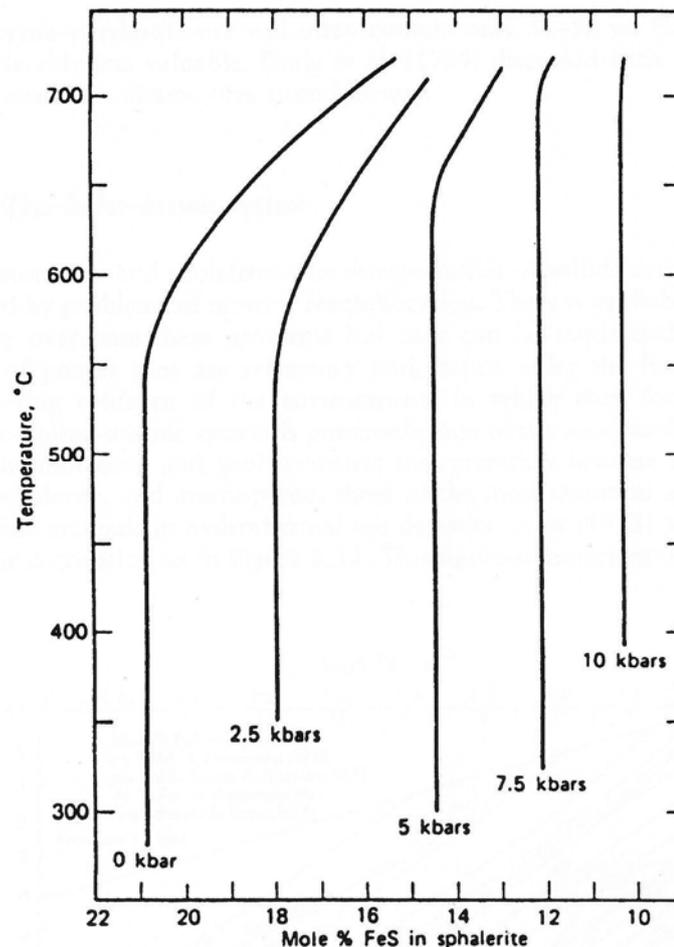
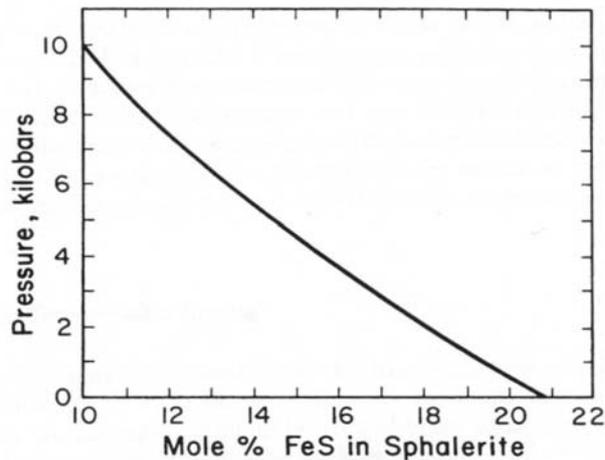


Abbildung 16: FeS-Gehalt von Sphalerit im Gleichgewicht mit Pyrit und Pyrrhotin als Funktion des Drucks und der Temperatur (CRAIG & VAUGHAN, 1994, adaptiert nach SCOTT, 1976).

Das Diagramm von CRAIG & VAUGHAN (1994) in Abb. 16 zeigt die Druckabhängigkeit des Gehaltes an FeS in Sphalerit, der mit Pyrit und Pyrrhotin im Gleichgewicht steht. Solche Sphalerite können also als Geobarometer fungieren.



**Abbildung 17: FeS-Gehalt von Sphalerit im Gleichgewicht mit Pyrit und Pyrrhotin als Funktion des Drucks bei 300 °C (BARNES, 1997).**

Das Sphalerit-Geobarometer muss jedoch mit Vorsicht angewandt werden, da Sphalerite bei niedrigeren Temperaturen reequilibrieren können, wobei sich der FeS-Gehalt möglicherweise mitändert. Eine umfassende Übersicht gibt BARNES (1997).

Die in dieser Arbeit analysierten Sphalerite befinden sich nicht im Gleichgewicht mit Pyrit und Pyrrhotin und können daher auch nicht als Geobarometer fungieren. Es wird hier jedoch versucht mittels der Formel von SKINNER (1961) und der Formel von BARTON & TOULMIN (1966) mit Kenntnis der Fremdelementgehalte auf die gemessenen Zellparameter rückzuschließen, um die chemischen Analysen und die Zellparametermessungen untereinander korrelieren zu können. Mit Kenntnis des Zellparameters  $a$  wird auch ungefähr der Fremdelementgehalt bestimmt.

Ga, Ge, In, und Tl sind wichtige Elemente für die Halbleiterindustrie und finden sich im Sphalerit oft stark angereichert. Weiters kann Selen Schwefel ersetzen. Unterschiede in der Spurenelementverteilung zwischen Sphalerit und Wurtzit sind gering (SCHROLL et al., 1997). Es gibt Elemente, die im Sphalerit in hoher positiver Korrelation auftreten.

Pb, Tl, As, Sb, Ge, und Fe bilden eine solche Gruppe. Sie können möglicherweise Mikrophasen zugeschrieben werden (PIMMINGER et al., 1985a, b). Blei-Sulfosalze sind teilweise für den Thalliumgehalt verantwortlich. Sphalerit bildet mit Mineralphasen tetraedrischer Koordination Mischkristalle. Nimmt die Temperatur nach der Bildung ab, scheiden sich Entmischungsphasen wie Chalkopyrit, Stannit, Gallit, Roquesit u. a. ab (SCHROLL et al., 1997).

Zink wird vor allem für das Verzinken von Metallen (Galvanisation) und die Herstellung des Legierungsmetalls (Messing) eingesetzt. Ebenso findet es Verwendung in Batterien. Sphalerit wird auch direkt der Erzeugung von Zinkweiß und Lithopone zugeführt (OKRUSCH & MATTHES, 2005).

Die bergbauliche Produktion von Zink beläuft sich auf ca. 9Mt/Jahr. Die Ressourcen sind sehr groß, besonders in Kanada, der USA, Australien, Südafrika und der GUS. Die größten Produzenten sind China, Australien, Peru und Kanada. (POHL, 2005)

Probleme bei der Verhüttung von Zinkerzen entstehen vor allen durch die in der Zinkblende oft stark angereicherten Elemente Cd, Hg und Tl. Sie wirken schon in geringen Mengen hoch toxisch und sollten daher nicht in die Umwelt gelangen. Daher müssen die geltenden Umweltauflagen unbedingt erfüllt werden, was aber andererseits dazu führt, dass die Produktion teurer wird und manche Vorkommen nicht mehr rentabel abgebaut werden können. Heutzutage wird Zink aber schon in hohem Maße über Recyclingprozesse zurückgewonnen, was die Ressourcen schont.

Das mitgewonnene Cadmium wird für Batterien und leicht schmelzenden Legierungen (Wood-Metall), in der Reaktortechnik, als Korrosionsschutz und als Farbstoff verwendet (OKRUSCH & MATTHES, 2005). Durch seine Toxizität wird der Gebrauch heutzutage jedoch stark eingeschränkt.

### **2.7.2 Galenit**

Das kubische Bleisulfid (PbS), auch Bleiglanz genannt, kommt meist gemeinsam mit Sphalerit vor. Der Metallgehalt beläuft sich auf rund 87 % und macht es nicht zuletzt auch durch seine Häufigkeit (häufigstes Bleierz) zum wichtigsten Bleierz. Durch den mitunter hohen Silbergehalt (bis 1 %), der mehrheitlich auf Fremdphasen wie Freibergit, Polybasit, Proustit, Pyrargyrit, Silberglanz und gediegen Silber zurückzuführen ist, stellt Galenit auch das wichtigste Silbererz dar (OKRUSCH & MATTHES, 2005).

Auch Bi-Mineralien können als Mikrophasen auftreten (SCHROLL et al., 1997). Vor allem im Mittelalter wurde Galenit wegen seines Silbergehaltes an vielen Orten in Europa abgebaut. Andere wichtige Bleierze sind das Bleikarbonat Cerussit ( $\text{PbCO}_3$ ) und das Bleisulfat Anglesit ( $\text{PbSO}_4$ ).

Galenit bildet metallisch glänzende, teils große Kristalle (einige dm), tritt aber auch massig, feinkörnig und disseminiert auf. Kubische und oktaedrische Ausbildung sowie deren Kombination und noch eine Reihe anderer Formen treten auf. Die PbS-Struktur entspricht geometrisch der NaCl-Struktur. Jedes Bleiatom ist oktaedrisch von 6 Schwefelatomen oktaedrisch umgeben und umgekehrt (OKRUSCH & MATTHES, 2005).

Galenit hat eine Dichte von  $7,4 - 7,6 \text{ g/cm}^3$  und eine geringe Mohs-Härte von 2,5. Neben dem Einschluss von silberhaltigen Fremdmineralien rühren auch geringe Gehalte der Elemente Sb, Zn, Fe und Cu von feinsten Verwachsungen her (POHL, 2005). Cd, Ge und In sind meist auf Verunreinigungen von Zinksulfid zurückzuführen. Spuren der Elemente As, Sn, Tl, Mn, Te, Se und Cu kommen ebenfalls manchmal angereichert vor. Bei einer Bildung aus heißeren Erzlösungen ist der Silbergehalt generell höher. Auch ändert sich bei Temperaturanstieg die Mikroparagenese, vom Arsen über das Antimon zum Bismut hin (SCHROLL et al., 1997).

Blei wird hauptsächlich zur Herstellung von Autobatterien verwendet. Es findet aber auch in Farben, Glas, Baumaterialien, Ummantelung von Erdkabeln und Munition Verwendung. Früher wurde es dem Benzin als Anti-Klopfmittel zugesetzt. Das zunehmende Erkennen der Toxizität von Blei für die Umwelt, führte zur Einschränkung im Gebrauch als auch zum Einsatz von Ersatzstoffen (POHL, 2005).

Die Bergbauliche Produktion von Blei beläuft sich auf ca. 2,7 Mt/Jahr. Es fällt hauptsächlich als Nebenprodukt des Zink- und Silberbergbaues an. Die Reserven sind sehr groß, speziell in Australien, der USA und Kanada. Hauptproduzenten sind Australien, China, USA, Kanada und Mexiko. Ein Großteil des Weltverbrauches wird bereits aus Recycling gedeckt (POHL, 2005).

Das Edelmetall Silber wird vor allem für Schmuck, Münzen, Spiegel und chemische Verbindungen verwendet (OKRUSCH & MATTHES, 2005).

### 2.7.3 Pyrit

Die kubische Modifikation von  $\text{FeS}_2$  bildet sich leicht, sobald ein Angebot von Schwefel und Eisen vorhanden ist, was in den meisten Gesteinen der Fall ist. Pyrit hat zusätzlich ein großes Stabilitätsfeld. Aus diesen Gründen ist Pyrit auch das häufigste Sulfidmineral.

Die rhombische Modifikation von  $\text{FeS}_2$  heißt Markasit, ist strukturell eng mit Pyrit verwandt, tritt aber weniger häufig auf. Markasit ist bei niedrigeren Temperaturen stabil, oberhalb  $150\text{ }^\circ\text{C}$  ist dieses Eisensulfid metastabil. Oberhalb ca.  $400\text{ }^\circ\text{C}$  geht Markasit in Pyrit, über etwa  $700\text{ }^\circ\text{C}$  geht Pyrit in Pyrrhottin und weiter in Magnetit über. Pyrit geht an der Atmosphäre in das Eisenoxihydrat Limonit (Brauneisenerz) über, da er sehr empfindlich gegenüber Oxidationsvorgängen ist (OKRUSCH & MATTHES, 2005).

Pyrit kommt oft in schön ausgebildeten, meist idiomorphen, häufig würfelförmigen oder pentagondodekaedrischen, großen Kristallen vor. Er bildet aber auch massige, körnige Erze. Die Pyritstruktur hat geometrisch große Ähnlichkeit mit der NaCl-Struktur. Die Natrium-Plätze sind im Pyrit von Eisen besetzt, während in den Schwerpunkten der Chlorionen die Zentren von hantelförmigen  $\text{S}_2$ -Gruppen sitzen. Die Achsen der  $\text{S}_2$ -Gruppen liegen jeweils parallel zu den dreizähligen Achsen, aber in unterschiedlicher Orientierung. Jedes Eisenatom ist im gleichen Abstand von sechs Schwefelatomen koordiniert (OKRUSCH & MATTHES, 2005).

Pyrit hat eine Dichte von  $5\text{g/cm}^3$  und eine Mohs-Härte von 6 - 6,5 was ihn zu einem sehr harten Sulfidmineral macht. An Fremdelementen werden oft geringe Gehalte an Co, Ni und Au eingebaut. Gehalte anderer Elemente sind hauptsächlich auf Verwachsungen mit Fremdphasen zurückzuführen. Das Ni/Co-Verhältnis kann Hinweise auf die Bildungsbedingungen enthalten. Mit steigendem Metamorphosegrad ändert sich dieses. Cobalt wird dann vermehrt eingebaut (SCHROLL et al., 1997).

Als Rohstoff hat Pyrit eine eher geringe Bedeutung. Als Eisenerz eignen sich Magnetit und Hämatit besser. Durch seinen mitunter beträchtlichen Goldgehalt wird Pyrit manchmal auch als Golderz abgebaut. Der im Pyrit enthaltene Schwefel kann zur Erzeugung von Schwefelsäure herangezogen werden (OKRUSCH & MATTHES). Es sind ebenfalls leichte Gehalte von Silber bekannt.

Markasit hat als Rohstoff keine Bedeutung.

Die Verwendungszwecke von Eisen aufzuzählen würde wahrscheinlich den Rahmen sprengen. Der weitaus wichtigste ist sicher die Herstellung von Stahl und anderen Legierungen für Baustoffe und Maschinen ohne die unsere heutige Welt nicht denkbar wäre. Allein seine lange Verwendungsgeschichte in der Menschheit (mindestens seit der nach ihr benannten Eisenzeit) lässt die immense Bedeutung dieses Metalls erahnen.

Gold, ein ebenfalls seit Jahrtausenden verwendetes Metall, findet seine Haupteinsatzgebiete in der Schmuckherstellung und als Wertanlage (Münzen, Barren). Als Währung fand es schon früh Verwendung und hat diesen Zweck auch bis heute nicht verloren. Seine Beständigkeit gegenüber äußeren Einflüssen, die Seltenheit, sein Glanz und die extrem gute Bearbeitbarkeit prädestiniert dieses Edelmetall für die vorher genannten Zwecke. Es eignet sich aber auch hervorragend als elektrischer Leiter und für wärmereflektierende Beschichtungen.

Schwefel wird zur Herstellung von Schwefelsäure benötigt, einem Grundstoff der chemischen Industrie, und wird heute mehrheitlich durch Entschwefelung fossiler Brennstoffe und Abgase gewonnen. Ein geringer werdender Anteil stammt aus der Verwertung von Pyrit. Die Entschwefelung von Abgasen trägt maßgeblich zum Umweltschutz bei.

## **3 Proben und Analysemethoden**

### **3.1 Vorgehensweise**

In Hinblick auf die zu erreichende Charakterisierung der entdeckten Vererzungen, im Besonderen der Erzminerale Sphalerit, Galenit und Pyrit wurden eine Reihe analytischer Techniken ins Auge gefasst, mit denen die Proben untersucht wurden. Geologische, petrologische, mineralogische, kristallographische und geochemische Methoden bringen Informationen ein, die eine umfassende Beschreibung vom Makro- bis in den Mikrobereich, wie weiters auch Vergleiche, erlauben. Dieser Weg umfasst die Beobachtung im Gelände, Probennahme, Sichtung der Proben mit dem Binokular, Durchlicht- und Auflichtmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie (REM) mit energiedispersivem System (EDS), Pulverdiffraktometrie (PXR), Flammen-Atomabsorptionsspektroskopie (F-AAS), Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) sowie Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry (ICP-MS), CHNS-Elementaranalyse und Schwefelisotopenanalyse.

Die Grundlagen dieser Techniken und warum sie eingesetzt wurden, werden in den folgenden Abschnitten kurz erklärt.

Die Analysen erfolgten alle am Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien, solange keine anderen Angaben vermerkt wurden.

Im Hinblick auf mögliche weitere Untersuchungen zur Charakterisierung der Vererzungen würden sich z. B. zusätzliche Spurenelementbestimmungen, besonders an Galenit, Pb- und Sr-Isotopenuntersuchungen sowie die Thermobarometrie anbieten.

### **3.2 Probennahme**

Es wurden an jeder der drei Lokalitäten gezielt repräsentative Proben von Erz, Trägergestein sowie anderen Nebengesteinen in Form von Handstücken entnommen, wenn möglich über den ganzen Steinbruchbereich verteilt, sowohl im Anstehenden, als auch im frischen Blockschutt. Einzig im Steinbruch Winkl konnte das Erz nicht anstehend entnommen werden. Das Trägergestein der Vererzung ist aber klar einer kürzlich vorher dort erfolgten Sprengung am darüberliegenden Hang zuzuordnen. Weitere Proben wurden freundlicherweise von Herrn Knobloch, Herrn Löffler, Herrn

Prayer, Herrn Körner und Herrn Ertl zur Verfügung gestellt. Es konnten jedoch nicht von jeder Lokalität und mit jeder Methode genügend Proben analysiert werden, um immer einen repräsentativen Mittelwert für die ganze Vererzung angeben zu können, sei es nun aus Materialmangel oder um den Umfang der vorliegenden Arbeit nicht zu sprengen, jedoch können trotzdem einige Schlussfolgerungen mit großer Sicherheit gezogen werden, andere Daten sind als richtungsweisende Anhaltspunkte zu sehen, die eine grobe Orientierung erlauben.

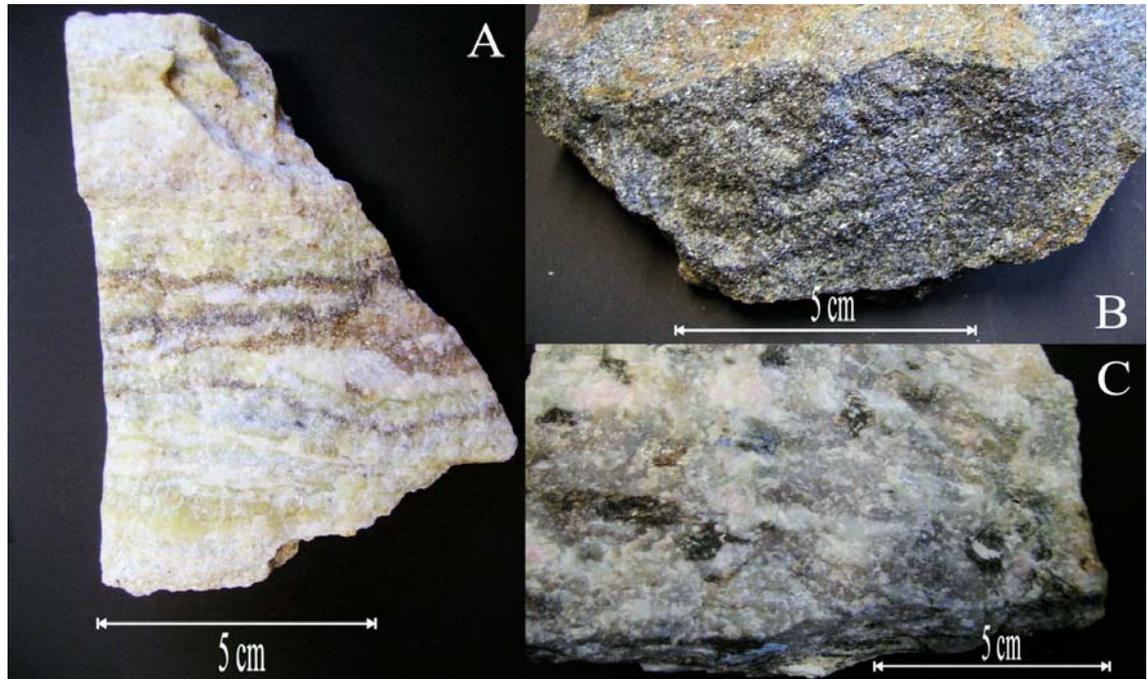
### **3.3 Voruntersuchung mittels Binokular**

Alle Handstücke wurden mittels Binokular (Leica M26 mit CLS 150 Beleuchtung) einer ersten Begutachtung unterzogen, die erste Informationen darüber bringen sollte, welche Mineralien überhaupt makroskopisch vorkommen, in welcher Paragenese, wie sie ausgebildet sind und welche Texturen zu erkennen sind. Auch wurden so die Handstücke ausgewählt, an welchen weiterführende Untersuchungen (Durchlicht-, Auflichtmikroskopie) vorgenommen werden sollten. Die Bereiche für die nachfolgenden Präparationen (Dünnschliffe und Anschliffe) wurden ebenfalls festgelegt.

#### **3.3.1 Handstücke der verschiedenen Gesteine**

In den folgenden Abbildungen werden repräsentative Stücke von den in den Steinbrüchen angetroffenen Gesteinen gezeigt.

## 3.3.1.1 Kochholz



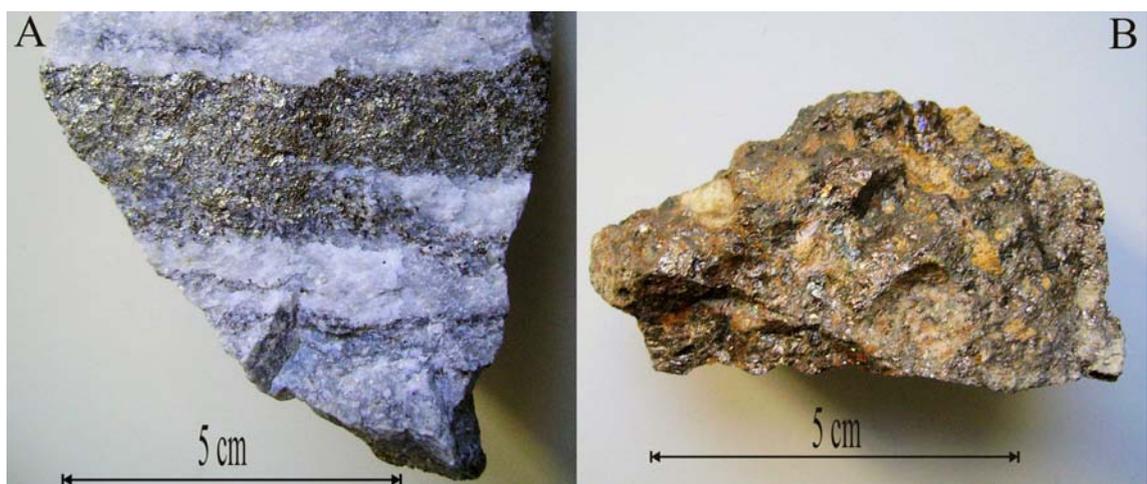
**Abbildung 18: Handstücke der verschiedenen im Steinbruch Kochholz vorkommenden Gesteine:**

**A: Mit Sphaleritlagen (braun) vererzter Silikatmarmor;**

**B: Massiger Amphibolit;**

**C: Helles syenitisches Ganggestein mit dunklen Aggregaten (Amphibol ± Glimmer).**

## 3.3.1.2 Lichtenau

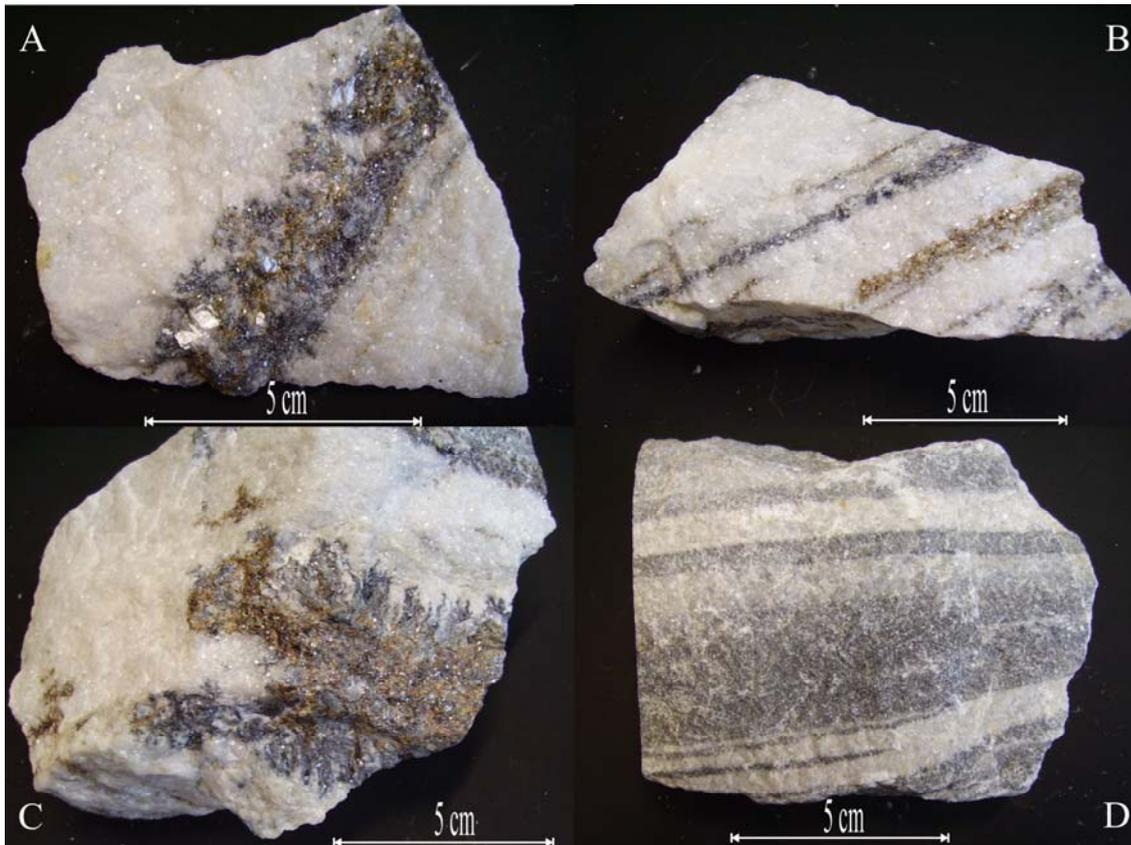


**Abbildung 19: Handstücke von vererztem Marmor und Pyrrhotin aus dem Steinbruch Lichtenau:**

**A: Pyrit-Sphalerit-Lagen in Marmor;**

**B: Stark mit Karbonaten durchsetzter Pyrrhotin.**

## 3.3.1.3 Winkl



**Abbildung 20: Handstücke von vererztem und unvererztem Marmor aus dem Steinbruch Winkl:**

**A, B, C: Vererzter weißer Marmor (westlicher Steinbruchteil); C: grauer Galenit scheint bäumchenartig in den weißen Marmor zu „wachsen“ (möglicherweise Metasomatose).**

**D: Unvererzter Bändermarmor (westlicher Steinbruchteil).**



**Abbildung 21: Biotitgneis (extrem planares Gefüge an Glimmerschiefer erinnernd) aus dem westlichen Steinbruchteil von Winkl.**

### **3.4 Durchlichtmikroskopie (Polarisationsmikroskop)**

Es wurden insgesamt 10 Dünnschliffe von Träger- und Nebengesteinen der Vererzungen mit einer Dicke von 30 µm aus ausgewählten Handstücken jedes Vorkommens angefertigt und mit einem Olympus BX 51 Polarisationsmikroskop mit 2-fach- (Apertur 0,06), 5-fach- (0,10), 10-fach- (0,30), 20-fach- (0,50) Objektiv auf die Gesteinszusammensetzung sowie Struktur und Textur hin untersucht. Photos, sowohl mit parallelen als auch gekreuzten Polarisatoren, wurden mit einer auf dem Mikroskop montierten Olympus DP 70-Kamera aufgenommen.

### **3.5 Auflichtmikroskopie (Polarisationsmikroskop)**

Es wurden aus ausgesuchten Handstücken jeden Vorkommens mehrere Anschliffe hergestellt und mittels Olympus BX 40 Auflichtmikroskop mit 5-fach- (Apertur 0,10), 10-fach- (0,25), 20-fach- (0,40) und 40-fach- (0,75) Objektiv auf ihre Eigenschaften hin untersucht. Die Anschliffe wurden so gefertigt, dass sie sich auch zur Untersuchung am Rasterelektronenmikroskop mit energiedispersiver Analytik eignen. Insgesamt wurden 22 Anschliffe gefertigt und untersucht. Sämtliche Bilder (außer den Übersichtsbildern der Anschliffe) im Kapitel 4.2 wurden mit einer Olympus C3040-ADU-Kamera auf einem Reichert Metavar-Mikroskop mit 3,2-fach- (Apertur 0,08), 6,3-fach- (0,15), 12,5-fach- (0,25), 32-fach- (0,55) und 63-fach- (0,90) Objektiv unter Auflicht bei parallelen Polarisatoren angefertigt.

### **3.6 Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersivem System (REM + EDS)**

#### **3.6.1 Allgemeines**

Diese hochauflösend-bildgebende Methode (REM) mit gleichzeitiger Möglichkeit die vorliegenden makroskopischen bis submikroskopischen Phasen unter Hochvakuum auf ihre Elementgehalte hin zu analysieren (EDS), basiert auf der Wechselwirkung zwischen einem aus beschleunigten Elektronen bestehenden (aus einem Wolfram-Haarnadelfilament ausgeheizt) und mit Magnetlinsen gebündelten Primärstrahl mit der Probenoberfläche, welche bei verschiedenen Vergrößerungen (10- bis 300000-fach, theoretisch bis  $10^6$ -fach) von diesem Strahl mit einer Auflösung von wenigen nm (für

Sekundärelektronen = SE; moderne Geräte noch größere Auflösung) bei einer variablen Arbeitsdistanz (z. B. wie hier 15 und 39 mm) abgerastert werden kann. Der Rasterprozess erfolgt durch Ablenkung des gebündelten Elektronenstrahls mittels Magnetspulen. Die Änderung der Vergrößerung erfolgt durch Änderung des Stromes in den Magnetlinsen. Die Elektronen wechselwirken mit der Probe, die sich im Vakuum befindet, um das Signal möglichst wenig zu verfälschen, bis in eine bestimmte Tiefe (abhängig von der Beschleunigungsspannung bzw. Energie der Elektronen, normalerweise 10-20 keV) und geben dabei teilweise ihre Energie an die Probe ab, wobei Teilchenschauer und Strahlung verschiedener Energien entstehen. SE, welche aus der obersten Schicht der Probe herausgeschlagen werden und nur geringe Energie besitzen ( $E < 50 \text{ eV}$ ), können zur Bildgebung (Oberflächentopographie) verwendet werden. Sie werden mit einem Everhart-Thornley-Detektor (Szintillator + Photomultiplier) detektiert, der die auftreffenden Elektronen in einen elektrischen Impuls umwandelt. Elektronen, die kaum Energie verlieren (Rückstreuelektronen = RE,  $E \gg 50 \text{ eV}$  bis beinahe Anregungsspannung von einigen keV) und mehr oder weniger reflektiert werden, geben ein Bild des Materialkontrastes und der Oberflächentopographie. Elemente höherer Ordnungszahl bedingen ein stärkeres Rückstreusignal als Elemente niedriger Ordnungszahl. Das Signal gibt daher Aufschluss über die Probenchemie und die Verteilung verschieden schwerer Elemente in der Probe (z. B. Zonierungen). Die Rückstreuelektronen (RE, auch back scattered electrons, kurz BSE genannt) werden mit einem Halbleiterdetektor empfangen. Der durch die Anregung entstehende Probenstrom kann ebenfalls als Informationsquelle für Oberflächentopographie und Materialkontrast genutzt werden. Dazu muss die Probe aber vor der Analyse mit Leitkohlenstoff, Gold oder Platin durch Bedampfung beschichtet werden. Um ein Bild zu erhalten werden die Elektronen mit Detektoren (Szintillationszähler oder Halbleiterdetektor) aufgefangen, in elektrische Impulse umgewandelt und ihr Signal verstärkt. Es ergibt sich ein Oberflächenbild in verschiedenen Grauschattierungen mit sehr hoher Tiefenschärfe. Die maximale Auflösung liegt bei etwa  $1 \mu\text{m}$ .

Prinzipieller Aufbau eines REM: Kathode, Wehnelt-Zylinder, Anode, Magnetlinse, Ablenkeinheit mit parallelem Rastergenerator und Bildröhre sowie Vergrößerungs-Variation, Magnetlinse, Probe, Rückstreuelektronendetektor über der Probe, Sekundärelektronendetektor 45° schräg seitlich der Probe, Probenstromdetektor (die drei letzten an Videoverstärker gekoppelt), Bildröhre.

Die energiedispersive Analytik gibt als simultane Elementanalysetechnik qualitative und quantitative Information über die Elemente in der Probe und deren Verteilung.

Sie macht sich die Tatsache zunutze, dass die beschleunigten Primärelektronen die Probe so stark anregen, dass diese ihrerseits Röntgenstrahlung abgibt. Jedes angeregte Element emittiert dabei unter anderem (Bremsstrahlung, Röntgenfluoreszenzstrahlung) charakteristische Röntgenstrahlung, die dadurch entsteht, dass durch die Energie des Primärstrahls ein Elektron aus einer inneren Schale herauskatapultiert wird (Ionisierungsenergie), woraufhin ein äußeres Elektron den freien Platz wieder auffüllt (Rückfall) und dabei ein Röntgenquant bestimmter Energie (element- und schalenspezifisch) emittiert, das dem Energieunterschied der beiden Schalen entspricht. Zwischen der Energie bzw. Wellenlänge des emittierten Röntgenquants und der Ordnungszahl des Elements, aus dem das Quant stammt, besteht also ein direkter Zusammenhang, der durch das Moseley'sche Gesetz beschrieben wird. Es gilt in der allgemeinen Form:

$$f = f_R \cdot (Z - K)^2 \cdot \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (4)$$

Wobei  $f$  die Frequenz,  $f_R$  die Rydbergfrequenz ( $3,289841 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ ),  $Z$  die Ordnungszahl,  $K$  die Abschirmungskonstante und  $n_1$  (innere Schale) und  $n_2$  (äußere Schale) die Hauptquantenzahlen bezeichnet. Vereinfacht gesehen gilt:  $E = h \cdot \nu$  und  $\nu = c / \lambda$ , wobei  $E$  die Energie,  $h$  die Boltzmannkonstante,  $\nu$  die Frequenz,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit und  $\lambda$  die Wellenlänge ist. Folglich gilt:  $E = h \cdot c / \lambda$ .  $E$  ist nun in etwa proportional zu  $Z^2$ . Der angeregte Bereich an der Probenoberfläche, eigentlich ein schalen- bis birnenförmiges Volumen nahe der Probenoberfläche mit annähernd einem Volumen von  $10^{-18} \text{ m}^3$ , beträgt ca.  $1 \mu\text{m}$  im Durchmesser. Die Strahlung wird mit einem

energiedispersiven Halbleiterdetektor, der durch flüssigen Stickstoff gekühlt wird, aufgefangen (Lithium-gedrifteter Silizium-Detektor) und es ergibt sich ein Spektrum der analysierten Elemente aus der Anregungszone, aufgeschlüsselt nach ansteigender Energie und Intensität. Das Auflösungsvermögen liegt dabei etwa bei 130 eV (Mangan  $K\alpha$  bei 5,9 keV). Die Intensitäten bei bestimmten Energien repräsentieren dabei Röntgenquanten, die von Elektronenübergängen von einer Schale in eine andere in den jeweiligen Elementen herrühren. Analysiert werden können Elemente von Fluor (moderne Geräte ab Beryllium) bis Uran. Die Nachweisgrenze liegt meist bei etwas über 0,1 Gew.-% (1000 ppm). Von den verschiedenen Elementen und deren Mengenverhältnissen zueinander lässt sich auf bestimmte Mineralien und Materialien rückschließen. Allerdings ist für genaue Analysen eine sogenannte ZAF-Korrektur notwendig, die auf die gegenseitigen Einflüsse der Elemente untereinander in der Probe eingeht. ZAF steht dabei für Ordnungszahl (Z), Absorption (A) und Fluoreszenz (F). Es kann eine relative Analysegenauigkeit von 0,1 bis 1 % erreicht werden, was natürlich auch stark von den jeweilig vorliegenden Elementkonzentrationen abhängt (REIMER & PFEFFERKORN, 1973; REIMER 1998; GOLDSTEIN et al., 2003; REED 1993).

Prinzipieller Aufbau eines EDS: Anregung, Probe, Detektor an Behälter mit Stickstoff (flüssig) gekoppelt, Verstärker, Vielkanalanalysator, Datenausgabeeinheit.

### 3.6.2 Analytischer Teil

Alle 22 zuvor schon unter dem Auflichtmikroskop untersuchten Anschliffe wurden auch mit den hier genannten Methoden, untersucht.

Alle Anschliffe wurden zuvor mit Kohlenstoff bedampft und mit einem „JEOL JSM – 6400 + LINK eXL“ auf standardlose Weise analysiert. Es wurde eine Wolfram-Haarnadel-Kathode verwendet, die Anregungsspannung lag bei 20 keV. Bei einem Arbeitsabstand von 15 bzw. 39 mm und einem Druck von  $10^{-4}$  Pa wurden sowohl Bilder (REM) als auch Spektren (EDS) der untersuchten Proben aufgenommen. Bilder im Kapitel 4.3 sind allesamt SEM-Bilder. Das EDS wurde vor den Messungen an der Lage der  $K\alpha_1$ -Linie von Kobalt, welche sich bei 6,925 keV befindet (GOLDSTEIN et al., 2003), kalibriert. Die Messzeit betrug bei allen Messungen 30 s. Die auftretenden Intensitäten (Spektren) wurden ZAF-4-korrigiert.

## 3.7 Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD)

### 3.7.1 Allgemeines

Die Methode baut darauf auf, dass in einer Röntgenröhre (z. B. mit Kupferanode) erzeugte Röntgenstrahlung in bestimmten Winkeln für eine bestimmte Zeit auf die Probenoberfläche (z. B. gepresstes Gesteins- oder Mineralpulver) gelenkt, dort von den Netzebenen der verschiedenen Kristalle in verschiedener Lage gebeugt und durch einen Detektor registriert wird. Die Röntgenstrahlung weist dabei eine Wellenlänge in der Größenordnung der Abstände der Netzebenen  $d$  in den Kristallen auf und wird so gebeugt. Für diesen Vorgang ist die Erfüllung der Bragg'schen Reflexionsbedingung

$$n \cdot \lambda = 2d \sin \theta \quad (5)$$

von Bedeutung (konstruktive Interferenz), wobei  $n$  die Beugungsordnung,  $d$  der Gitterabstand,  $\theta$  der Beugungswinkel und  $\lambda$  die Wellenlänge ist. Die gebeugten, konstruktiv interferierenden Röntgenstrahlen, die mit der Probe (Kristallgitter) wechselgewirkt haben, tragen nun Information über die Symmetrie des dreidimensionalen Gitters, über den Inhalt (Atome) und wie dieser angeordnet ist. Im Detektor (Szintillationszähler) werden scharfe Reflexe registriert, die nun eine bestimmte Position und Intensität in Abhängigkeit der oben genannten Probeneigenschaften aufweisen. Die sich ergebenden Beugungsmuster sind für jede Substanz charakteristisch und eignen sich zur Materialidentifikation. Sogenannte „Powder Diffraction Files“ des International Center for Diffraction Data, die die Beugungsmuster von Mineralien enthalten, wurden zur Materialidentifikation herangezogen. Mittels Bragg'scher Gleichung können so leicht bei bekannten Wellenlängen und Beugungswinkeln die Netzebenenabstände berechnet werden. Die Millerschen Indizes, welche auf reziproke Weise die Lage der Netzebenen im Kristallgitter angeben, können bestimmt werden. Die Gitterparameter definieren die Elementarzelle, welche durch translatorische Wiederholung Kristalle aufbaut. Die Gitterparameter können mit dieser Methode sehr genau festgestellt werden (STOUT & JENSEN, 1989; KRISCHNER & KOPPELHUBER-BITSCHNAU, 1994).

Prinzipieller Aufbau: Röntgenquelle, Blenden, Probenhalter, Blenden, Monochromator, Blende, Detektor

### 3.7.2 Analytischer Teil

Die Methode wurde eingesetzt, um einen qualitativen und quantitativen Überblick, über die verschiedenen Hauptphasen in den Gesteinen zu bekommen. Die Gitterparameter der Sphalerite der verschiedenen Fundorte wurden ebenfalls bestimmt.

Die benötigten Gesteinsproben bzw. die Sphaleritproben wurden in einer Achatschale händisch zu einem feinen Pulver zerrieben, welches mit etwas Fett auf einen Silizium-Messträger flach aufgepresst wurde. Es wurde genug Material für anderwertige Analysen aufgemahlen. Die Proben wurden anschließend mit einem „PW3020 X’Pert“-Röntgenpulverdiffraktometer (Philips) mit Bragg-Brentano Geometrie in einem Winkelbereich von  $5 - 60^\circ 2\theta$  für je 1 s in Schritten von  $0,02^\circ 2\theta$  gemessen. Die Anregungsspannung betrug 40 kV und die Stromstärke 40 mA. Es wurde bei 295 K und 1 bar gemessen. Die Spektren wurden mit dem Programm Phillips Data Collector 1.13c aufgenommen und mit dem Programm Topaz 3.0 (Bruker AXS) verfeinert und ausgewertet.

Geräteparameter: Philips PW3020 X’Pert Röntgen-Pulverdiffraktometer ( $r = 173 \text{ mm}$ ), Röntgenquelle: Kupferanode, automatische Divergenzblende, Sollerblende ( $5,5^\circ$ ), rotierender Probenhalter, Empfangsspalt  $0,1 \text{ mm} * 18 \text{ mm}$ , Sollerblende ( $5,5^\circ$ ), Streustrahlblende, Monochromator (sekundär): gebogener Graphit, Austrittsblende, Detektor: Szintillationszähler.

## 3.8 Flammen-Atomabsorptionsspektroskopie (F-AAS)

### 3.8.1 Allgemeines

Die sequenzielle Methode kann zur relativ einfachen, weil relativ bedienungsfreundlich, qualitativen und quantitativen Bestimmung von Elementkonzentrationen herangezogen werden und ist nicht so stark gegen Störeinflüsse von außen anfällig wie z. B. die später genannten Methoden der ICP-OES- oder der ICP-MS-Analyse. Die Elemente liegen dazu meist in gelöster Form vor.

Die flüssige Probe mit den in ihr gelösten Elementen wird zuerst angesaugt, zerstäubt

und in eine Gasflamme (z. B. Acetylen-Luft-Gemisch) eingebracht und so atomisiert. Ein zuvor erzeugter Lichtstrahl mit Strahlungsleistung  $P = 1$  (Intensität) und Licht einer bestimmten Wellenlänge (Hohlkathodenlampen = Elementlampen) passiert den erzeugten „Nebel“ und wird durch Absorption an dem in der Probe vorliegendem gleichem Element wie die Elementlampe in seiner Intensität geschwächt ( $P = 1 - x$ ). Nach Detektion des geschwächten Lichtstrahles mittels Sekundärelektronenvervielfachers oder Halbleiterdetektor werden die zwei Intensitäten verglichen, um den Grad der Schwächung, der ein direktes Maß für die Konzentration des Elements im Gemisch ist, festzustellen. Dabei gilt das Lambert-Beer'sches Gesetz:

$$A = \log\left(\frac{P_0}{P}\right) = \epsilon bc \quad (6)$$

wobei  $A$  die Extinktion bezeichnet,  $P$  die Strahlungsleistung des durchgelassenen Lichtes,  $P_0$  die Strahlungsleistung des eingestrahnten Lichtes,  $c$  die Konzentration der Substanz,  $\epsilon$  den Extinktionskoeffizient und  $b$  die Länge des Absorptionsweges). Die Nachweisgrenze liegt bei etwa 1 ppm. (HARRIS, 2007; SKOOG & LEARY, 1996).

Der Aufbau eines AAS sieht folgendermaßen aus: Lichtquelle (Hohlkathodenlampe), Atomisierungseinheit (Flamme) mit Probeneinführungssystem, Monochromator, Detektor (Photomultiplier, Halbleiterdetektor), Signalausgabe/Steuerung.

### 3.8.2 Analytischer Teil

Die Methode wurde eingesetzt, um die Elemente Na, K, Cu, Zn in verschiedenen Gesteinen quantitativ zu bestimmen. Die benötigten Gesteinsproben wurden in einer Achatschale händisch zu einem feinen Pulver zerrieben, das auch für die RFA-, die ICP-MS-, die ICP-OES- und für die PXRD-Analyse verwendet wurde.

Die benötigten Aufschlüsse (HF/HNO<sub>3</sub>) und die Messungen selbst wurden von Dr. Körner (Department für Umweltgeowissenschaften) und seinen Assistenten durchgeführt und betreut. Es wurde ein „GBC 933A“-Flammen-Atomabsorptionsspektrometer verwendet. Vor den Proben wurden Standards analysiert, um das Gerät zu kalibrieren. Es wurde auf die Konzentration in der unbekannt Probe rückgerechnet.

## 3.9 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

### 3.9.1 Allgemeines

Diese Technik erlaubt es Proben fester (selten flüssiger) Natur qualitativ als auch quantitativ auf ihre elementare Zusammensetzung hin zu untersuchen. Gepresste, homogene Gesteinspulver (Presspillen mit Bindemittelzusatz: z. B. Polyvinylalkohol-Lösung) oder Schmelzpillen (mit Di-Lithiumtetraborat =  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) werden mit Röntgenstrahlung bestrahlt, welche mit der Probe wechselwirkt (durch Anhebung und Rückfall von Elektronen auf bestimmte Energieniveaus in den Elementen), und damit wird eine energetisch niedrigere Sekundärstrahlung, die Röntgenfluoreszenzstrahlung, freigesetzt. Diese Strahlung kann mit verschiedenen Detektoren aufgefangen werden, die jeweils entweder kurz- oder längerwellige Röntgenstrahlung sensitiver registrieren (bis etwa Mangan: Zählrohr = Proportionalzähler, dann Szintillationszähler für Elemente ab Eisen). Gemessen wird gegen Standards (Standardproben), deren Elementkonzentrationen bekannt sind und in einem probenähnlichen Bereich liegen. Gut analysiert werden können Elemente mit einer Ordnungszahl  $\geq$  Natrium, da die Fluoreszenzstrahlung der leichteren Elemente sehr niedrigerenergetisch ist und schon am Weg zur Detektion teilweise oder ganz verloren geht. Moderne Geräte können jedoch auch leichtere Elemente (ab Beryllium) analysieren.

Die Röntgenstrahlung entsteht durch Beschuss einer Anode mit beschleunigten Elektronen. Je nach Anodenmaterial (z. B. Molybdän, hier Rhodium) weist die Röntgenstrahlung (charakteristische Röntgenstrahlung,  $K\alpha_1$ ,  $K\alpha_2$ ,  $K\beta$ ) in einem scharf begrenzten Wellenlängenbereich eine besonders hohe Intensität auf (Peak). Weiters entsteht sogenannte Bremsstrahlung, die nicht charakteristisch ist, sondern nur von der Abbremsung der Elektronen an der Anode herrührt. Ihre Intensität ist über einen weiten Wellenlängenbereich verteilt und weist die Form eines Buckels auf. Dieser lässt sich mit einer Filterfolie aus einem Element, das im Periodensystem um eine oder zwei Ordnungszahlen vor dem Anodenmaterial steht, weitgehend ausblenden. Die restliche (größtenteils charakteristische) Röntgenstrahlung wechselwirkt mit der Probe (Press- oder Schmelztablette), woraufhin diese ihrerseits Röntgenstrahlung, und zwar niedrigerer Energie (Fluoreszenzstrahlung), abgibt. Der Strahlenlauf erfolgt dabei im Vakuum, um das Messsignal nicht zu verfälschen. Nachdem die Strahlung einen Kollimator passiert

hat, wird sie mit einem energiedispersiven Detektor (siehe Abschnitt REM mit EDS) oder einem wellenlängendispersivem System, das auch hier eingesetzt wurde, detektiert. Letzteres besteht aus einem oder mehreren Einkristallen (z. B. LiF, je nach zu analysierendem Wellenlängenbereich verschieden), an denen die polychromatische Fluoreszenzstrahlung gemäß der Bragg'schen Gleichung (siehe Punkt 3.7.1) an deren Netzebenen, die den fixen (Klimatisierung notwendig) und bekanntem Abstand  $d$  voneinander haben, reflektiert (genauer gesagt gebeugt) und in ihr Spektrum aufgefächert wird. Der Kristall dreht sich dabei mit einer bestimmten Winkelgeschwindigkeit um eine Achse, wobei nacheinander die Reflexionsbedingung für die verschiedenen Wellenlängen der Fluoreszenzstrahlung, welche von den verschiedenen Elementen in der Probe herrühren, erfüllt wird. Um ein Signal zu erhalten, muss der Detektor mit der doppelten Winkelgeschwindigkeit des Kristalls um die Achse geschwenkt werden. Probe, Kristall und Detektor müssen dabei immer auf einem Kreis, dem sogenannten Rowland Kreis, liegen, damit das System fokussiert ist. Hier gilt:

$$\lambda = \frac{d}{r} \cdot L \quad (7)$$

wobei  $\lambda$  die Wellenlänge,  $d$  den Netzebenenabstand,  $r$  den Kreisradius und  $L$  die Distanz zwischen Probe und Kristall bezeichnet. Das Spektrum setzt sich aus der Impulsrate in Abhängigkeit vom Glanzwinkel zusammen. Eine Energieauflösung von 20 eV bis 5 eV kann erreicht werden. Sie wird meist für die Röntgenenergie von 5.9 keV (Mn  $K\alpha$ -Linie) angegeben. Eine relative Messgenauigkeit von 0,1 bis 0,5 % kann erreicht werden. Die Nachweisgrenze liegt meist bei wenigen ppm bis 100er ppm, je nachdem, ob Schmelzpillen oder Presspillen analysiert werden (EHRHARDT, 1989; MARKL, 2004; HAHN-WEINHEIMER et al., 1995).

Prinzipieller Aufbau: Röntgenröhre, Filterfolie, Probe, Kollimator, Analysekristall(e), Kollimator, Detektoren (Gasdurchflusszähler für leichte Elemente, Seal Counter (Xenon-gefüllt) für Übergangselemente, Szintillationszähler für schwere Elemente)

### 3.9.2 Analytischer Teil

Die Methode wurde eingesetzt, um die elementaren Zusammensetzungen (Haupt- und Nebenelemente) der verschiedenen Gesteine der Vorkommen zu erfassen und jene dann mit anderen Analysen (F-AAS, ICP-MS, ICP-OES) vergleichen zu können.

Die Herstellung der Press- und Schmelzpillen erfolgte unter Anleitung von Mag. Nagl (Department für Lithosphärenforschung), der für die Betreuung des Gerätes und Messungen am selbigen zuständig ist. Die Messung der Proben und deren Auswertung erfolgte durch Mag. Nagl.

Es wurde ein „PW2400“-Röntgenspektrometer (Philips) mit Rhodium-Anode zur sequenziellen Messung verwendet. Als Software kam Panalytical SuperQ Vers. 4 in Verwendung. Das Gerät wurde mit Standardproben kalibriert und es wurde gegen Referenzmaterialien mit ähnlicher Pauschalchemie gemessen. Die Ergebnisse wurden matrixkorrigiert.

Analysiert wurden zwei Marmortypen aus Winkl (weißer Marmor und Bändermarmor) sowie einer aus Lichtenau. Der Silikatmarmor aus Kochholz wurde nicht analysiert, weil die Ergebnisse aufgrund der Eigenart des Gesteins, nämlich verschiedene dünne Schichten aus mehrheitlich (aber nicht ausschließlich) Karbonat, Silikat und Sphalerit, nicht gut zugeordnet hätten werden können. Eine Aufbereitung des Gesteins in die drei Hauptanteile wäre, wenn überhaupt möglich, nur unter enormen Zeit und Arbeitsaufwand möglich gewesen. In Anbetracht des ohnehin schon sehr großen Arbeitsaufwandes (3 Vorkommen, 11 Analysemethoden) wurde auf diese Analyse verzichtet. Es wurden aber mehrere Proben dieses Gesteins quer zur Schichtung genommen und mittels PXRD sowohl qualitativ als auch quantitativ auf die Mineralgehalte hin untersucht. Weiters wurden Nebengesteine der Marmore analysiert, nämlich der Amphibolit aus Kochholz und ein Biotitgneis aus Winkl. Die Gesteinspulver wurden den schon zuvor in einer Achatschale händisch hergestellten Pulvern für die PXRD-Analyse entnommen. Es wurden sowohl Presspillen für die Messung der Spurenelemente als auch Schmelzpillen zur Messung der Hauptelemente hergestellt und analysiert.

Von den verschiedenen Gesteinen wurden per Hand ca. 15 g in einer Achatschale zu einem möglichst feinen Pulver zermahlen und anschließend bei 110 °C für 10 h getrocknet, um das adsorptiv gebundene Wasser auszutreiben. Zur Feststellung des LOI

(loss of ignition = Glühverlust = GV) wurde das Material für die anschließende Herstellung von Schmelzpillen (je 5 g) bei 1050 °C für 3 h im Muffelofen geglüht, um eventuell vorhandenes zweiwertiges Eisen aufzuoxidieren und das CO<sub>2</sub> der Karbonate auszuglühen. Das geglühte Material wurde mit genau der 5-fachen Menge Flussmittel (Di-Lithiumtetraborat) vermengt. Es wurde wässrige LiBr<sub>2</sub>-Lösung als Anti-Benetzungsmittel beigemischt. Mittels automatischem Phillips Perl'X3-Aufschlusssystem wurden die Mischungen im Platintiegel aufgeschmolzen und mittels Luftstrahl zu einer Glas-Schmelztablette gekühlt (Homogenisierung). Das restliche Gesteinspulver wurde mit Polyvinylalkohol-Lösung gut vermengt und mit einer hydraulischen Presse zu Pulverpresslingen verdichtet. Anschließend wurden die Presslinge bei 70 °C über Nacht getrocknet (NAGL, pers. Mitt., 2008).

### **3.10 ICP-OES-Analyse (Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry)**

#### **3.10.1 Allgemeines**

Diese Methode wird in den Geo- und Materialwissenschaften vor allem zur qualitativen und quantitativen Analyse von Gesteins- und Wasserproben eingesetzt. Haupt- und Nebenelementen können sehr genau bestimmt werden, zur Spurenelementanalyse eignet sich diese Methode zwar auch gut, jedoch gibt es genauere (ICP-MS, Graphitrohr-AAS,...).

Eine in Flüssigkeit gelöste Probe wird angesaugt, fein zerstäubt und mittels Argon-Trägergas in ein 6000- 10000 °C (je nach Zone) heißes Plasma (z. B. Argon-Plasma) eingebracht und dort stark zu (hauptsächlich) Ionen angeregt. Die Hitze wird durch Elektronen erzeugt, die durch ein an Spulen anliegendes Hochfrequenzfeld beschleunigt werden und mit den Atomen kollidieren und so das Plasma aufheizen. Wenn die Ionen nach Rekombination mit Elektronen in einen energetisch niedrigeren Zustand zurückfallen, geben sie dabei elektromagnetische Wellen (Photonen) charakteristischer Wellenlänge ab. Die Photonen werden mit einem Monochromator detektiert. Dieser ist mit einem Photomultiplier oder Halbleiterdetektor verbunden. Detektiert wird die auftretende Intensität bei einer bestimmten Wellenlänge. Die Energien der abgegebenen Wellen sind atomspezifisch und lassen sich so den einzelnen Atomspezies zuordnen,

wobei ca. 70 Elemente simultan gemessen werden können. Das elektromagnetische Signal kann dabei an zwei verschiedenen Stellen empfangen werden, je nachdem axial oder radial gemessen wird. Um die Fülle von auftretenden Spektrallinien der vielen bei hoher Temperatur gleichzeitig analysierten Elemente auflösen zu können (spektrale Interferenzen), wird speziell für diese Methode ein guter Monochromator (Echelle-Monochromator) benötigt, der das Licht in sein Spektrum auffächert. Die Nachweisgrenze liegt normalerweise im Bereich weniger ppb oder etwas darüber (je nach Verdünnungsfaktor der verdünnten Messlösung; hoher Verdünnungsfaktor ist schlecht für die Nachweisgrenze) und ist damit deutlich besser als bei der F-AAS aber schlechter als bei der ICP-MS. Das Messen von Untergrund, Kalibrations-Standards, Blindwerten, internem Standard und Referenzproben erlaubt eine umfassende Fehlerkorrektur und somit die Errechnung von Werten, die den wahren Konzentrationen besser entsprechen. Gleichzeitig stellen sie eine Kontrolle dar, um Fehlerquellen zu vermeiden. Gute Übersichten bieten z. B. HEINRICHS & HERMANN (1990) oder FLETCHER (1981).

Prinzipieller Aufbau: Probeneinführungssystem (Zerstäuber), Anregungsquelle (Plasmafackel), Monochromator, Detektor (CCD), Signalausgabe/Steuerung

### **3.10.2 Analytischer Teil**

Die Methode wurde eingesetzt, um die elementaren Zusammensetzungen der verschiedenen Gesteine der Vorkommen (vor allem Haupt- und Nebenelemente, aber auch manche Spurenelemente) zu erfassen und jene dann mit anderen Analysen (F-AAS, ICP-MS, RFA) zu vergleichen.

Die Herstellung der Probenlösungen und Standards sowie die Messungen und teilweise auch deren Auswertung erfolgten durch Dr. Körner (Department für Department für Umweltgeowissenschaften) und seinen Assistenten.

Die Analysen wurden mit einem "Optima 5300 DV"-Gerät (Perkin Elmer) durchgeführt.

Die benötigten Gesteins- und Sphaleritproben wurden aus den schon zuvor für andere Analysen hergestellten Pulvern entnommen. Anschließend wurde ein HF/HNO<sub>3</sub>-Aufschluss (Säureaufschluss: schlechtere Effizienz, Spurenelementnachweis genauer) und ein Lithiumborat-Aufschluss (Schmelzaufschluss: gute Effizienz,

Hauptelementnachweis) von Nebengesteinen (Amphibolit aus Kochholz, Biotitgneis aus Winkl) der Marmore durchgeführt. Die Sphaleritproben aus den drei verschiedenen Vorkommen wurden mittels Königswasser/HNO<sub>3</sub>-Aufschluss aufgeschlossen.

Das Gerät wurde vor der Analyse der eigentlichen Gesteinsproben mit drei (bei der Hauptelementmessung) bzw. vier (bei der Spurenelementmessung) wesentlich unterschiedlich konzentrierten Multielement-Kalibrations-Standard-Lösungen geeicht. (Verdünnungen von 1/1000, 1/100, 1/10, unverdünnt und blanc = Untergrund = reines Lösungsmittel). Die Analyse der Gesteinsproben erfolgte aus verdünnten Lösungen (1 : 10) für die Hauptelemente, um den Detektor nicht zu beschädigen (zu hohe Konzentrationen beschädigen diesen) und aus konzentrierten für die Spuren und die SEE. Für den Lithiumborat-Aufschluss wurden zwei Blindwerte (nur Lithiumborat-Lösung) mitgemessen. Als interner Standard (Vermeidung von z. B. ungleichmäßig fördernder Ansaugpumpe) wurde jeweils Rhodium verwendet. Bei der Messung der Gesteinsproben wurden drei Referenzmaterialien mit bekanntem und ähnlichem Chemismus als Proben mitgemessen. Für den ZnS-Aufschluss wurden sechs wesentlich verschieden konzentrierte Kalibrationsstandards verwendet.

### **3.11 ICP-MS-Analyse (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry)**

#### **3.11.1 Allgemein**

Diese Methode ist die genaueste aber gleichzeitig auch sehr kompliziert und aufwändig, wenn es darum geht, Proben qualitativ und vor allem quantitativ auf ihre Elemente hin zu untersuchen. Sie ist über einen großen Konzentrationsbereich einsetzbar und kann von den Hauptelementen bis zu den Ultraspuren alle Konzentrationsbereiche der messbaren Elemente einer Probe erfassen (Gew.-%-Bereich bis ppt; letzteres nur für einige Elemente). Es können ebenfalls über 70 Elemente beinahe simultan gemessen werden. Besonders eignet sie sich auch zur Bestimmung von Isotopenverhältnissen, was z. B. zur Altersbestimmung von Gesteinen verwendet werden kann. Das setzt aber einen speziellen Typ von Detektor voraus, das Multikollektormassenspektrometer, dessen Funktionsweise hier nicht weiter erläutert wird.

Der Anregungsteil und das Probeneinführungssystem sind die gleichen wie bei der ICP-OES-Analyse, jedoch wird eine andere zerlegende Einheit verwendet. Es ist ein Massenspektrometer (Quadrupol-Massefilter), das die vom Plasma über das Ionentransportsystem eintreffenden Ionen unter Hochvakuum nach ihrem Masse zu Ladungsverhältnis aufsplittet. Dafür wird an gegenüberliegenden Stäben ein durch ein elektrostatisches Gleichfeld überlagertes phasenverschobenes Hochfrequenzfeld angelegt. Nur Ionen mit gleichem Masse- zu Ladungsverhältnis gelangen bei einer bestimmten Spannung zum Ausgang und damit zum Detektor. Durch einen Massenscan, auch peak hopping genannt (Änderung der anliegenden Spannung mit der Zeit) kann das gewünschte Massen- zu Ladungsverhältnis für bestimmte Ionen eingestellt werden (in wenigen Mikrosekunden), wobei in kurzer Zeit die meisten Elemente des Periodensystems mehrmals analysiert werden können. Man spricht daher von einer quasi-simultanen Messtechnik. Es kann ein Messbereich von einem bis mehrere hundert oder tausend atomic mass units (amu) gescannt werden, wobei in den Erdwissenschaften der Bereich zwischen 6 und 238 amu interessant ist (entspricht den Elementen Li bis U). Die Ionen prallen auf einen Detektor, wo sogenannte Dynoden die Energie jedes auftreffenden Ions (schlägt Elektronen aus der Dynode) in ein entsprechendes elektrisches Signal umwandeln und verstärken, welches dann ausgelesen werden kann. Die Stromstärke, also das Signal, ist dabei abhängig von der Anzahl und der Masse der eintreffenden Ionen.

Einige Elemente werden aufgrund ihrer zerstörerischen Wirkung auf das Gerät bzw. fehlender oder nur teilweiser Ionisation nicht gemessen. Dazu gehören z. B. die Edelgase, H, C, N, O, F, S und Cl. Ein Problem bei der Auswertung stellen die sogenannten Masseninterferenzen dar (im Gegensatz zu den spektralen Interferenzen bei der ICP-OES). Sie rühren daher, dass viele zu analysierende Elemente die gleichen amu aufweisen wie Fremdstoffen, die unweigerlich, v. a. im Randbereich des Plasmas, entstehen. Dieses Problem kann aber meist mit etwas Rechenaufwand klein gehalten werden. Gemessen werden bei dieser Methode Intensitäten bei bestimmten amu. Man kann erstere also gegen die entsprechende Atomspezies auftragen. Die Methode ist anfälliger gegen Störeinflüsse von außen als die ICP-OES-Analyse, was die Messungen sehr aufwändig macht. Dafür können bei geeigneten Bedingungen die genauesten Ergebnisse erzielt werden (HEINRICHS & HERMANN, 1990).

Prinzipieller Aufbau: Probeneinführungssystem (Zerstäuber), Anregungsquelle (Plasmafackel = Ionenquelle), Ionentransportsystem (Ionenlinsen = Blenden), Massentrennungseinheit (Quadrupol-Massefilter), Detektor (Dynoden), Signalausgabe/Steuerung

### **3.11.2 Analytischer Teil**

Die Methode wurde eingesetzt, um Neben- und Spurenelemente der verschiedenen Gesteine der Vorkommen zu erfassen und jene dann mit anderen Analysen (F-AAS, ICP-OES, RFA) vergleichen zu können.

Die Herstellung der Probenlösungen und Standards sowie die Messung und teilweise deren Auswertung erfolgte durch Dr. Körner (Department für Department für Umweltgeowissenschaften) und seinen Assistenten.

Die Analysen wurden mit einem "Elan 6100"-Gerät (Perkin Elmer Sciex) durchgeführt. Das Gerät wurde vor der Analyse der eigentlichen Proben mit Standard-Lösungen geeicht. Die Proben wurden aus den gleichen schon für die anderen Messungen vorbereiteten Gesteinspulvern entnommen. Die Analyse der Proben erfolgte aus verdünnten Lösungen. Es wurden HF/HNO<sub>3</sub>-Aufschlüsse verwendet.

Ein Amphibolit aus Kochholz und ein Schiefer aus Winkl wurden der Analyse unterzogen.

## **3.12 CHNS-Elementaranalyse**

### **3.12.1 Allgemeines**

Die Methode dient hauptsächlich der qualitativen und quantitativen Bestimmung der Elemente H, C, N, S und optional auch O in organischen und anorganischen Verbindungen.

Die Bestimmung erfolgt mittels Verbrennungsanalytik. Bei Temperaturen von bis zu 1800 °C wird die in Zinnbehältern verwahrte Probe verbrannt. Die bei der Verbrennung entstehenden Gase werden durch einen Helium-Gasstrom abtransportiert. Danach erfolgt die Reduktion der Stickoxide zu Stickstoff. Das restliche Gasgemisch mit Anteilen von H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, und SO<sub>2</sub> wird anschließend in Adsorbentien spezifisch gebunden und nacheinander durch Aufheizen wieder freigesetzt. Ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor bestimmt quantitativ nacheinander die verschiedenen Gase. Auf Grundlage von

Eichkurven werden die Ergebnisse berechnet. In festen und auch flüssigen Proben können so die Gehalte der Elemente H, C, N, S und optional auch O bis auf ca. 0,002 % genau bestimmt werden ([www.elementar.de](http://www.elementar.de); [www.univie.ac.at/Mikrolabor/chn](http://www.univie.ac.at/Mikrolabor/chn)).

### 3.12.2 Analytischer Teil

Die Analyse sowie die Auswertung erfolgte durch Dr. Körner, P. (Department für Umweltgeowissenschaften).

Zuvor schon für die ICP-OES-Analyse hergestellte Sulfidpulverkonzentrate von den verschiedenen Vorkommen wurden mittels eines „Vario-Macro-CHNS“-Elementaranalysegeräts (Elementar) auf ihre Gehalte an H, C, N und S überprüft.

## 3.13 S-Isotopenanalyse

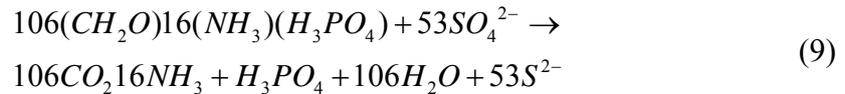
### 3.13.1 Allgemeines

Die Methode eignet sich in Verbindung mit anderen zur Bestimmung der Genese von Lagerstätten, da sie z. B. Informationen über die Herkunft der Isotope, Gleichgewichtsbedingungen, Beteiligung von Organismen und Bildungstemperaturen geben kann.

Prinzipiell können stabile von instabilen Isotopen unterschieden werden. Letztere zerfallen, dem Zerfallsgesetz (BATEMAN, 1910):

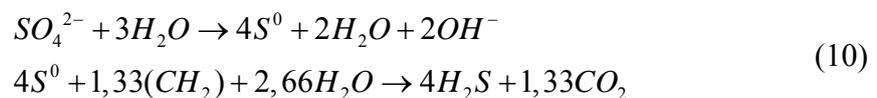
$$N = N_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad (8)$$

in einer bestimmten Halbwertszeit, in leichtere Isotope, solange, bis ein stabiler Zustand erreicht wird (stabiles Isotop). Ihr Anteil an der Probe verändert sich also mit der Zeit. Die momentanen Mengenverhältnisse in der Probe können in der Geochronologie zur Altersbestimmung herangezogen werden. Anteile von stabilen Isotopen von O, C oder S werden durch andere Prozesse in Gesteinen oder Mineralien angereichert oder verringert. Hier spielen physikalische, chemische und biologische Prozesse eine bedeutende Rolle. Ein Beispiel für einen Fraktionierungsprozess ist die bakterielle Sulfatreduktion (BSR):



Sie findet bei niedrigen Temperaturen bis etwa 140 °C statt (POHL, 2005). Ein anderer wichtiger Faktor bei der Fraktionierung ist die Temperatur (Abb. 24).

Die thermische Sulfatreduktion (TSR) ist der zweite wichtige Prozess, der zur Bildung von Sulfid-Schwefel führt:



Organische Substanz, bzw.  $\text{Fe}^{2+}$  bei höheren Temperaturen, werden zur Reduktion genutzt. Die TSR gewinnt bei höheren Temperaturen zunehmend an Bedeutung, außerdem fällt über 140 °C die bakterielle Sulfidproduktion aus. Die TSR variiert mit der Temperatur und das  $\delta^{34}\text{S}$  der Sulfide gleicht sich > 200 °C dem Wert der Sulfate an, aus denen der S kommt (SCHROLL, 2008)

Lagerstättenbildende Vorgänge reichern bestimmte Isotope an, andere werden weggeführt. Daher kann durch Bestimmung der Verhältnisse der verschiedenen Isotope zueinander auf bestimmte Bildungsprozesse zurückgeschlossen werden, wie hier am Bsp. Schwefel (Fraktionierungsgesetz):

$$\delta^{34}\text{S}[\text{‰}] = \frac{\left(\frac{{}^{34}\text{S}}{{}^{32}\text{S}}\right) - \left(\frac{{}^{34}\text{S}}{{}^{32}\text{S}}\right)_{\text{std.}}}{\left(\frac{{}^{34}\text{S}}{{}^{32}\text{S}}\right)_{\text{std.}}} \cdot 1000
 \tag{11}$$

Analysiert werden die Proben mit einem Massenspektrometer, dessen prinzipieller Aufbau im Kapitel 3.11.1 skizziert ist. Es wird das Verhältnis zweier Isotopen zueinander gemessen und mit einem Standard verglichen. Für Schwefel ist dieser Standard der „Canyon Diabolo Troilit“ (CDT), ein Meteorit. In Meteoriten sind die Schwefelisotope kaum fraktioniert, und das Verhältnis von  ${}^{34}\text{S}$  zu  ${}^{32}\text{S}$  liegt nahe 1 und definiert den Bezugswert, nämlich 0. Positive Werte bedeuten Anreicherung von

schwerem Schwefel, negative bedeuten Anreicherung von leichtem Schwefel. Abb. 22 veranschaulicht einige verschiedene Reservoirs von Schwefel mit Bezug auf deren  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert.

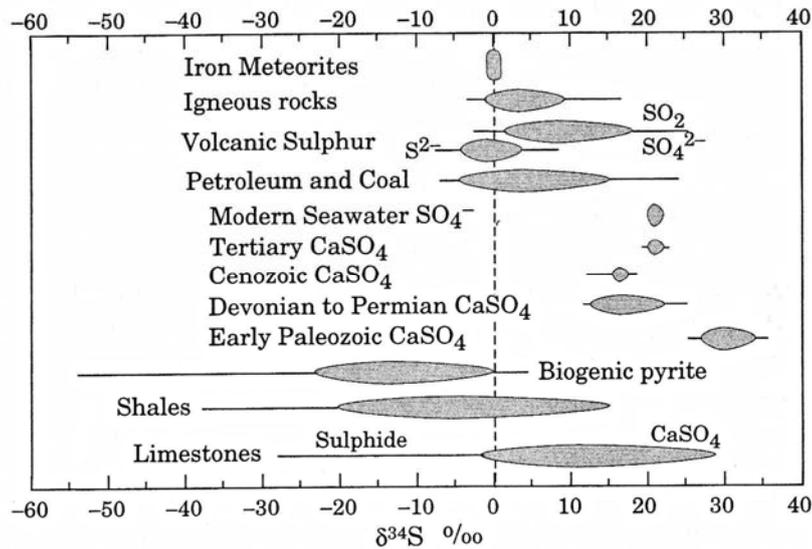


Abbildung 22:  $\delta^{34}\text{S}$  für verschiedene Reservoirs von Schwefel (nach HOEFS, 1997); v. a. Evaporite weisen meist eine schwere S-Isotopen-Signatur auf.

Schwefel aus kontinentalen Evaporiten weist im Gegensatz zu dem aus marinen Evaporiten jedoch eine relativ leichte Isotopensignatur auf, da meteorische Wässer Einfluss nehmen, welche leichten Schwefel mit  $\delta^{34}\text{S}$  um 8 ‰ aufweisen. Die  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte der kontinentalen Evaporite bewegen sich dann meist zwischen 8 und 10 ‰  $\delta^{34}\text{S}$ .

Das Meerwassersulfat war im Kambrium bis ins Devon besonders reich an schwerem Schwefel (Abb. 23) mit Werten um 25 ‰  $\delta^{34}\text{S}$ , abgesehen von einer Spitze im Trias.

Zwischen schwefelhaltigen Phasen, die im Gleichgewicht koexistieren, besteht eine Schwefelisotopenfraktionierung (Abb. 24). In der Reihe  $\text{FeS}_2$ - $\text{ZnS}$ - $\text{CuFeS}_2$ - $\text{PbS}$  nimmt unter Gleichgewichtsbedingungen der  $^{34}\text{S}$ -Gehalt kontinuierlich ab (RYE & OHMOTO, 1974). Die um einen bestimmten Betrag differierenden Isotopenwerte des Schwefels entsprechen somit der Bildungstemperatur kogenetischer Erze. Gute Temperaturwerte können mit Mineralpaaren errechnet werden, deren Kurven weit auseinanderliegen.

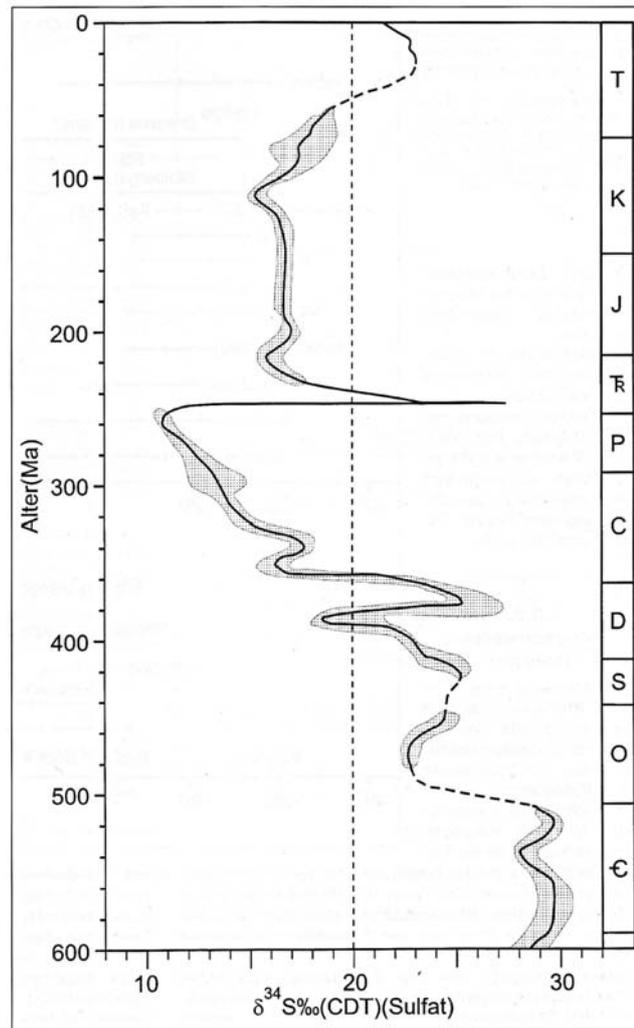


Abbildung 23: Zeitabhängigkeit des Gehalts an  $^{34}\text{S}$  im Meerwassersulfat nach HOLSER (1995).

Die Bestimmung der Temperatur ist sehr stark von der Genauigkeit und den Standardabweichungen der Schwefelisotopenmessungen abhängig (RYE & OHMOTO, 1974; SCHROLL et al., 1997). Eine Standardabweichung von  $0,2 \text{ ‰ } \delta^{34}\text{S}$  bei der Messung bedeutet eine Schwankungsbreite von  $0,0 - 0,4 \text{ ‰ } \delta^{34}\text{S}$  für ein Mineralpaar. Abhängig vom Mineralpaar ergibt das eine Schwankungsbreite von einigen bis vielen 10er  $^{\circ}\text{C}$ . Die Methode eignet sich also nur zur groben Abschätzung der Bildungstemperaturen.

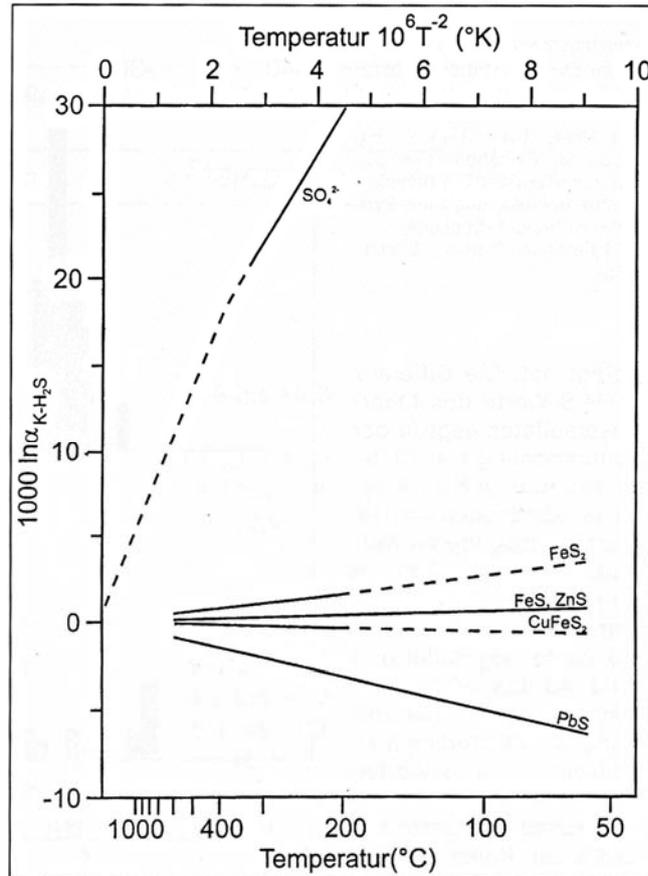


Abbildung 24: S-Isotopenfraktionierung bezogen auf Pyrit (modifiziert nach RYE & OHMOTO, 1974); es werden zwei verschiedene Mineralspezies benötigt, um auf die Bildungstemperatur rückschließen zu können. Je weiter die entsprechenden Linien auseinanderliegen, desto genauer wird die Abschätzung. Sulfid-Sulfat-Mineralpaare erlauben eine genauere Temperaturabschätzung als Sulfid-Sulfid-Paare.

### 3.13.2 Analytischer Teil

Zuvor sorgfältig unter dem Binokular aussortierte Sulfidkonzentrate von verschiedenen Vorkommen wurden auf ihre Schwefelisotopenzusammensetzung hin untersucht. Die gepulverten Proben wurden an der Fakultät für Physik in Wien von Dr. Pak analysiert.

Die Sulfidproben wurden in reines CdS umgewandelt und daraus mit  $V_2O_5$  das Messgas  $SO_2$  erzeugt, das auf seine Schwefelisotope hin untersucht wurde. Das Massenspektrometer ist durch eine Elektronenstoß-Ionenquelle, die das Messgas für die Messung ionisiert, und ein Doppeleinlasssystem charakterisiert. Zur Qualitätssicherung dienen IAEA-Referenzproben (CDT) und Laborstandards (PAK pers. Mitt., 2009).

## 4 Ergebnisse und Interpretation

### 4.1 Durchlichtmikroskopie

Angaben zur relativen Häufigkeit der Minerale und zum Achsenwinkel sind reine Schätzwerte.

#### 4.1.1 Kochholz

##### 4.1.1.1 Silikatmarmor

Der Silikatmarmor ist ein massives, äquigranulares, mittel- bis grobkörniges Gestein mit alterierenden, leicht deformierten Lagen aus mehrheitlich Karbonat (weiße Schichten), Silikaten und Karbonat (grüne Schichten) und Sphalerit (schwarzbraune Schichten). Diese rhythmisch alterierende Abfolge lässt an metamorph gewordene Sedimentschichten denken. Die aufeinander folgenden Schichten weisen verschiedene Dicken auf, zwischen unter einem Millimeter und mehreren Zentimetern. Die grüne Farbe rührt mehrheitlich von Lizardit her (KNOBLOCH, 2004b), Diopsid spielt eine untergeordnete Rolle. Die Karbonatschichten sind meist am dicksten (meist ein bis mehrere Zentimeter), die Stärke der sphalerit- und silikatreichen Schichten bleibt meist unter einem Zentimeter.

Makroskopisch lassen sich neben den Karbonatkristallen, wobei es sich fast ausschließlich um Calcit handelt (EDS, PXRD), gut die bis zu 3 mm großen Sphaleritkristalle, Graphitschuppen und hellgrüne Silikate (Lizardit, Diopsid) sowie gelbliche Kristalle (Olivin) erkennen. Weiters kommen Limonit in erdigen Massen und Krusten sowie weiße Krusten und feinschuppig-dichte Massen von Hydrozinkit (KOLITSCH & GRÖBNER, 2008) auf Grenzflächen von Sphalerit vor. Blassbräunliche, wabenartige Smithsonit-Aggregate konnten ebenfalls von KOLITSCH & GRÖBNER (2008) an Material aus den Sammlungen von Löffler und Knobloch festgestellt werden. Es handelt sich dabei um Zn-Sekundärminerale. An manchen Handstücken konnten Mangandendriten nachgewiesen werden. Selten durchziehen weiße, ca. 1 mm starke Schichten aus fasrigem Brucit (PXRD, REM/EDS) konkordant das Gestein. Das (weitgehende) Fehlen von Pyrit und Galenit, normalerweise immer mit Sphalerit vorkommend, zeichnet dieses Vorkommen besonders aus. Seltener sind Titanit, hellblauer Apatit und Talk. Hellbrauner Phlogopit kommt auf manchen Stücken

massenhaft vor. An manchen Proben konnten schöne fliederfarbene Spinell- und orange Klinohumitkristalle nachgewiesen werden (KNOBLOCH, 2004b; KOLITSCH & GRÖBNER, 2008). Forsterit kommt in Form von blass gelblichen, fettglänzenden, oft zerbrochenen und gerundeten Körnern vor (KOLITSCH & GRÖBNER, 2008). Weiters konnten zuvor genannte Autoren noch leicht magnesiumhaltigen Ilmenit als kleine, schwarze, undeutlich körnige Aggregate als auch Grafit und Phlogopit nachweisen. Für die Grünfärbung der Silikatschichten zeichnen sich Serpentinminerale sowie in kleinen Mengen Pyroxen (Diopsid) verantwortlich.

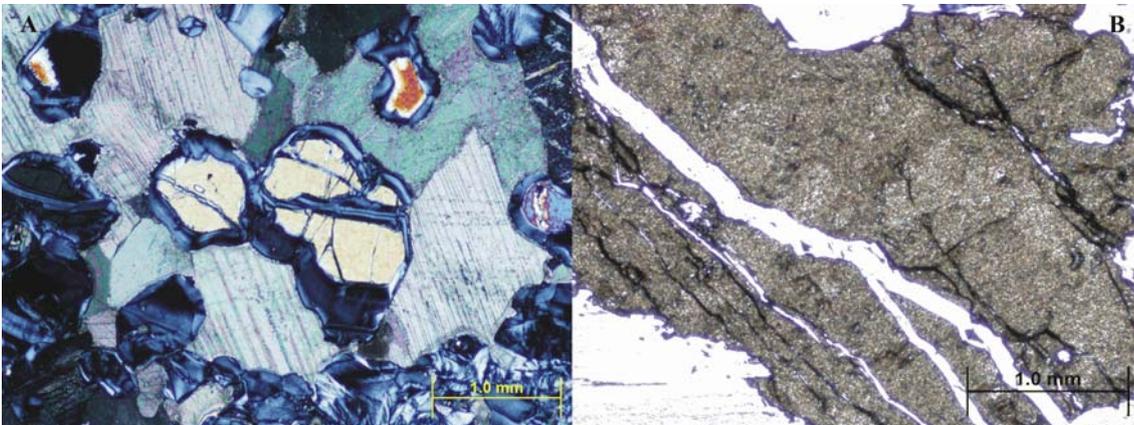
Mikroskopisch gesehen besteht das Gestein zu etwa 60 % aus Calcit, der überwiegend die Karbonatschichten aufbaut aber auch in den Silikatschichten zu finden ist. Die Kristalle sind hypidiomorph bis xenomorph ausgebildet und meist stark verzwilligt (Zwillingslamellen). In der Karbonatgrundmasse schwimmen oft einzelne Silikat Körner zwischen den äquigranularen Calciten. Es handelt sich hauptsächlich um Olivin und Pyroxen, teilweise oder gänzlich in Serpentinminerale umgewandelt. Mit dem daraus entstandenen Serpentin wurde auch eine zweite Generation an feinstkörnigem Calcit (oft durch Limonit gefärbt) gebildet.

- Olivin kommt als Nebengemengteil in stark zerbrochenen, farblosen, oft beinahe gänzlich in Serpentinminerale umgewandelten Körnern vor. Er wurde wahrscheinlich aus Dolomit bei der prograden Metamorphose gebildet, was auch erklären könnte, wieso jetzt fast kein Dolomit mehr in der Karbonatfraktion vorkommt. Im Zentrum der daraus resultierenden Serpentin Körner sind oft noch zerbrochene Reste mit den typischen Interferenzfarben der zweiten Ordnung und der hohen Lichtbrechung erkennbar. Olivin ist äquigranular und tritt sowohl idiomorph (selten) als auch in gerundeten Aggregaten auf. Die fortgeschrittenere Umwandlung und die schlechte Spaltbarkeit unterscheiden ihn zusätzlich vom sonst ähnlichen Pyroxen. Es handelt sich hier nach dem optischen Achsenwinkel zu schließen (um 90°) um das beinahe eisenfreie Endglied Forsterit.
- Pyroxen zeigt sich im Dünnschliff farblos bis leicht grünlich und bildet teilweise etwas größere Kristalle als Olivin. Er kommt auch wie dieser in der Karbonatmatrix (wenig) als auch in den Silikatschichten, welche hauptsächlich

durch diese Minerale aufgebaut werden, vor. In der Karbonatmatrix zeigt Pyroxen ähnliche, wenn auch nicht so starke Umwandlung in Serpentin, in den Silikatschichten wurden die Minerale jedoch nicht umgewandelt. Die Umwandlung erfolgt eher von Korngrenzen her, wenig in den Spaltrissen, wobei das in der Mitte verbliebene Restkorn kaum angegriffen ist. Dieser Neben- bis Hauptbestandteil zeigt oft starke Entmischungen in Form von Lamellen. Ortho- sowie Klinopyroxen sind meist hypidiomorph, manchmal xenomorph, entwickelt. Sie unterscheiden sich durch die Interferenzfarben und den Auslöschungswinkel. Beim Orthopyroxen handelt es sich um Enstatit bis Bronzit, beim Klinopyroxen um Diopsid.

- Serpentinminerale treten in diesen Dünnschliffen als Hauptkomponente auf und ersetzen in großen Mengen Olivin und Pyroxen. Sie wurden bei der retrograden Metamorphose durch Hydratation aus den Olivinen und Pyroxenen gebildet. Diese undulös auslöschenden, feinen und wirren Massen zeigen die für Serpentin typische Maschenstruktur. Serpentin erscheint mit kaum erkennbarem farblosen bis schmutzig-bäischem Pleochroismus. Meist färbt der durch die Serpentinbildung ebenfalls entstandene Limonit die direkte Umgebung der umgebildeten Körner. Feinster Calcit wurde ebenfalls bei der Umbildung gebildet. Senkrecht auf Spaltrisse von Pyroxen und Olivin sind manchmal feinste Chrysotilfasern erkennbar. Der Großteil des Serpentin besteht jedoch aus Lizardit (PXRD).
- Limonit wurde feinstverteilt mit Serpentin in dessen Umgebung gebildet.
- Talk kommt selten in der Nähe von teilweise zersetzten Silikaten in Form von feinen Massen vor.
- Muskovit ist ebenfalls selten und nur schwer von Talk zu unterscheiden, kommt aber im Vergleich dazu in größeren Blättchen vor.
- Farbloser Quarz ist an seiner undulösen Auslöschung erkennbar und kommt ebenfalls nur akzessorisch in xenomorpher Form vor.
- Brucit bildet feinstkristalline Lamellen von bis zu einem Millimeter Stärke und wurde durch PXRD- und EDS-Analysen von Serpentin unterschieden.
- Kleine rundliche, farblose Körner, die oft im Calcit eingebettet sind, stellen Apatit dar und treten akzessorisch auf.

- Amphibol wurde nur an einem einzigen Kristall nachgewiesen und ist stark zerbrochen und angelöst. Die charakteristische Spaltbarkeit, die noch erahnbare Kornform und die typisch strohgelbe Interferenzfarbe deuten auf Tremolit.
- Plagioklas ist weiß, zeigt Zwillingslamellen und einen Achsenwinkel von ca.  $70^\circ$ , was auf Andesin hinweist.
- Chondrodit, ein Vertreter der Humitgruppe, ist unsicher. Er hat extrem ähnliche Eigenschaften zu Olivin und auch eine ähnliche Struktur. Einige Eigenschaften weisen jedoch in diese Richtung, zum Beispiel die Auslöschungsschiefe von etwa  $30 - 40^\circ$  und die weißgelben Interferenzfarben sowie ein kaum sichtbarer Pleochroismus. Olivin löscht für gewöhnlich gerade aus und zeigt keinen Pleochroismus.
- Sphaleritkristalle, die im Dünnschliff dunkelbraun durchscheinend sind, sind oft zerbrochen und mit Karbonat wieder verheilt. Sie treten xenomorph auf. Zonierungen sind nicht erkennbar. Sphalerit tritt meist eng verknüpft mit den Serpentinmineralen auf, die möglicherweise auf Kosten des Dolomits gebildet wurden.



**Abbildung 25: Calcitmarmor von Kochholz:**

**A:** Tektonisch zerbrochene Olivine (hellgelbe Interferenzfarbe, zentral) mit Umwandlung in Serpentin entlang von Rissen und an Korngrenzen liegen in Karbonatmatrix (hohe Interferenzfarben, Lamellen). Die Kristalle am Rand sind fast alle komplett in Serpentin umgewandelt (Bild bei gekreuzten Polarisatoren);

**B:** Tektonisch zerbrochener Sphalerit (braun), mit Karbonat verheilt; es sind keine Zonierungen im Sphalerit erkennbar (Bild bei parallelen Polarisatoren).

Das Gestein ist ein granoblastischer Silikatmarmor mit Lagen aus Serpentin und Brucit und Nestern bis Lagen aus anderen Silikaten (v. a. Pyroxen). Die Karbonate weisen Kornverzahnung und Trippelkorn Grenzen auf. Das Gestein ist im Großen und Ganzen äquigranular, von den seltenen Brucitleisten, dem sekundären Calcit im Zusammenhang mit Serpentin und den selten etwas größeren Pyroxenen abgesehen. Das Gestein zeigt eindeutig die Spuren einer starken Metamorphose in hoher Amphibolitfazies (Mineralparagenese), oft sind aber nur mehr Anzeichen der letzten Überprägung in Grünschieferfazies zu erkennen (Rehydration; Serpentin, Brucit,...).

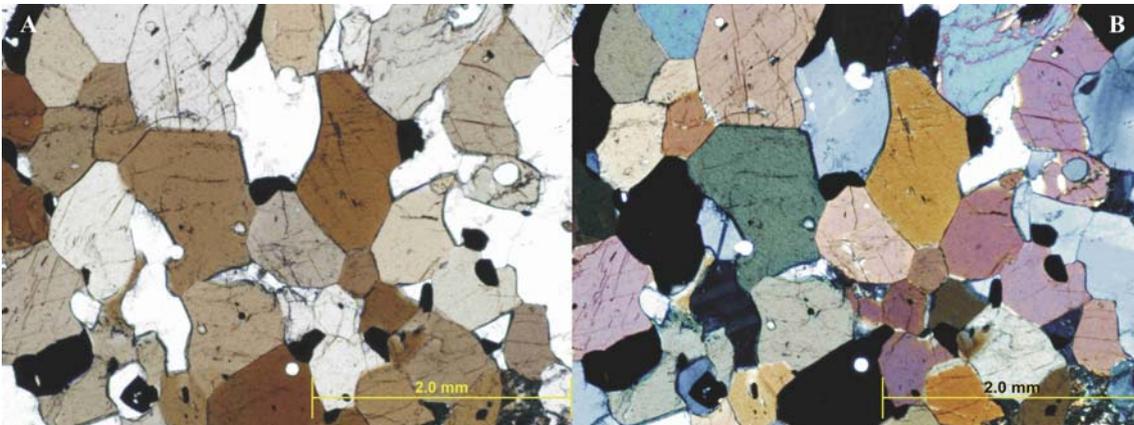
An einem hellen, feinkörnigen Granulit, der die Marmore begleitet, vom Autor jedoch nicht angetroffen wurde, konnten KOLITSCH & GRÖBNER (2008) noch die Minerale Rutil und Sillimanit nachweisen.

#### 4.1.1.2 Amphibolit

Der Amphibolit ist ein schwarzgrünes, massiges, mittelkörniges, melanokrates und gleichkörniges Gestein. Lagenbau ist nicht zu erkennen und die Bestandteile sind auch nur minimal eingeregelt, was eher auf einen Gabbro als auf Tuffablagerungen als Edukt hinweist. MATURA (1989) hat ebenfalls solche Amphibolite aus diesem Bereich beschrieben. Das Gestein kann somit als felsiger Amphibolit angesprochen werden. Er liegt im Hangenden konkordant zum Marmor und fällt mittelsteil bis steil nach SW ein. Makroskopisch lassen sich die Amphibole gut an ihren schwarzgrün-glänzenden Spaltflächen erkennen. Weiters kommen weißer Feldspat und grauer Quarz vor. Mikroskopisch fällt sofort der hohe Amphibol-Anteil auf, der bei etwa 50 % liegen dürfte. Es handelt sich um meist hypidiomorphe (auch idiomorph und xenomorph), kurzprismatische Kristalle von brauner bis hellbäsch-grünlicher Farbe. Bei manchen Kristallen ist die typische Amphibolspaltbarkeit gut erkennbar.

- Feldspat ist xenomorph, farblos und zeigt keine Spaltbarkeit. Es tritt Zwillingslamellierung sowohl nach dem Albit- als auch nach dem Periklin-Gesetz auf, wobei ersteres stark überwiegt. Die Lamellen sind relativ dünn und häufig. Der Achsenwinkel liegt um die 65°. Es handelt sich um ein Mischglied der Plagioklasreihe, wahrscheinlich Oligoklas. Der Anteil an Feldspat dürfte etwa 40 % ausmachen.

- Quarz ist ebenfalls xenomorph und farblos. Er löscht undulös aus, was auf die Druckbeanspruchung zurückzuführen ist. Mengenmäßig tritt er deutlich hinter Feldspat zurück.
- Apatit bildet oft kleine rundliche Einschlüsse, kommt aber auch eigenständig vor. Er ist farblos, zeigt keine undulöse Auslöschung und hat einen höheren Brechungsindex als Quarz. Mengenmäßig tritt er deutlich hinter Quarz zurück. Er tritt akzessorisch auf.
- Pyroxen tritt nur selten als Nebengemengteil in minimal hellgrünen bis farblosen, xenomorphen Individuen auf. Auslöschungsschiefe, Achsenwinkel, wie auch Doppelbrechung deuten bei einem Teil der Pyroxene auf einen Klinopyroxen hin, wahrscheinlich Diopsid, bei einem anderen auf Hypersthen.
- Granat ist in zart rosa gefärbten, xenomorphen Poikiloblasten vorhanden. Er tritt kataklastisch und nur akzessorisch auf.
- Sehr auffällig ist ebenfalls der hohe Gehalt an Erzpartikeln. Es handelt sich um meist hypidiomorph ausgebildeten (auch idiomorph und xenomorph) Ilmenit, der als Nebengemengteil etwa 5 % der Masse bildet.



**Abbildung 26: Amphibolit von Kochholz:**

**A: Polygonal-äquigranulare Textur mit braunen bis grünlich-grauen Hornblenden, weißem Feldspat (Oligoklas) und schwarzem Ilmenit, der bevorzugt an Trippelkornengrenzen liegt. Akzessorisch tritt etwas Apatit auf (Bild bei parallelen Polarisatoren).**

**B: Bei gekreuzten Polarisatoren ist teilweise die polysynthetische Zwillingslamellierung (Albit-Gesetz) der Feldspäte zu erkennen (linker unterer Quadrant).**

Das Gestein zeigt eine granoblastische Textur und ist polygonal-äquigranular ausgebildet. Besonders die Amphibole zeigen oft Trippelkorngrenzen, nicht nur untereinander, sondern auch mit Feldspat, was einen Gleichgewichtszustand andeutet. Die Korngrenzen verlaufen gerade. Feldspat, Quarz und vor allem Erzpartikel, die auch als Einschlüsse vorkommen, treten besonders an den Trippelpunkten auf. Der Amphibolit zeugt von einer Metamorphose in hoher Amphibolit- bis Granulitfazies. Die Textur und das Auftreten von Hypersthen und wenig Granat deuten schon eher Granulitfazies an. KUSCHNIG (1986) interpretierte das Ausgangsmaterial der Amphibolite der „Bunten Serie“ (Drosendorf-Formation) als kontinentale Basalte tholeitischer Zusammensetzung, HÖDL (1985) zog Ozeanbodenbasalte tholeitischer Zusammensetzung als Ausgangsmaterial der Rehberger-Amphibolite in Betracht.

#### 4.1.1.3 Syenitisches Ganggestein

Der Syenit ist ein massiges, grobkörniges, leukokrates, ungleichkörniges Gestein mit wenigen bis zu mehreren Zentimeter großen Einschlüssen aus dunklen Mineralien (v. a. Amphibol). Gut zu erkennen sind große Kristalle von hellem Pyroxen und dunklem Amphibol sowie Calcit und Muskovit, wobei Pyroxen ca. 50 % des Gesteins ausmacht. Die Farbe des Gesteins geht teilweise auch etwas ins grünlich-hellgraue (Pyroxen) und selten in ein zartes rosa. Die Annahme, dass es sich bei dem rosafarbenen Mineral um die Zoisitvarietät Thulit handeln könnte, konnte weder mit der Dünnschliffmethode, noch per PXRD bestätigt werden. Der Syenit ist in Form eines Ganges, der nahezu senkrecht steht und die anderen Schichten diskordant durchschlägt, entwickelt. Somit ist er also jünger als der Marmor und der Amphibolit. Er ist etwa 10 cm breit und im rechten Steinbruchteil anstehend. Feldspat ist nur akzessorisch vorhanden. Im Pulverdiffraktogramm ist die Feldspatkomponente gerade noch eindeutig sichtbar. Foide sind nicht vorhanden.

- Mikroskopisch fällt der hohe Anteil an Pyroxen auf (über 50%), teilweise mit Entmischungslamellen und Pyroxenspaltbarkeit. Es dürfte sich dabei hauptsächlich um Diopsid handeln. Oft ist dieser stark zersetzt und durch andere Mineralien ersetzt.

- Ein weiterer Hauptgemengteil ist Amphibol. Pyroxen und Amphibol bilden die Grundmasse des Gesteins.
- Calcit fällt sofort durch seine hohe Doppelbrechung auf und ist in manchen Bereichen als typischer Doppelspat entwickelt.
- Plagioklas ist farblos, weist nur eine schlechte Spaltbarkeit auf und kommt nur akzessorisch als kleine Kristalle, mit schönen Trippelkorngrenzen untereinander, vor. Es dürfte sich um Albit bis Oligoklas handeln.
- Serpentin bildet oft fein verteilte Massen in angelösten und zersetzten Pyroxenen und fällt durch die niedrigen Interferenzfarben und die undulöse Auslöschung auf.
- Apatit kommt akzessorisch in kleinen farblosen Körnern mit niedrigen Interferenzfarben vor.
- Sporadisch auftretende xenomorphe Quarzkörner unterscheiden sich von Apatit durch undulöse Auslöschung und einen niedrigeren Brechungsindex.
- Blättchen mit hohen und starken Interferenzfarben sind Muskovit zuzurechnen.
- Prehnit tritt als Umwandlungsprodukt der calciumreicheren Plagioklase akzessorisch auf.
- Ein selten in kleinen, fast komplett zersetzten Individuen vorkommendes Mineral fällt durch seine enorme Doppelbrechung auf. Möglicherweise handelt es sich um aufgrund radioaktiver Einschlüsse metamiktisierten Titanit oder ein Mineral der Epidotreihe, z. B. Orthit.

Das Gestein zeigt eine konsertale Verwachsung von Pyroxen und Amphibol. Das Pulverdiffraktogramm bestätigt den hohen Anteil an diesen Mineralien (58 % bzw. 16 %). Weiters stellen Prehnit (11 %) und Glimmer (v. a. Muskovit ca. 8 %) hohe Anteile. Trotz extrem hoher Anteile an mafischen Gemengteilen ist das Gestein als leukograt anzusprechen, da der mengenmäßig stark dominierende Diopsid dem Gestein eine helle Farbe verleiht.

#### 4.1.2 Lichtenau (Tremolitmarmor)

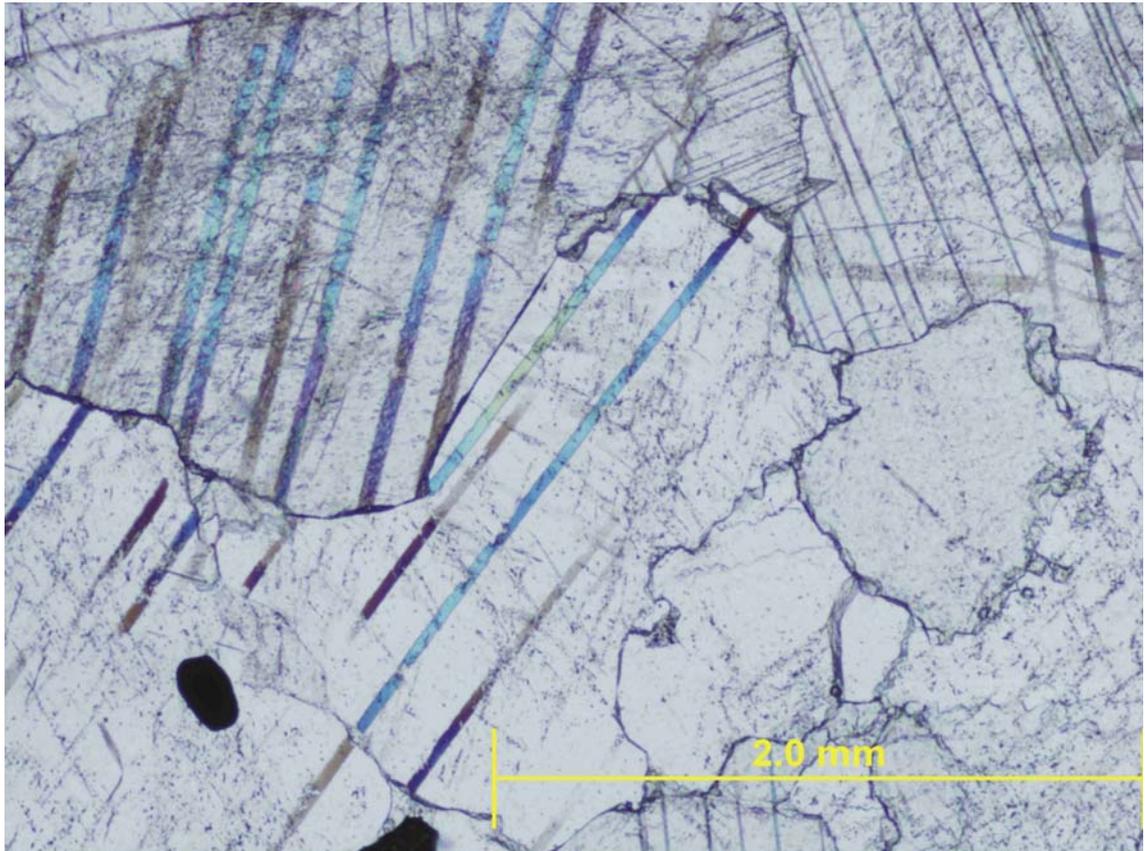
Der hier anstehende graue Marmor ist ein Tremolitmarmor, wobei die teilweise farblosen, meist aber durch feinste Graphiteinschlüsse grau gefärbten Tremolite Größen bis etwa 10 cm erreichen. Das Gestein ist mittel- bis grobkörnig und heteroblastisch (Tremolit, Diopsid). Die Bestandteile sind nicht ausgerichtet. Es treten aber auch Bereiche mit reinem weißen Marmor (unterer Steinbruchteil) und grau-weiß gebänderter Marmor auf. Die Silikatphasen spielen hier mengenmäßig eine geringere Rolle als in Kochholz.

Makroskopisch lassen sich neben den Karbonatkristallen, wobei es sich zu etwa 2/3 um Calcit, zu 1/3 um Dolomit (PXRD) handelt, gut die in den Erzlinsen und -lagen konzentrierten bis zu 5 mm (Ausnahmefälle bis 1 cm) großen Sphaleritkristalle erkennen. Meist ist Sphalerit eng mit Pyrit verwachsen und tritt massig auf. Es kommen aber auch Bänder und Schnüre jeweils nur eines Minerals vor. In den Erzlagen überwiegt meist Pyrit stark. Dieser ist sehr oft limonitisiert. In einer Kluft im oberen Steinbruchbereich konnten Pyrite mit einer Kantenlänge von etwa 1,5 cm geborgen werden (PRAYER & KÖRNER pers. Mitt., 2005). Die Matrix besteht aus feinem Chlorit und Calcit. Weitere makroskopisch erkennbare Minerale sind Titanit, Phlogopit und Apatit. Bei keinen farblosen Kristallen in Hohlräumen handelt es sich um das Zink-Sekundärmineral Smithsonit. Gelbe Krusten sind Greenockit und rühren wahrscheinlich vom erhöhten Cadmiumgehalt des Sphalerits her (BRANDSTÄTTER & NIEDERMAYR, 2005). Sepiolith wurde mittels PXRD nachgewiesen. Bei honigbraun glasglänzenden Turmalinkristallen handelt es sich um calciumreichen Dravit (PRISTACZ et al., 2009).

Weiters wurden kleine Mengen der Kupfer-Sekundärminerale Azurit und wahrscheinlich (Materialmangel) Malachit entdeckt. Ein grüner Glimmer stellte sich als eine seltene Chloritvarietät, nämlich Baileychlor heraus. Es kommen außerdem noch Galenit, hellbrauner Phlogopit und bläulicher Apatit sowie winzige Nadelchen aus Aragonit vor. Der FeO-Gehalt des hier schwarzbraunen Sphalerits liegt bei ca. 9 Gew.-% (BRANDSTÄTTER & NIEDERMAYR, 2005).

- Die Karbonatkomponente ist hier viel stärker vertreten als im Silikatmarmor von Kochholz. Die Kristalle sind hypidiomorph bis xenomorph ausgebildet, 2-3 mm groß und stark verzwillingt (Zwillingslamellen)
- Tremolit ist ein Nebenbestandteil und zeigt oft rhombenförmige Querschnitte. Die charakteristische Amphibolspaltbarkeit ist gut ausgebildet. Kristalle sind oft angelöst und wirken regelrecht zerfressen. Sie wurden in sekundäre Silikate (v. a. Schichtsilikate wie Talk und Muskovit) umgebildet.
- Muskovit taucht akzessorisch in Form kleiner Plättchen in der Nähe von oder in zersetzten Pyroxenen und Amphibolen auf
- Talk bildet akzessorisch etwas feinere Massen in der Nähe von Tremolit oder ersetzt diesen.
- Ein weiterer Nebenbestandteil ist Pyroxen, genauer Diopsid. Er kommt teilweise auch in größeren Blasten vor und zeigt Entmischungslamellen, die schief zu einer Spaltrichtung verlaufen.
- Skapolith liegt in kleinen, gerundeten, farblosen, aufgrund vieler Einschlüsse etwas schmutzig aussehenden Körnern in der Karbonatmatrix eingebettet.
- Titanit bildet selten kleine, schön ausgebildete idiomorphe Kristalle von rötlich-brauner Farbe.
- Sphalerit liegt oft neben zersetzten Tremoliten und ist auch mit diesen verwachsen. Er tritt xenomorph auf und ist im Dünnschliff dunkelbraun durchscheinend.
- Pyrit bildet idiomorphe Kristalle mit Trippelkorn Grenzen untereinander.

Die Karbonate bilden eine äquigranulare Grundmasse und das Mosaikgefüge mit gegenseitiger Kornverzahnung ist gut ausgebildet.



**Abbildung 27: Marmor von Lichtenau:**

**Karbonat mit gegenseitiger Kornverzahnung und Zwillingslamellen; im linken unteren Quadranten befindet sich ein idiomorpher Pyritkristall (schwarz) und ein Sphaleritkristall (dunkelbraun; parallele Polarisatoren).**

### 4.1.3 Winkl

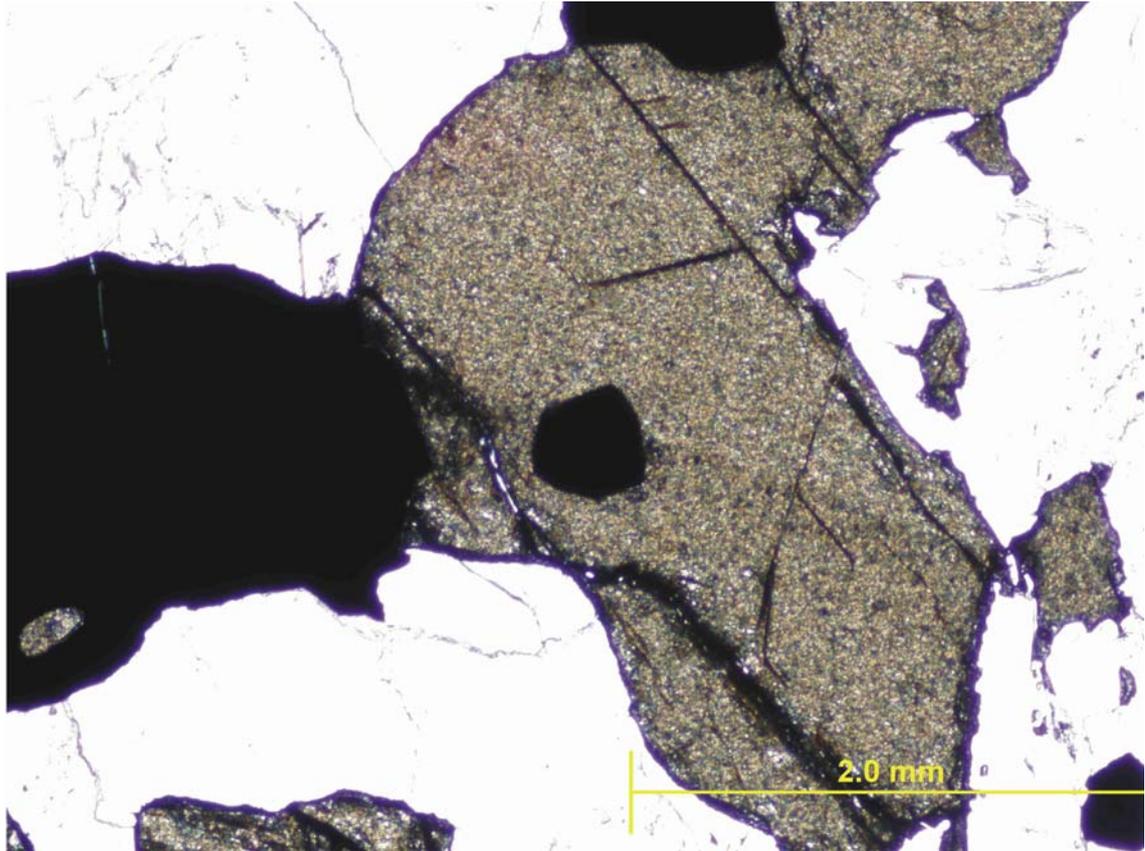
#### 4.1.3.1 Weißer Marmor

Das Dolomit- zu Calcit-Verhältnis im weißen Marmor liegt bei etwa 9 : 1, im Bändermarmor bei 1 : 2 (PXRD). Der Marmor ist ein massives, heteroblastisches (Diopsid), mittel- bis grobkörniges Gestein (nur im Ostteil feinkörnig) ohne Ausrichtung der Bestandteile, mit Erzlinsen und -schnüren im Millimeter- bis Zentimeterbereich.

Näher untersucht wurde nur der erzführende weiße Marmor aus dem Westteil des Steinbruches. Makroskopisch lassen sich neben den Karbonatkristallen (etwa 3 mm aber auch größer) gut die in den Erzlinsen und -schnüren konzentrierten, bis zu mehrere Millimeter großen Sphalerite und Galenite erkennen. Meist sind beide Erze eng miteinander verwachsen und treten massig auf. Es treten aber auch Linsen und Schnüre jeweils nur eines dieser Mineralspezies auf. Selten sind Silikate wie Pyroxen (Diopsid) oder hellbrauner Phlogopit erkennbar.

Mikroskopisch gesehen zeigt sich ein ähnliches Bild wie bei den Proben aus Lichtenau, der Anteil an Silikaten ist jedoch geringer. Diopsid ist hier viel häufiger als Amphibol.

- Die karbonatische Matrix zeigt eine granoblastische Struktur mit vielen Trippelkorngrenzen, an denen sich oft Erzphasen, entweder idiomorpher Pyrit oder xenomorpher Sphalerit, befinden. Die Karbonatkristalle sind stark verzwillingt und im Schnitt etwa 3 mm groß.
- Pyroxen bildet als Nebenbestandteil große Kristalle (bis 1,5 cm), zeigt Entmischungslamellen und die charakteristische Pyroxenspaltbarkeit. Oft sind Umwandlungserscheinungen erkennbar, z. B. in feinen Talk bzw. Muskovit. Es kommt sowohl Orthopyroxen als auch Klinopyroxen (Diopsid) vor.
- Amphibol kommt in Form von sich in Schichtsilikate wie Muskovit zersetzenden Kristallen als Nebenbestandteil vor.
- Muskovit ersetzt meist in Form feiner Plättchen Pyroxen und Amphibol und ist ebenfalls ein Nebenbestandteil.
- Farblose, kleine, gerundete Körner, die oft auch als Einschluss vorkommen, sind Apatit.
- Skapolith taucht selten in farblosen aber durch viele Einschlüsse schmutzig aussehenden ovalen Körnern auf.
- Mikroklin mit seiner charakteristischen Gitterung bei gekreuzten Polarisatoren ist in kleinen Mengen im sich zersetzenden Pyroxen zu finden.
- Plagioklas unterscheidet sich davon mit seinen anders entwickelten Zwillingslamellen und stellt ebenfalls nur geringe Mengen.
- Selten erscheinen Quarzkörner. Sie sind farblos, xenomorph, sehen frisch aus und löschen undulös aus.



**Abbildung 28: Veretzter Marmor von Winkl:**

**Sphalerit (braun) zeigt keine Zonierung und ist tektonisch zerbrochen. In der Mitte befindet sich ein idiomorpher Pyritkristall als Einschluss (schwarz), randlich befindet sich ebenfalls Pyrit. Die weiß erscheinende Grundmasse ist Karbonat (parallele Polarisatoren).**

#### 4.1.3.2 Biotitgneis

Der Biotitgneis ist ein schwarzgraues, massiges, feinkörniges, melanokrates und äquigranulares Gestein mit planarem Gefüge und erinnert makroskopisch gesehen eher an einen Glimmerschiefer. Biotit lässt sich gut an seinen schwarzbraun glänzenden Spaltflächen erkennen. Weitere Hauptkomponenten sind Feldspat und Quarz.

- Biotit zeigt sich mikroskopisch als gut eingeregelt Plättchen mit starkem, braun-grünlich-bäischem Pleochroismus und ist ein Hauptgemengteil (PXRD: 18 %).
- Quarz tritt sehr häufig auf und kommt in farblosen diskenförmigen Individuen mit undulöser Auslöschung vor (PXRD: 33 %).

- Feldspat ist auch ein Hauptgemengteil, teilweise verzwillingt und farblos (PXR: 49 %).
- Ein in meist hypidiomorphen bis idiomorphen kleinen Individuen und relativ großen Mengen vorkommendes Nebengemengteil ist Turmalin. Teils ist schön das im Querschnitt erkennbare Spitzbogendreieck und eine von innen nach außen verlaufende Farbzonierung entwickelt. Die inneren Bereiche sind dabei ocker-braun, die äußeren blau-grün. Der Pleochroismus verläuft etwa von grün nach hellbäsch.
- Farblose, kleine gerundete Individuen sind akzessorisch auftretender Apatit.
- Ebenfalls akzessorisch tritt sehr feiner Hellglimmer auf, der einen leichten Pleochroismus von farblos nach grünlich aufweist, möglicherweise Sericit.
- Auffällig sind dunkle, runde, pleochroitische Radiohöfe von sehr kleinen, dunklen Einschlüssen in Biotit. Womöglich handelt es sich dabei um teilweise metamikte Zirkoneinschlüsse.
- Akzessorisch tritt noch eine opake Phase auf.

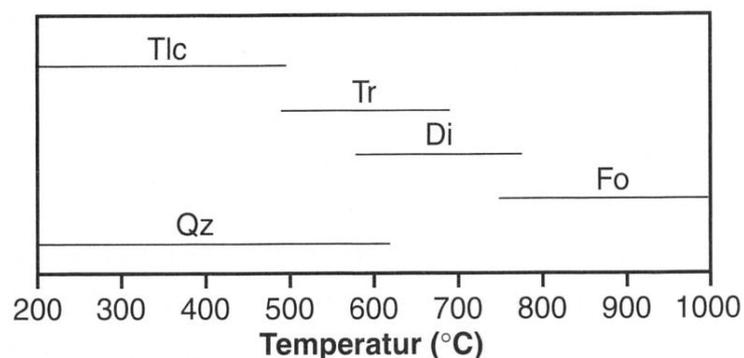
Weiters wurden von Herrn PRAYER und Herrn KÖRNER Amethyst, Quarz, Chalcedon, Achat und Eisenhydroxyde aus dem Steinbruch geborgen (pers. Mitt., 2005).

#### **4.1.4 Zusammenfassung über die Marmore**

Die Marmore der „Bunten Serie“ (Drosendorf-Formation) wurden schon intensiv von HÖGELSBERGER (1987) untersucht. Die hier gemachten Beobachtungen stimmen gut mit diesen Daten überein.

Für Marmore der „Bunten Serie“ eher untypisch (HÖGELSBERGER [1987] gibt stark Calcit-dominierte Marmore als typisch an), ist der teilweise recht hohe Anteil an Dolomit bzw. dessen starke Dominanz über Calcit (Dolomitmarmor) bei den hier untersuchten Proben. HÖGELSBERGER (1987) beschreibt einen gewissen Dolomit-Anteil als häufig, besonders in den Marmoren, die viel Tremolit führen. Diese Marmore treten recht häufig auf. Der Marmor in Lichtenau entspricht diesem Typ. Ein geringer Eisengehalt der Karbonate kann bestätigt werden, ebenso die idioblastischere Form von Dolomit gegenüber Calcit. Wechsellagerungen von Calcit und Dolomit können schön durch PXR an Marmoren von Winkl nachgewiesen werden. Graue Schichten

unterscheiden sich z. B. stark von weißen durch ein anderes Calcit- zu Dolomit-Verhältnis. Diese Art Bändermarmor kommt auch in Lichtenau vor. Die Pulverdiffraktogramme zeigen in Summe dann nur eine leichte Dominanz von Calcit über Dolomit. Die dolomitreichen Lagen werden von HÖGELSBERGER (1987) als Produkte primärer Dolomitisierung aus dem Spritzwasserbereich oder aus Salzpflanzen gedeutet. Als häufigste Akzessorien in den Marmoren nennt er Graphit, Titanit, Zirkon und Pyrit. Diese Mineralien kommen mehr oder weniger in allen hier untersuchten Marmoren vor. Ein wesentlicher Unterschied zu den von HÖGELSBERGER (1987) untersuchten Proben besteht in der Skapolith-Führung der Marmore. Er nennt dieses Mineral als Hauptbestandteil, in dieser Arbeit konnte es nur akzessorisch in zwei Marmoren festgestellt werden. Als sicher retrograd gebildete Minerale können Talk, Muskovit und Chlorit angesehen werden. Talk bildet sich in dolomithältigen Marmoren und ist an allen Fundorten präsent, selbst in Kochholz, wo Dolomit nur in geringsten Mengen vorkommt. Olivin, Pyroxen und deren Umwandlungsprodukt Serpentin (Lizardit und Chrysotil) sind dort stark vertreten, was auf einen früher höheren Dolomitgehalt hinweisen könnte. Das Magnesium des Dolomits könnte im Zuge der starken metamorphen Überprägung (amphibolit- bis granulitfaziell) zur Bildung von Olivin und später, im Zuge eine wasserreichen retrograden Ereignisses (grünschieferfazielle Metamorphose), zur Bildung von Serpentin und Talk geführt haben.



**Abbildung 29: Charakteristische Minerale in Dolomitmarmoren in Abhängigkeit von der Temperatur (MARKL, 2004). Forsterit und Diopsid in Kochholz weisen auf hohe Temperaturen während der Metamorphose hin (ca. 750 °C), Tremolit und Diopsid in Lichtenau auf ähnliche, vielleicht etwas tiefere Temperaturen. In Winkl zeigen Diopsid und Tremolit auch diese Temperatur (ca. 650 - 700 °C) an.**

Aufgrund der Paragenese in den Marmoren können die Metamorphosebedingungen abgeschätzt werden. In Summe kann eine Temperatur von ca. 700 °C angenommen werden.

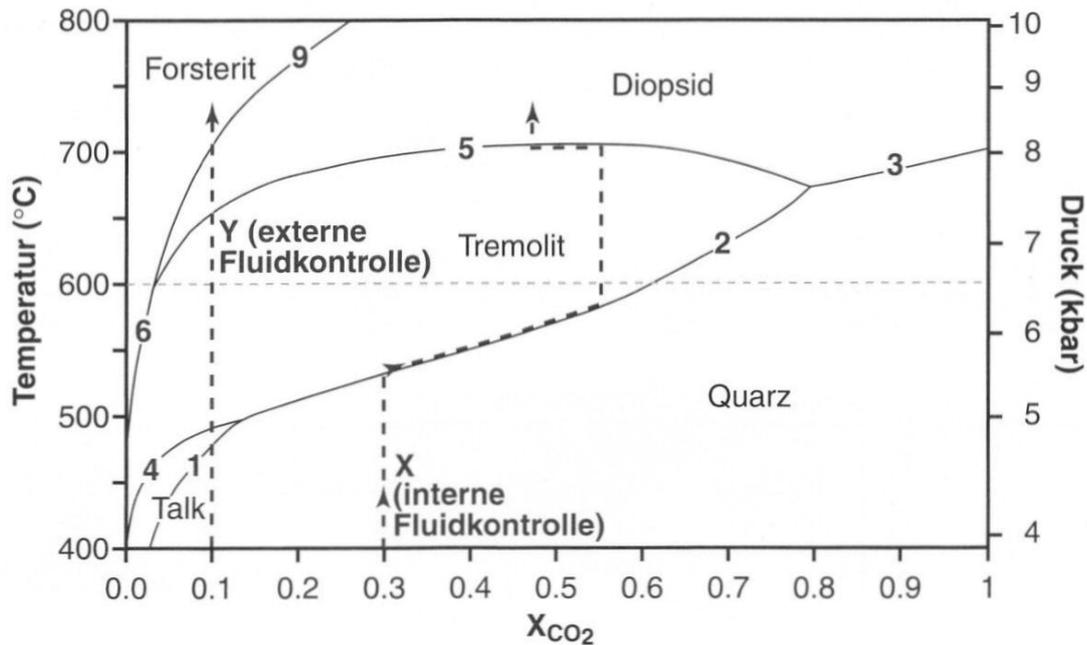


Abbildung 30: Geotherm-  $X_{CO_2}$ -Diagramm für dolomitreichen Marmor  $\pm$  Calcit (aus MARKL, 2004; nach BUCHER & FREY, 2002);  $X_{CO_2} = CO_2 / (CO_2 + H_2O)$ .

Im Geotherm-  $X_{CO_2}$ -Diagramm (Abb. 30) wird besser ersichtlich, welche Paragenesen bei welchen Temperaturen und Drucken vorkommen können. Ebenso kann auf die Zusammensetzung der Fluide Bezug genommen werden.

Ein Druck von 7 kb und eine Temperatur von etwa 700 °C erscheinen den Paragenesen zufolge (Kochholz: Calcit, Dolomit, Forsterit, Diopsid, Phlogopit; Lichtenau: Calcit, Dolomit, Tremolit, Phlogopit, [Diopsid]; Winkl: Calcit, Dolomit, Diopsid, Tremolit, Phlogopit) für alle drei Vorkommen plausibel. Das Fluid dürfte in allen Fällen  $H_2O$ -dominiert gewesen sein. Durch das Vorkommen von Forsterit aber auch Diopsid in Kochholz scheint der in Abb. 30 eingezeichnete Pfad Y das Fluid gut zu beschreiben, nämlich zu 70 - 95 % von  $H_2O$ -dominiert, also  $CO_2$ -arm. Das Fluid unterlag damit wahrscheinlich größtenteils einer externen Kontrolle, wie sie auch HÖGELSBERGER (1987) annimmt. Wollastonit, der in quarzreichen Marmoren bei einem  $H_2O$ -

dominierten Fluid (ab etwa 90 % aufwärts) oder bei hochtemperierten granulitfaziellen Bedingungen auftritt, kann in Kochholz nicht beobachtet werden. Das schränkt hier sowohl die vereinfachte Fluid-Zusammensetzung ( $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ ) auf ca. 0,1 - 0,3  $X_{\text{CO}_2}$  ein, als auch die Stärke der Metamorphose (obere amphibolitfazielle). Ein gewisser Aluminiumgehalt des Gesteins (ehemaliger Tonanteil, Silikate) hat in Kochholz noch zur Bildung der fliederfarbenen Spinelle geführt. In Lichtenau und Winkl kommt Forsterit nicht vor, jedoch Diopsid und Tremolit in unterschiedlichen Mengen. Das schränkt nach dem Diagramm von BUCHER & FREY (2002) die Peak-Bedingungen der Hauptmetamorphose auf 7 - 8 kb und 600 – 700 °C ein. Das Fluid entspricht dort somit eher dem Pfad X in Abb. 30 und ist in Winkl und Lichtenau etwas  $\text{CO}_2$  - reicher und intern dominiert. HÖGELSBERGER (1987) gibt für die Paragenese, wie sie in Lichtenau typisch entwickelt ist, eine Maximaltemperatur von 685°C, einen Druck von 7 kb und ein  $X_{\text{CO}_2} < 0,8$  an.

Abb. 31 gibt Reaktionen in silikathältigen Karbonatgesteinen an, wobei speziell die Reaktionen (6), (9) und (10) für Kochholz eine große Bedeutung zu haben scheinen. Tremolit und Dolomit bilden Olivin und Nebenprodukte. Diese Reaktionen könnten dort für die Armut an Dolomit und Tremolit, wie sie jetzt beobachtbar ist, verantwortlich sein. Reaktion (12) scheint für die Bildung der Brucit-Lamellen verantwortlich zu sein, welche ebenfalls nur in Kochholz vorkommen. Alle diese Reaktionen verbrauchen Dolomit.

Durch Rehydration (spätes Ereignis) wurde Olivin großteils in Serpentin (Lizardit und Chrysotil) aber auch in Talk umgebildet. Die obere Grenze von Tremolit (5) mit Bildung von Diopsid wurde in Lichtenau gerade noch erreicht, in Winkl deutlich überschritten (dortige Tremolit-Armut, Diopsid-reich). Speziell in Winkl und dort speziell im Marmor des östlichen Steinbruchteiles wurde bei der späten Rehydration viel Talk gebildet.

## Dolomitreiche Gesteinszusammensetzungen:

obere Grenze von Quarz		
(1) 3 Dol + 4 Qz + H <sub>2</sub> O	→	Tlc + 3 Cal + 3 CO <sub>2</sub> Talk
(2) 5 Dol + 8 Qz + H <sub>2</sub> O	→	Tr + 3 Cal + 7 CO <sub>2</sub> Tremolit
(3) Dol + 2 Qz	→	Di + 2 CO <sub>2</sub> Diopsid
obere Grenze von Talk		
(4) 2 Tlc + 3 Cal	→	Tr + Dol + CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O      Tremolit
obere Grenze von Tremolit		
(5) 3 Cal + Tr	→	Dol + 4 Di + H <sub>2</sub> O + CO <sub>2</sub> Diopsid
(6) 11 Dol + Tr	→	13 Cal + 8 Fo + 9 CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O      Forsterit
(7) 5 Cal + 3 Tr	→	11 Di + 2 Fo + 5 CO <sub>2</sub> + 3 H <sub>2</sub> O      Fo + Di
(8) 107 Dol + 17 Tr + 107 H <sub>2</sub> O	→	141 Cal + 4 Atg + 73 CO <sub>2</sub> Antigorit
obere Grenze von Diopsid		
(9) 3 Dol + Di	→	4 Cal + 2 Fo + 2 CO <sub>2</sub> Forsterit
obere Grenze von Antigorit		
(10) 20 Dol + Atg	→	20 Cal + 34 Fo + 20 CO <sub>2</sub> + 31 H <sub>2</sub> O      Forsterit
obere Grenze von Dolomit		
(11) Dol	→	Cal + Per + CO <sub>2</sub> Periklas
(12) Dol + H <sub>2</sub> O	→	Cal + Brc + CO <sub>2</sub> Brucit
obere Grenze von Brucit		
(13) Brc	→	Per + H <sub>2</sub> O      Periklas

## Quarzreiche Gesteinszusammensetzungen

obere Grenze von Dolomit		
(1) 3 Dol + 4 Qz + H <sub>2</sub> O	→	Tlc + 3 Cal + 3 CO <sub>2</sub> Talk
(2) 5 Dol + 8 Qz + H <sub>2</sub> O	→	Tr + 3 Cal + 7 CO <sub>2</sub> Tremolit
(3) Dol + 2 Qz	→	Di + 2 CO <sub>2</sub> Diopsid
obere Grenze von Talk		
(14) 5 Tlc + 6 Cal + 4 Qz	→	3 Tr + 6 CO <sub>2</sub> + 2 H <sub>2</sub> O      Tremolit
obere Grenze von Tremolit		
(15) 3 Cal + 2 Qz + Tr	→	5 Di + H <sub>2</sub> O + 3 CO <sub>2</sub> Diopsid
obere Grenze von Quarz und Calcit		
(16) Cal + Qz	→	Wo + CO <sub>2</sub> Wollastonit

Abbildung 31: Reaktionen in silikathaltigen Dolomiten (MARKL, 2004).

## 4.2 Auflichtmikroskopie

Übersichtsbilder der verschiedenen Anschliffe wurden frei aufgenommen. Alle anderen Bilder in diesem Kapitel wurden mittels einer auf das Auflichtmikroskop angebrachten Digitalkamera bei parallelen Polarisatoren angefertigt.

### 4.2.1 Kochholz (Sphalerit-Vererzung)



**Abbildung 32: Anschliff eines typischen, mit Sphalerit (dunkelbraun bis schwarz) vererzten Silikatmarmorstückes, aus Kochholz. Der alterierende Lagenbau ist gut zu erkennen.**

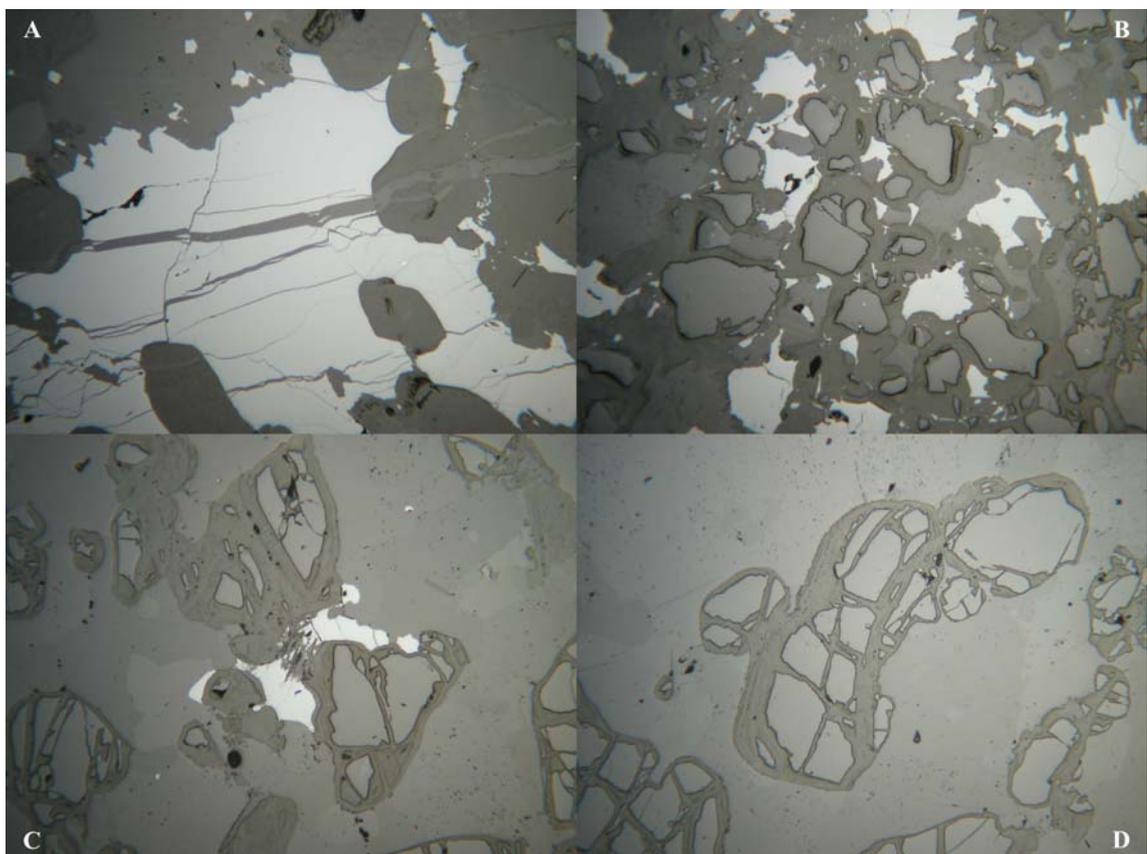
Im Handstück schon sehr auffällig sind die rhythmisch alterierenden Schichten im Marmor, die an rekristallisierte sedimentäre Gefüge erinnern. Dünne Erzschichten, die makroskopisch gesehen nur aus Sphalerit bestehen (mikroskopisch wenig Calcit, kaum Silikatminerale), wechseln mit grünen Lagen von hauptsächlich Silikatmineralien und weißen Karbonatlagen. Dabei kann die Dicke der Erzlagen von unter 1 mm bis etwa 2 cm betragen, meist liegt sie jedoch bei etwa 3 mm. Sphalerit erscheint sehr dunkel

(schwarzbraun) und tritt meist in unmittelbarer Nachbarschaft zu den durch Serpentinminerale grün gefärbten Silikatlagen, in Form eigener Lagen, auf. In den Karbonatlagen ist er jedoch kaum anzutreffen. Die Sphalerit ist wie der Marmor relativ grobkörnig entwickelt (Rekristallisation) und erreicht Größen von mehreren Millimetern. In der Regel sind die Einzelkristalle jedoch etwas kleiner, bis etwa 1 mm. Makroskopisch sehr auffällig ist auch das Fehlen von Pyrit und Galenit, welche normalerweise immer mit Sphalerit gemeinsam auftreten. Erst unter dem Auflichtmikroskop konnte in einem der Anschliffe kleinste Mengen von Galenit nachgewiesen werden.

Es wurden acht Anschliffe auflichtmikroskopisch untersucht.

Sphalerit ist unregelmäßig im Silikatmarmor verteilt. Die überwältigende Menge tritt geballt in Form xenomorpher Aggregate in eigenen Sphaleritschichten auf, die nur wenig Karbonat und Silikate enthalten, ein kleiner Anteil tritt in den Silikatschichten auf und nur geringe Mengen in den karbonatdominierten Schichten. In letzteren bildet Sphalerit auch selten hypidiomorphe bis idiomorphe Kristalle. Karbonat stellt in allen Fällen die Matrix dar und verkittet die stark angehäuften Fremdminerale. Sphalerit tritt sowohl als kleinste Partikel als auch in Aggregaten über einem Millimeter Größe auf. Eine Ausrichtung der Aggregate kann bei den Sphaleriten nur schwer erkannt werden. Es existiert eine geringe Elongation schräg zur Schichtung, was auf die Regionalmetamorphose zurückzuführen ist. Risse durch die Sphalerite sind häufig. Sie laufen subparallel zur Schichtung und sind mit Karbonat verheilt. Sphalerit bildet oft lange dünne Schweife und zeigt manchmal ausgefrante Korngrenzen (Drucklösung). Häufig sind konkave Formen zum Karbonat hin ausgebildet, das somit konvexe zeigt. Sphalerit und Silikate zeigen wechselseitig Einschlüsse, wobei Sphalerit immer xenomorph auftritt. Sphalerit zeigt außer den Einschlüssen von Karbonat noch extrem selten welche von Galenit und Chalkopyrit („chalkopyrite-disease“). In seltenen Fällen ersetzt Sphalerit entlang von Spaltrissen Silikate und wirkt in diese eingepresst (Drucklösung, Sphalerit reagiert plastisch, Silikate spröde). Des Öfteren lassen sich in unmittelbarer Nachbarschaft der teilweise in Serpentinminerale umgewandelten Olivine (retrograde Metamorphose, Hydratisierung) gut ausgebildete Sphalerite finden (zweite Generation). Letztere haben aber auch mit nicht alterierten Silikaten Korngrenzen.

Sphalerit ist dabei konkav, Silikate sind konvex ausgebildet. Bei gemeinsamem Auftreten umgibt Sphalerit teilweise die Silikate. Kolloforme Texturen oder Zonierungen, wie sie für viele Zinkerze typisch sind, konnten nicht nachgewiesen werden. An einem Korn konnte der bäumchenartige Ersatz von ZnS durch Karbonat entlang von Spaltrichtungen beobachtet werden. Das kann als späte und geringe Mobilisation gedeutet werden. Graphitschuppen können immer wieder in der Karbonatmatrix beobachtet werden und repräsentieren die Reste des organischen Materials der ehemaligen Sedimente.



**Abbildung 33: Auflichtmikroskopische Abbildungen von Anschliffen aus Kochholz:**

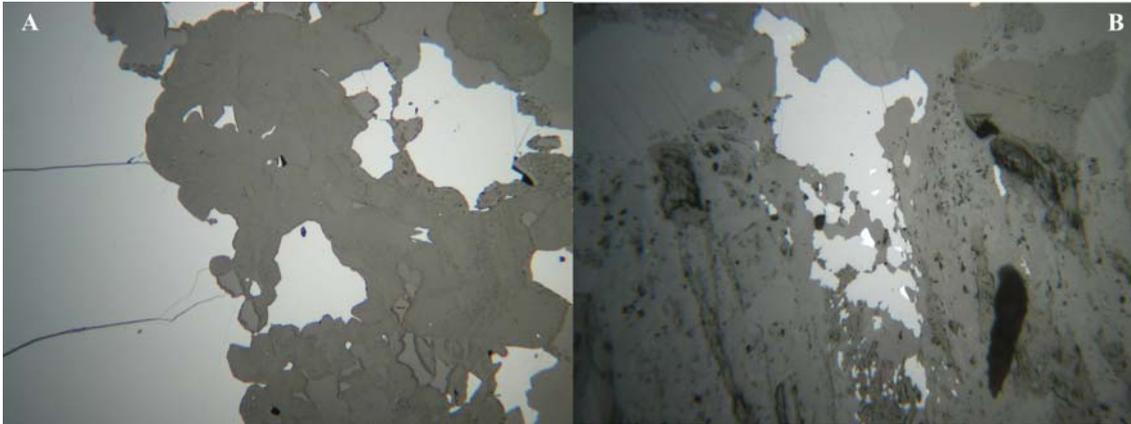
**A: Tektonisch zerbrochene, hellgraue, xenomorphe und mit Karbonat verheilte Sphalerit-Aggregate in Karbonat mit konkaven Korngrenzen zum Karbonat hin – Vergr. 50 x;**

**B: Xenomorpher, hellgrauer Sphalerit zwischen gerundeten Silikaten in Karbonatmatrix – Silikate teilweise mit Einschlüssen von Sphalerit – Vergr. 25 x;**

**C: Xenomorpher Sphalerit zwischen zerbrochenen, teilweise äußerlich in Serpentinminerale umgewandelten Silikaten in Karbonatmatrix – Vergr. 25 x;**

**D: Typische Umwandlung entlang der Risse und an Außengrenzen von zerbrochenen Silikatmineralen (Olivin, Pyroxen) in Serpentinminerale – Vergr. 25 x.**

Das Erz zeigt Risse, die mit neuem Calcit verfüllt sind. Es ist also deformiert worden. Folglich kann es spätestens während einer ausklingenden Metamorphose gebildet worden sein, anderenfalls wären die Kristalle unbeschädigt (trifft nur auf wenige, einzelne späte Neubildungen zu).



**Abbildung 34: Auflichtmikroskopische Abbildungen von Anschliffen aus Kochholz:**

**A: Hellgraue xenomorphe Sphalerit-Aggregate mit typisch konkaven Korngrenzen zum Karbonat (grau) hin;**

**B: Hellgrauer Sphalerit mit seltenen, kleinen, weißen Einschlüssen von Galenit in Brucit-Serpentin-Lamelle (grau, untere Bildhälfte).**

## 4.2.2 Lichtenau

### 4.2.2.1 Pyrit-Sphalerit-Vererzung

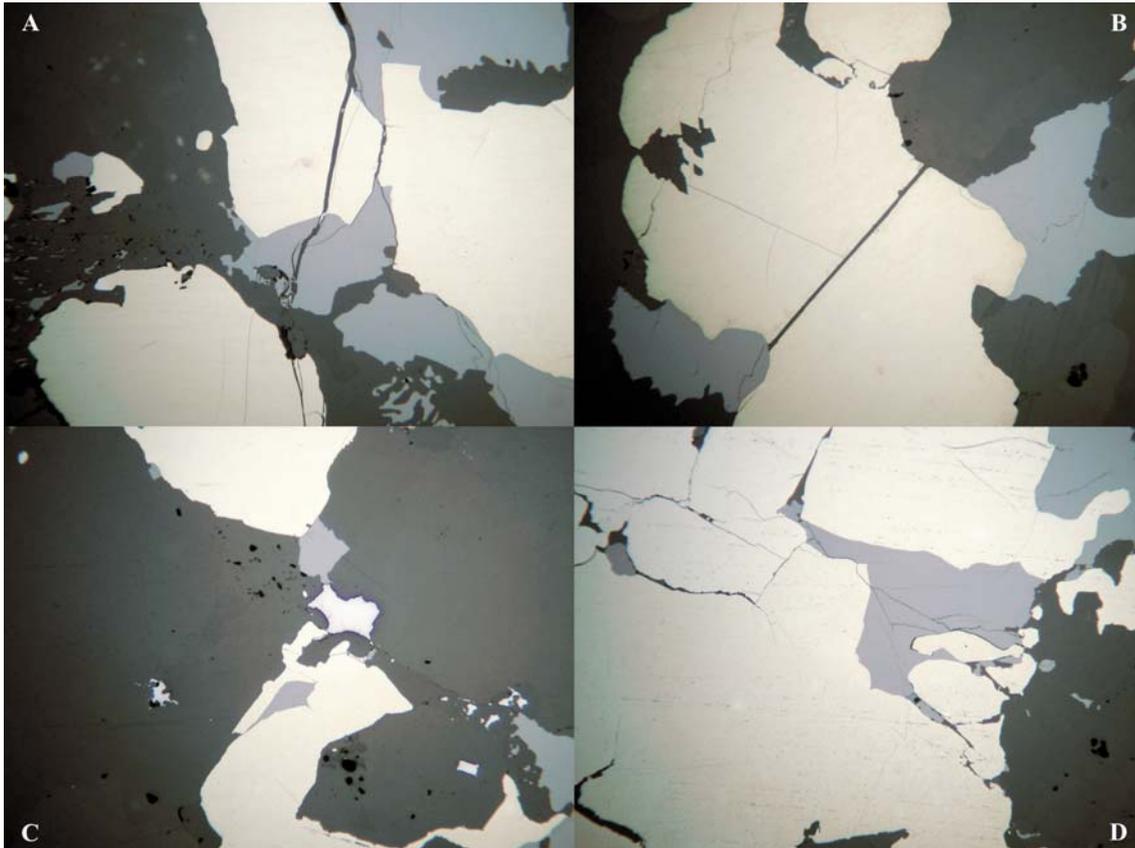
Pyrit dominiert mengenmäßig stark über Sphalerit. Galenit konnte makroskopisch nur an einem einzigen Handstück nachgewiesen werden. Die in den massiven Erzlinsen (selten) und –lagen konzentrierten Sphaleritkristalle sind meist eng mit Pyrit verwachsen. Es treten aber auch Linsen und Schichten jeweils nur eines Minerals auf. Die Erze sind stark rekristallisiert und weisen meist die Korngröße der Karbonatkristalle auf (1 - 3 mm), was auf eine gemeinsame Überprägung von Marmor und Erz hinweist. An einigen Handstücken konnten gelbe Krusten von Greenockit, sowie Zink-Sekundärminerale identifiziert werden. Greenockit wird ebenfalls als Sekundärmineral gedeutet, das sich aus einem gewissen Cadmiumgehalt des Sphalerits ableiten lässt (BRANDSTÄTTER & NIEDERMAYER., 2005). Der Großteil des Erzes ist jedoch unverwittert.



**Abbildung 35: Anstrich eines typischen, mit hauptsächlich Pyrit (schwarz-goldfarben) und Sphalerit (dunkelbraun) vererzten Marmorstückes aus Lichtenau.**

Es wurden insgesamt sieben Anstriche auflichtmikroskopisch untersucht, wobei drei Anstriche auf das Sphalerit-Pyrit Erz entfallen.

Die massiven Erzlagen und -linsen bestehen zumeist aus eng miteinander verwachsenen Massen von Pyrit und Sphalerit. Pyrit tritt mengenmäßig dabei oft stark in den Vordergrund, kann jedoch auch ganz fehlen. Sphalerit ist hypidiomorph bis xenomorph und bildet oft konkave Korngrenzen zu Pyrit und Karbonat aus. Ist Sphalerit eng mit Pyrit vergesellschaftet, umgibt er diesen teilweise. Trippelkorngrenzen zwischen den Pyritkristallen sind öfters zu beobachten, was auf Gleichgewichtsbedingungen bei deren Bildung hinweist. Pyrit tritt großteils hypidiomorph-gerundet (erste Generation) auf, bildet aber auch idiomorphe sowie xenomorphe Formen aus. Die Größe der Kristalle ist unterschiedlich. Große hypidiomorphe Kristalle und kleine idiomorphe am Rande von Sphaleritaggregaten (späte Neubildung bei abklingender Metamorphose) sind auffällig. Die Sphalerite weisen eine relativ einheitliche Größe auf.



**Abbildung 36: Auflichtmikroskopische Abbildungen von Anschliffen aus Lichtenau:**

**A: Hypidiomorphe Pyritkörner (gelblich) und xenomorphe Sphalerit-Körner (hellgrau) in Karbonat; Körner gemeinsam tektonisch zerbrochen und mit Karbonat verheilt – Vergr. 25 x;**

**B: Typischerweise außen an Pyrit (hellgelb) liegende Sphalerit-Aggregate (hellgrau); beide Minerale gemeinsam tektonisch zerbrochen – Vergr. 25 x;**

**C: Pyrit (gelblich), Sphalerit (hellgrau) und xenomorpher Galenit (weißgrau) in Karbonat – Vergr. 25 x;**

**D: Innig miteinander verwachsene und gemeinsam tektonisch zerbrochene Aggregate von Pyrit (gelblich) und Sphalerit (hellgrau) in Karbonat – Vergr. 25 x.**

Zwischen Sphalerit und Pyrit sind die Korngrenzen manchmal als typische „mutual grain boundaries“ mit sinuswellenförmigem Kontakt entwickelt, was auf gleichzeitige Bildung schließen lässt. An Ecken von Sphalerit fallen oft kleine Fortsätze von Pyrit (Entmischung) und Galenit (Druckschatten) auf, die sich tropfenförmig ins Karbonat fortsetzen. Galenit umgibt auch teilweise Sphalerit-Aggregate. Stark zersetzte und zerklüftete Silikate (Amphibol, Pyroxen), die unter den herrschenden Bedingungen instabil wurden, beherbergen entlang ihrer Spaltrisse oft xeno- und auch idiomorphe

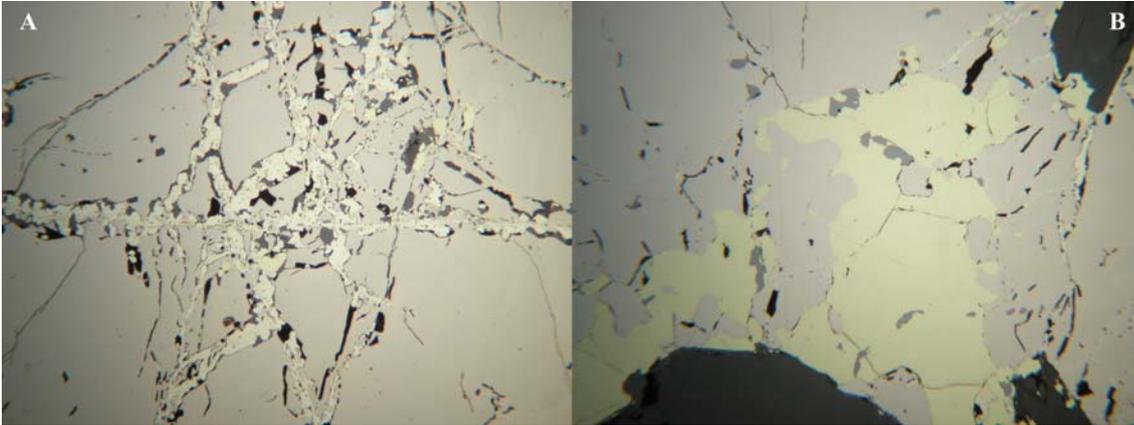
Erze. Galenit, der nur sehr spärlich und dann in Form von xenomorphen Aggregaten vorkommt, kann hier auch genannt werden. Meist füllt er jedoch kleine bis kleinste Klüfte und Hohlräume in Karbonat in der Nachbarschaft von ZnS aus, selten in der von Pyrit. In Kontakt mit Sphalerit weist Galenit konkave Kornformen auf. Möglicherweise wurde er etwas später gebildet. Chalkopyrit konnte frei nur bei einem Anschlag an einer Stelle beobachtet werden, tritt jedoch des Öfteren als Einschlüsse („chalkopyrite-disease“) in Sphalerit auf. Die Erze sind richtungslos körnig und weisen keinerlei Erstreckung in einer Vorzugsrichtung auf, was auf ein hydrostatisches Druckregime schließen lässt. Sphalerit weist außerdem Einschlüsse von Karbonat auf, selten von Pyrit. Letzterer beherbergt seinerseits ebenfalls Sphalerit- und Karbonateinschlüsse (annähernd gleichzeitige Bildung von Pyrit und Sphalerit). Hypidiomorphe Pyritkristalle der ersten Generation sind teilweise zerbrochen (spröde Deformation), die idiomorphen der zweiten Generation nicht. Letztere bildeten sich erst nach dem Höhepunkt der Metamorphose. Wenn Risse vorkommen sind diese meist mit Karbonat verheilt und setzen sich manchmal auch in angrenzenden Sphalerit fort, der alleine ebenfalls teilweise zerbrochen auftritt. Galenit zeigt keine Risse. Kolloforme Texturen oder Zonierungen, wie sie für viele Zinkerze typisch sind, konnten nicht nachgewiesen werden, da bei den hohen Temperaturen und dem hohen Druck der Metamorphose ein neues Gleichgewicht eingestellt wurde und die Erze stark rekristallisierten.

#### 4.2.2.2 Pyrrhotinblock

Pyrrhotin fand sich als ein durch Steinbrucharbeiten verfrachteter Block aus dem oberen Steinbruchbereich (KNOBLOCH & LÖFFLER pers. Mitt., 2004). Von diesem Erz wurden drei Anschläge untersucht.

Pyrrhotin ist, wie unter dem Auflichtmikroskop ersichtlich wird, sehr stark mit vielen dünnen aber auch einigen dicken Rissen zerklüftet. Manchmal beinhaltet er Hohlräume, die teilweise mit Silikaten und Karbonaten ausgefüllt sind. Hier wachsen oft schöne idiomorphe Karbonatkristalle (Dolomit, Siderit, eisenreicher Smithsonit; PXRD, EDS) von den Wänden in die Hohlräume. Sphalerit konnte als teilweise zerbrochene Kristalle, welche mit Karbonat oder Pyrrhotin verheilt sind als auch als traubige Massen an den Risswänden, festgestellt werden. Tropfenförmige Einschlüsse kommen selten vor. Chalkopyrit-Einschlüsse in Pyrrhotin sind sehr rar und klein. An deren Korngrenzen

können selten kleine Covellin-Kristalle beobachtet werden. Karbonate und Silikate, die in Pyrrhotin eingeschlossen sind, weisen ihrerseits auch Einschlüsse von Pyrrhotin auf.



**Abbildung 37: Auflichtmikroskopische Abbildungen von Anschliffen aus Lichtenau:**

**A: Teilweise mit Markasit (blassgelb) und Karbonat (grau) verfüllte Risse in Pyrrhotin-Matrix (rosa-grau) – Vergr. 25 x;**

**B: Xenomorphe Pyrit-Aggregate (gelblich) und Sphalerit (hellgrau) in Pyrrhotin (rosa-grau) – Vergr. 50 x.**

#### 4.2.2.3 Pytitstufe

Von diesem Erz wurde ein Anschliff untersucht.

Das Handstück stammt aus einer mit idiomorph kristallisiertem Pyrit ausgekleideten bzw. teilweise verfüllten senkrechten Spalte im Marmor. Die bis zu 1,5 cm großen Pyritkristalle befinden sich in einer sehr feinkörnigen grünlichen Chlorit-Matrix. Unter dem Auflichtmikroskop werden zahlreichen Karbonateinschlüsse im Pyrit ersichtlich. Der Pyrit ist meist stark zerbrochen und teilweise wieder mit Karbonat verheilt. Auf Spalten und in Hohlräumen sitzen perfekt ausgebildete unzerbrochene würfelige Pyritkristalle. An Korngrenzen und in Hohlräumen konnte Rutil festgestellt werden. Er zeigt bräunlich-gelbe Innenreflexe.

### 4.2.3 Winkl

Es wurden insgesamt sieben Anschliffe untersucht, davon entfallen fünf auf den westlichen mit Sphalerit, Galenit und Pyrit vererzten und zwei auf den östlichen nur mit Pyrit vererzten Steinbruchteil.

#### 4.2.3.1 Westlicher Steinbruchteil (Sphalerit-Galenit-Vererzung)

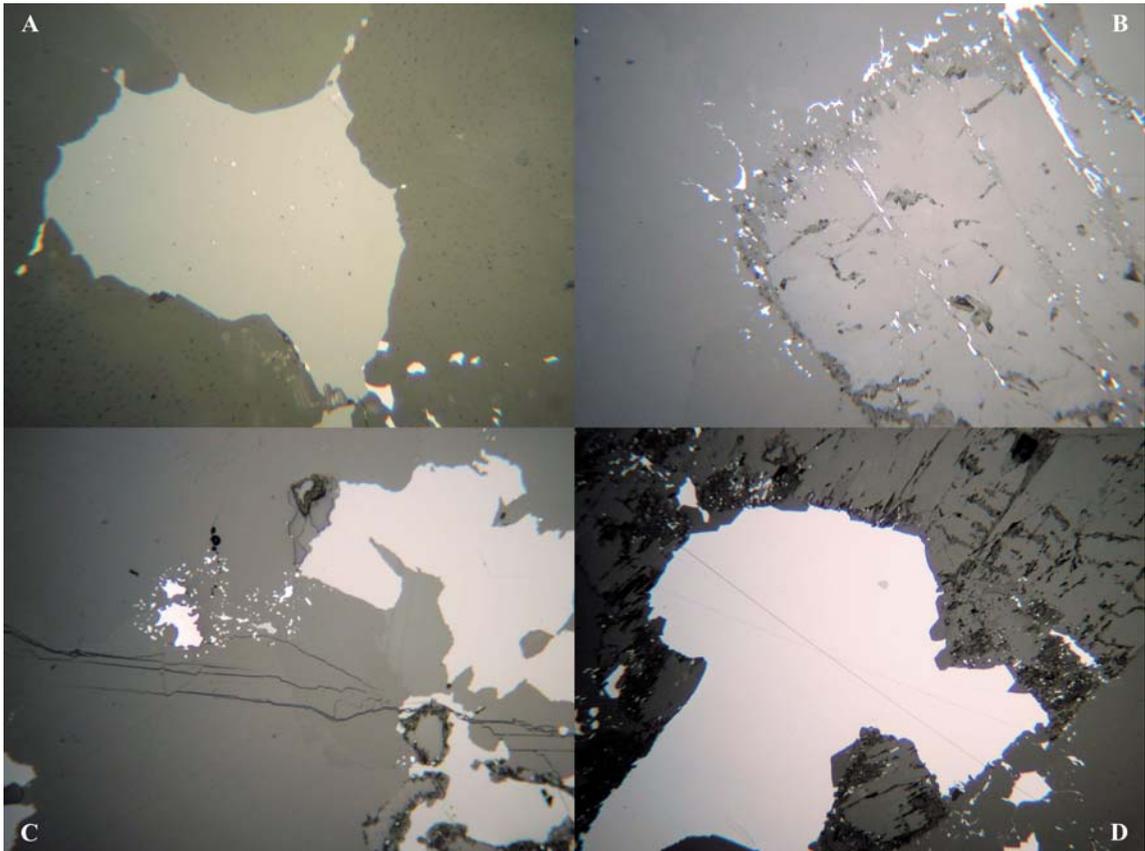


**Abbildung 38: Anschliff eines typischen mit Sphalerit (ocker) und Galenit (silbrig-schwarz) vererzten, weißen Marmorstückes aus Winkl.**

Die massiven flachen Erzlinsen und -nester bestehen zumeist aus eng miteinander verwachsenen Massen von Galenit und Sphalerit und sind meist zwischen 0,5 und 1 cm dick, selten etwas größer. Pyrit tritt hier mengenmäßig stark in den Hintergrund. Das Erz wurde hier nicht anstehend angetroffen, sondern aus größeren Blöcken kurz nach einer Sprengung geborgen. Die Blöcke konnten aber klar der darüberliegenden Steinbruchwand zugeordnet werden. Das Anstehende war zu dem Zeitpunkt größtenteils durch Blockschutt verdeckt. Das Sphalerit- zu Galenit-Verhältnis ist mit

etwa 1 : 1 anzugeben. Die grobkörnige karbonatische Matrix zeigt eine granoblastische Struktur mit vielen Trippelkorn Grenzen, an denen sich oft Erzphasen, entweder idiomorpher Pyrit oder xenomorpher Sphalerit, befinden. Die Pyrite erreichen nur selten mehr als 2 mm Größe. Die Karbonatkristalle sind stark verzwilligt und im Schnitt etwa 3 mm groß. Der Marmor ist hier relativ rein in Bezug auf den Silikatanteil. Seltene Kristalle von Pyroxen können jedoch 1,5 cm erreichen. Vererzt scheint nur der weiße Marmor zu sein, nicht jedoch der Bändermarmor.

Sphalerit und Pyrit treten idiomorph bis xenomorph auf. Meist umgibt xenomorpher Sphalerit in innigen Verwachsungen teilweise den hypidiomorphen Pyrit. Beide Mineralien kommen aber auch als idiomorphe, kleine, fein verteilte Einzelkörner im massigen Karbonat vor. Sphalerit erscheint jedoch nur sehr selten so. Beide Mineralien haben Karbonateinschlüsse und weisen wechselseitig Einschlüsse voneinander auf, wobei aber öfter Sphalerit Pyrit umschließt. „Mutual grain boundaries“ können beobachtet werden, ebenso zwischen Sphalerit und Galenit. Sphalerit und Pyrit sind teilweise zerbrochen und mit Karbonat wieder ausgeheilt. Risse im Karbonat setzen sich dabei auch durch Sphalerit fort. Das Erz erscheint unter dem Auflichtmikroskop nicht so massiv wie das Sphalerit-Pyrit-Erz aus Lichtenau. Immer wieder liegen Karbonatkristalle zwischen den Erzaggregaten. Den Korngrenzen von Sphalerit sind manchmal kleine xenomorphe Sphalerit-Aggregate im Karbonat vorgelagert. Ein ähnliches, jedoch mehr tropfenförmiges Erscheinungsbild weist Galenit auf. An den Korngrenzen von Sphalerit treten häufig kleine idiomorphe Pyritkristalle der zweiten Generation auf. Die Korngrenzen zum Karbonat hin erscheinen konkav, diejenigen mit Galenit konvex. Sphalerit und der ebenfalls xenomorphe Galenit sind meist eng miteinander verwachsen. Selten kommen diese auch alleine vor. Es treten auch Einschlüsse von Galenit in Sphalerit und Pyrit auf, was aber auf Ausnahmen beschränkt ist. Normalerweise umgibt Galenit Sphalerit teilweise oder bildet dünne Fortsätze an Ecken und Kanten. Galenit füllt die kleinsten Hohlräume und Spalten im Karbonat, oft liegen die Aggregate an dessen Trippelkorn Grenzen.



**Abbildung 39: Auflichtmikroskopische Abbildungen von Anschliffen aus Winkl:**

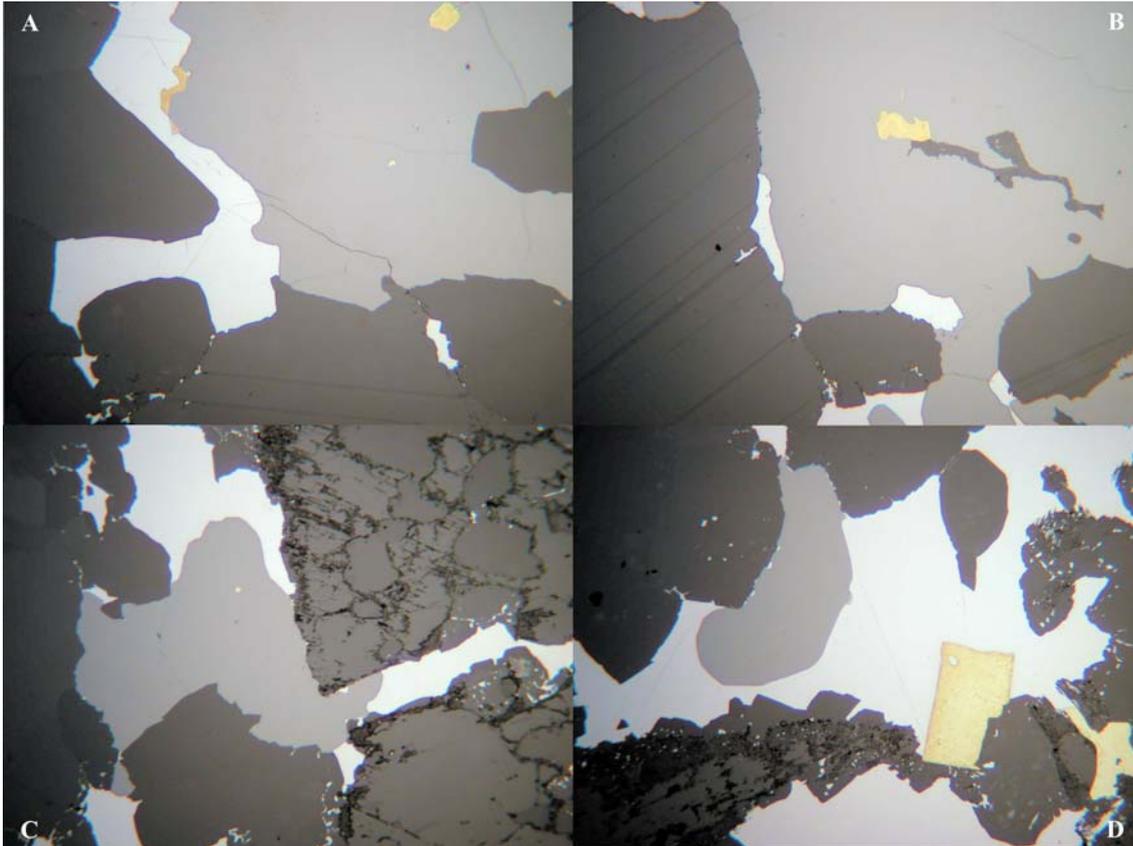
**A: Sphalerit (hellgrau) mit „chalkopyrite disease“ und Galenit (weißgrau), beide in Karbonatmatrix – Vergr. 100 x;**

**B: Leicht zersetztes graues Silikat (rechts unten) mit Galenit (weiß), sowohl an Spaltrissen als auch als Einschlüsse und im Randbereich des Kornes, in Karbonatmatrix (grau) – Vergr. 25 x;**

**C: Idiomorpher bis xenomorpher Sphalerit (hellgrau) und xenomorpher Galenit (weiß) in Karbonatmatrix (grau); Karbonatmatrix und Sphalerit gemeinsam tektonisch zerbrochen – Vergr. 50 x;**

**D: Galenit (weißgrau) mit kleinem rundlichen Einschluss (grünlich-grau), wahrscheinlich Stannit (EDS) – Vergr. 100 x.**

„Chalkopyrite disease“ in Sphalerit konnte an manchen Körnern beobachtet werden. Sehr wenige Galenitkristalle beherbergen winzige tropfenförmige Einschlüsse eines grünlich-grauen Minerals, wahrscheinlich Stannit (EDS). Zerbrochene und teilweise in Auflösung begriffene Silikate (meist Pyroxene) weisen manchmal xenomorphe Einschlüsse von Sphalerit und Galenit auf. Auch scheinen diese Minerale bevorzugt entlang der Spaltrichtungen in die Silikate einzudringen.



**Abbildung 40: Auflichtmikroskopische Abbildungen von Anschläffen aus Winkl:**

**A: Sphalerit (hellgrau) mit Pyrit-Einschlüssen (gelblich), Pyrit an der Korngrenze zu Galenit (weißgrau) – Vergr. 50 x;**

**B: Wie Bild A, zusätzlich Karbonat-Einschlüsse in Sphalerit; Galenit ersetzt feinste Strukturen im Karbonat – Vergr. 50 x;**

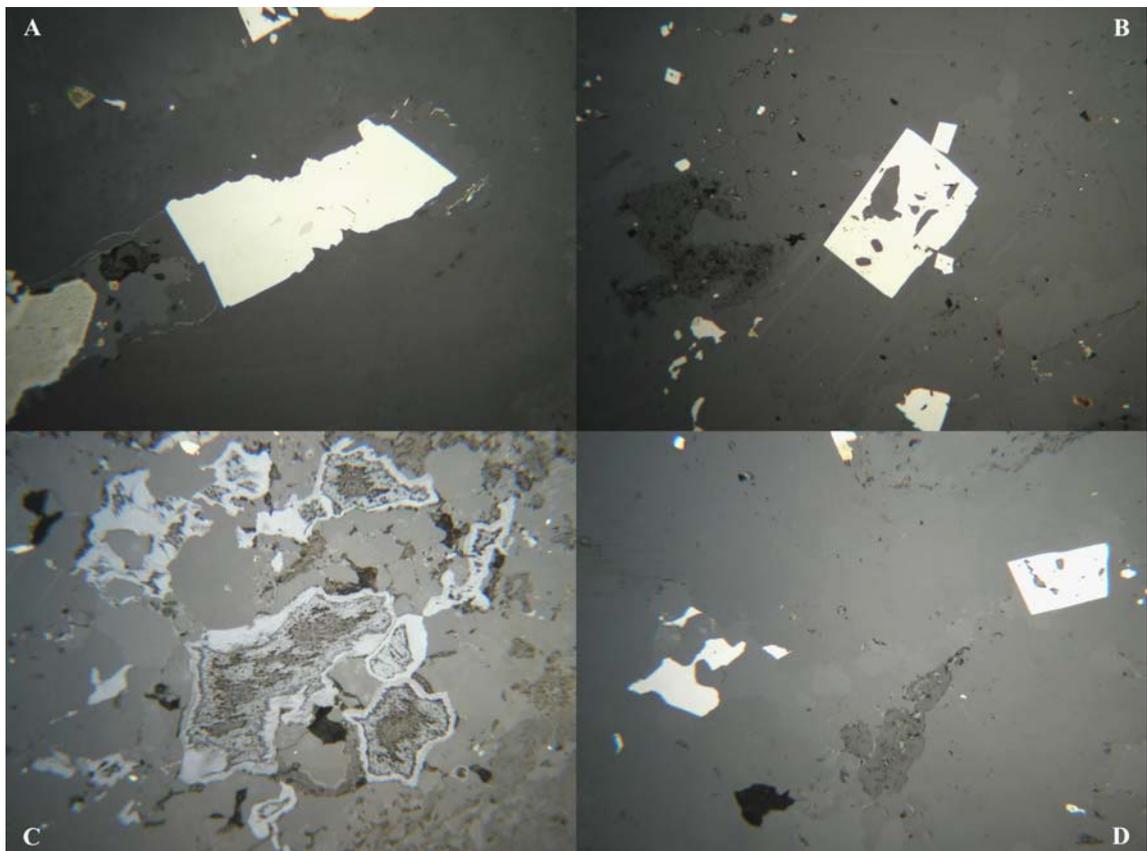
**C: Sphalerit (grau) und Galenit (weißgrau) mit „mutual grain boundaries“ zwischen Silikat (rechts) und Karbonat (ganz links) – Vergr. 100 x;**

**D: Idiomorpher Pyrit (gelblich) mit Galenit-Einschluss (weiß), xenomorphem Galenit und gerundetem Sphalerit (grau) in Karbonat (dunkelgrau) an Grenze zu Silikat (dunkelgrau, links unten) – Vergr. 100 x.**

Selten konnten lange dünne Graphitschuppen im Karbonat entdeckt werden. Erz und Karbonat weisen nahezu dieselbe Korngröße auf, was auf eine gemeinsame Überprägung hindeutet, ebenso wie ununterbrochene, durch Karbonat und Erz verlaufende Risse.

#### 4.2.3.2 Östlicher Steinbruchteil (Pyrit-Vererzung)

Die makroskopisch schon erkennbaren Pyrite stellen sich unter dem Auflichtmikroskop als gleichmäßig verteilte idiomorphe Kristalle mit zahlreichen Einschlüssen von Karbonat heraus. Die Karbonatmatrix ist hier nur teilweise massiv ausgebildet, in etwa 30 % wirken porös. Diese kleineren, homogen verteilten porösen Bereiche sind randlich oft schichtig umgeben. Die EDS-Analyse ergab O-, Si-, S- und Fe-Peaks. Es dürfte sich somit um ein Mischspektrum aus mehreren Phasen handeln. Wahrscheinlich handelt es sich um limonitisierte Bereiche mit fein verteilten Sulfiden und wenig Silikaten.



**Abbildung 41: Auflichtmikroskopische Abbildungen von Anschliffen aus Winkl:**

**A: Hypidiomorphe Pyrit (gelblich) mit kleinen xenomorphen Pyrrhotin-Einschlüssen (fleischfarben) in Karbonatmatrix – Vergr. 50 x;**

**B: Idiomorphe Pyrite mit Karbonateinschlüssen (dunkelgrau) – Vergr. 25 x;**

**C: Poröses Karbonat, teilweise mit hellgrauen Säumen ausgekleidet; es handelt sich wahrscheinlich um eine Mischung aus fein verteilten Eisensulfiden in Limonit und wenige silikatischen Verunreinigungen (EDS-Summensanalyse: O, Si, S, Fe) – Vergr. 100 x;**

**D: Idiomorphe Pyrit (gelblich) mit Karbonateinschlüssen (grau) und xenomorpher Pyrrhotin (weißlich-fleischfarben, linke Bildhälfte) in Karbonatmatrix – Vergr. 50 x.**

Dünne Graphitschuppen konnten erkannt werden. In geringen Mengen ist hier auch xenomorpher Pyrrhotin vertreten, der sich unregelmäßig verteilt in der massiven Karbonatmatrix befindet. Hypidiomorphe Pyritkristalle beherbergen selten kleine tropfenförmige Einschlüsse von Pyrrhotin.

#### **4.2.4 Gemeinsamkeiten aller untersuchten Vorkommen**

Einzelne annähernd monomineralische Erzlagen bzw. einfache Gemenge (FeS, FeS<sub>2</sub>, ZnS, PbS) sind typisch für SEDEX-Lagerstätten. Auffällig ist das Fehlen von Markasit (außer im Pyrrhotinblock von Lichtenau), der normalerweise sehr oft und in teilweise großen Mengen in Pb-Zn-Lagerstätten vorkommt. Markasit ist jedoch nur bei geringen Temperaturen stabil (< 150 °C), über 400 °C geht er in Pyrit über (OKRUSCH & MATTHES, 2005). War jemals Markasit anwesend, so wurde er spätestens bei der variszischen Metamorphose in Pyrit umgewandelt. Das nicht rein karbonatische Sedimentationsmilieu erklärt die silikatischen Verunreinigungen, die heute speziell den Silikatmarmor von Kochholz und die anderen Marmore kennzeichnen. Durch die Metamorphose der „Bunten Serie“ (Hauptmetamorphose: variszisch bei max. 7 kb und 700 °C = hohe amphibolitfazielle Metamorphose) fand Sammelkristallisation, Rekristallisation mit Kornvergrößerung und ein Einstellen eines neuen Gleichgewichtes zwischen den Sulfiden untereinander und teilweise mit dem Nebengestein statt. Durch die intensive Überprägung der Hauptmetamorphose (inklusive spätes retrogrades Ereignis und möglicherweise eines vor der Hauptmetamorphose, das weniger stark ausfiel) wurden durch Rekristallisation und Kornvergrößerung sowie Änderung des Nebengesteins die meisten primären Strukturen verwischt, oder ausgelöscht. In manchen Fällen intensiver Überprägung lässt sich Nichts mehr über die primäre Anlage aussagen (VOKES, 2000). Besonders bei Erreichen der maximalen Temperatur erst nach dem Druckhöhepunkt, was für die „Bunte Serie“ aber angenommen wird (PETRAKAKIS & JAWECKI, 1995), werden oft alle Hinweise auf primäre Anlagen durch Deformation und Rekristallisation vernichtet. Aufgrund der starken Metamorphose ist es schwierig Aussagen über die Temperatur beim Erzabsatz zu machen.

## 4.3 REM mit EDS

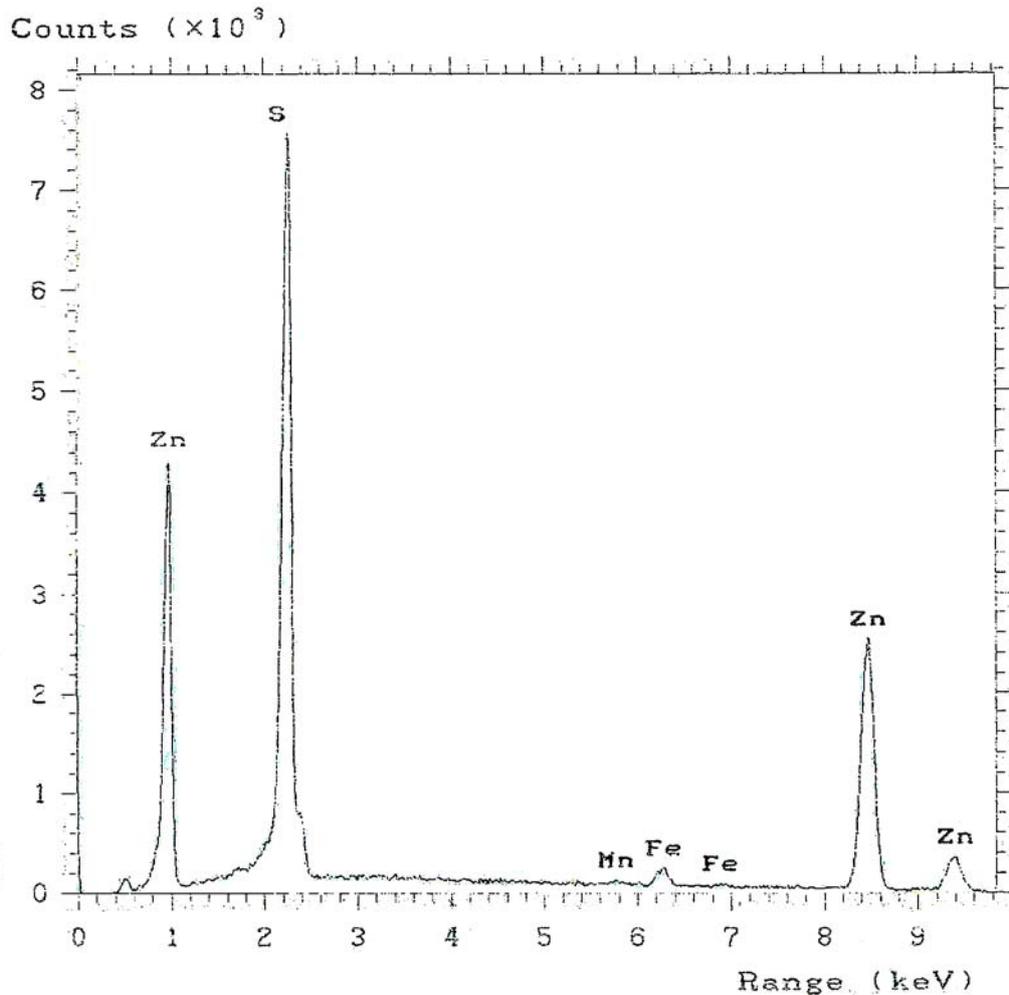
Bilder in diesem Kapitel sind allesamt REM-Fotos.

### 4.3.1 Kochholz

#### 4.3.1.1 Silikatmarmor

Die stark mit Silikatlagen durchsetzte Karbonatmatrix besteht größtenteils aus Calcit, Dolomit ist meist nur in Form einiger Kristalle eingelagert und fällt durch sein dunkleres Grau, ähnlich den Silikaten, im REM-Bild auf (Abhängigkeit von der Ordnungszahl). Dolomit zeigt dabei eher idiomorphe Kristalle als Calcit. Im Dolomit überwiegt Calcium über Magnesium mit einem Verhältnis von im Mittel 1 : 0,97. Das Gestein kann somit auch als stark silikatisch-dolomitischer Calcitmarmor bezeichnet werden. Der Magnesiumgehalt des Calcites schwankt zwischen 4,0 und 9,3 Gew.-% MgO und liegt im Mittel bei 6,3 Gew.-% MgO. Die Karbonate weisen einen geringen Mangan- und Eisengehalt auf, welche jedoch meist unter der Nachweisgrenze von 0,2 Gew.-% des EDS liegen. Die an Sphalerit grenzenden Karbonate sind durch die Nachbarschaft nur gering in ihren Elementgehalten (Zn, Fe) beeinflusst und weisen in diesen Lagen leicht erhöhte Gehalte an diesen Elementen auf. Die großteils lagenförmig auftretenden Silikate (auch disseminiert in der Karbonatmatrix) können als Serpentinminerale (fein verwachsen), Magnesium-Silikate wie Forsterit, Magnesium-Calcium-Silikate und Magnesium-Calcium-Eisen-Silikate wie Diopsid (gering eisenhaltig), als auch Titanit gedeutet werden. Weiters wurden kleine disseminierte, auch lagenartig angereicherte (KOLITSCH & GRÖBNER, 2008), gerundete Körner von chlorhaltigem Apatit festgestellt, der meist zerbrochen auftritt. Ein fein ausgebildetes Magnesium-Mineral welches als ein Millimeter breite Lamelle einen Anschliff durchzieht, konnte mit dieser Methode nicht weiter zugeordnet werden. Es wurde jedoch mittels PXRD als Brucit identifiziert. Der in Lagen stark konzentrierte aber auch seltener außerhalb dieser Lagen auftretende Sphalerit weist, wie schon im Auflichtmikroskop festgestellt werden konnte, meist konkave Korngrenzen zu den Karbonaten und oft auch Silikaten auf. Davon ausgenommen sind seltene idiomorphe Kristalle in den Karbonatschichten. Der Sphalerit ist durch einen gewissen Eisen- und Mangan-Gehalt gekennzeichnet, wobei der Mangan-Gehalt manchmal knapp an der

Nachweisgrenze des EDS von 0,2 Gew.-% liegt. Insgesamt ist er aber recht konstant und schwankt nur wenig um den Mittelwert von 0,4 Gew.-% MnO. Der Eisengehalt liegt im Mittel bei 2,2 Gew.-% FeO und schwankt ebenfalls nur gering (1,7 - 2,6 Gew.-% FeO). Galenit kommt nur extrem selten als winzige xenomorphe Aggregate in einem der Anschliffe vor. Pyrit konnte auch mit dem REM nicht nachgewiesen werden.



**Abbildung 42: Typische EDS-Analyse eines Sphalerits aus Kochholz mit geringem Eisengehalt (2,2 Gew.-% FeO) und Spuren von Mangan (ca. 0,4 Gew.-% MnO). Die Analysen der Sphalerite der anderen Vorkommen geben ein ähnliches Bild.**

#### 4.3.1.2 Amphibolit

Vom Amphibolit wurden nur Gesteinsbruchstücke untersucht. Zu den schon unter Punkt 4.1.1.2 genannten Mineralien konnte hier auch Ilmenit festgestellt werden. Apatit ist chlorhaltig. Klinopyroxen ist ein Mischglied der Diopsid-Hedenbergit-Reihe, weist etwas Eisen auf und kann so als eisenhaltiger Diopsid angesprochen werden. Amphibol selbst scheint eisenhaltigem Pargasit zu entsprechen.

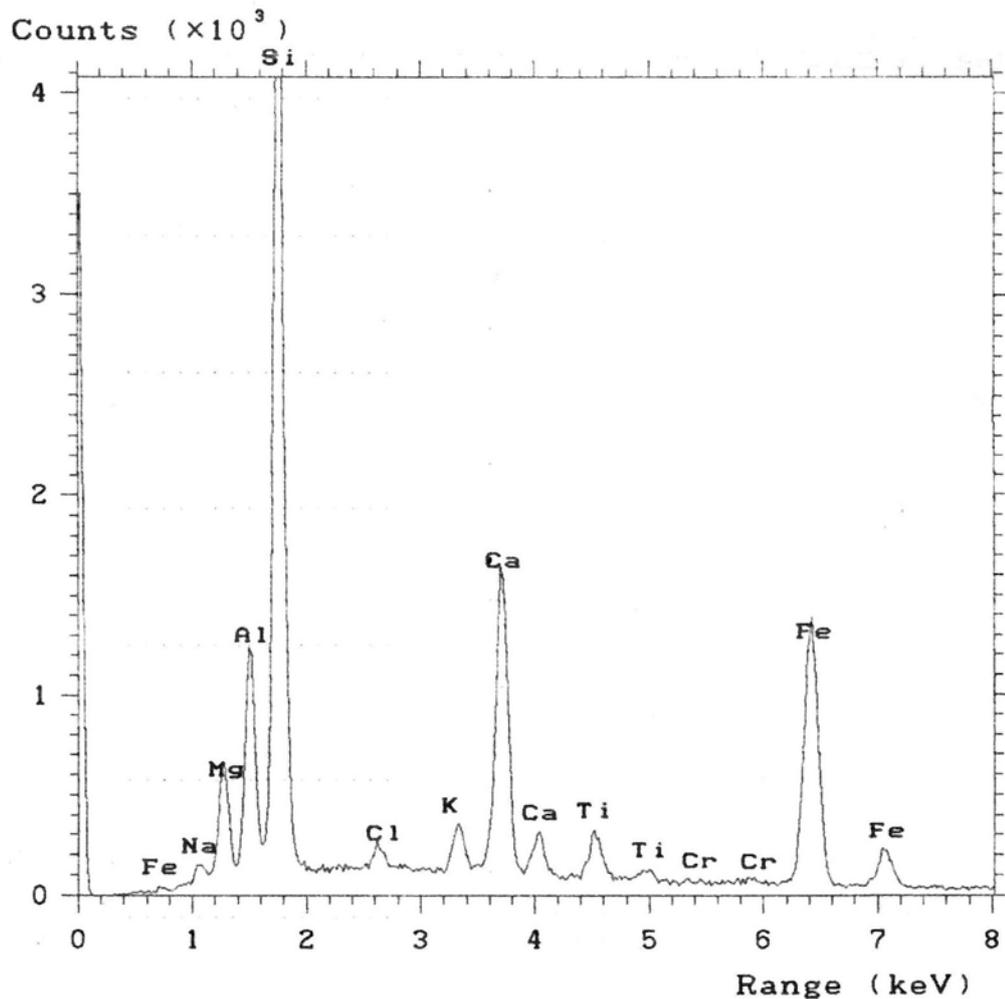


Abbildung 43: Typische EDS-Analyse eines Amphibols aus dem Amphibolit von Kochholz. Es durfte sich dabei um ein eisenhaltiges Glied der Pargasit-Reihe handeln.

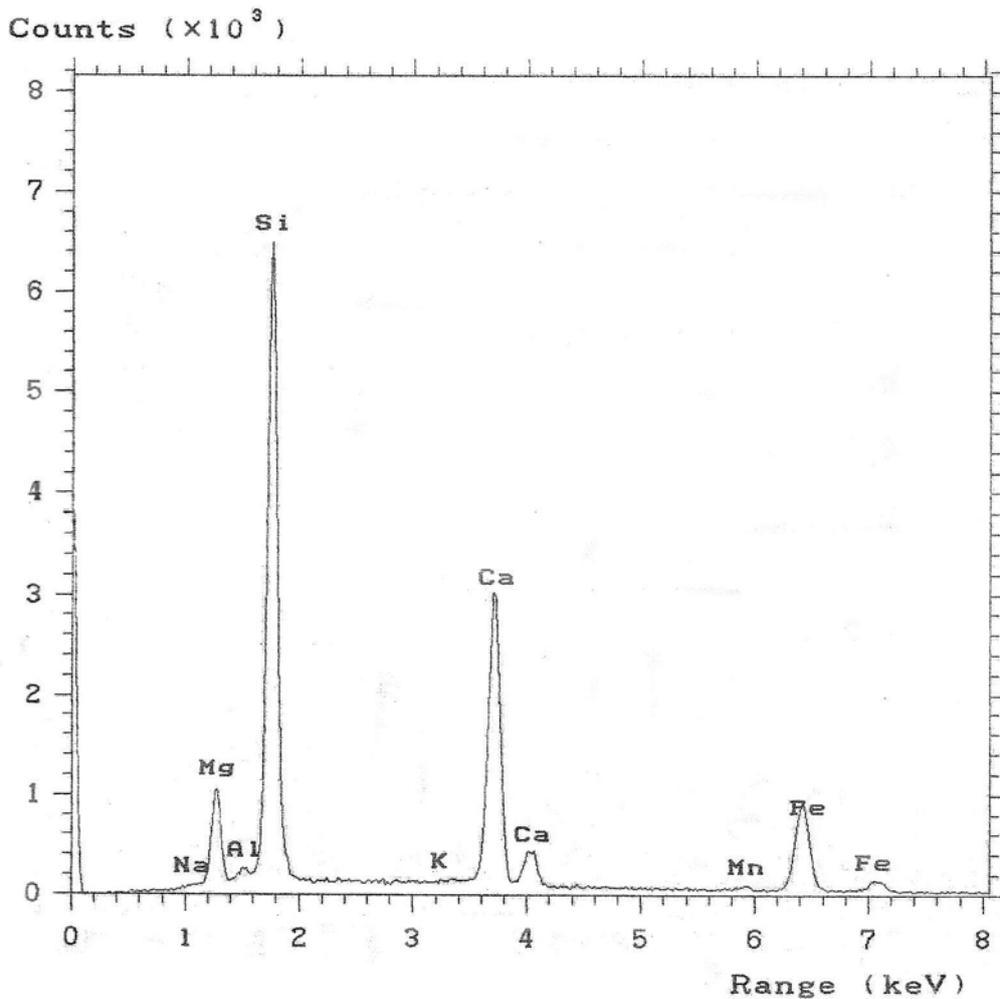


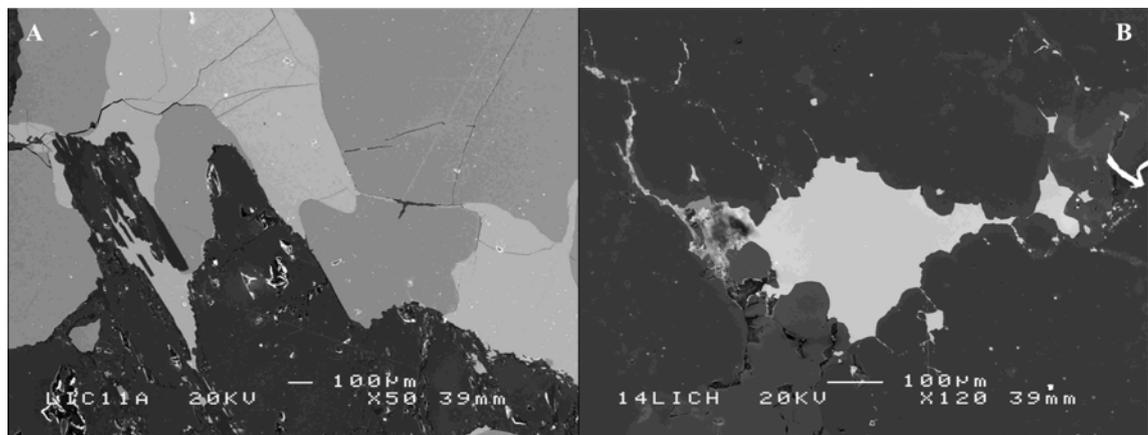
Abbildung 44: Typische EDS-Analyse eines Pyroxens aus dem Amphibolit von Kochholz. Es handelt sich um einen Klinopyroxen.

### 4.3.2 Lichtenau

#### 4.3.2.1 Tremolitmarmor

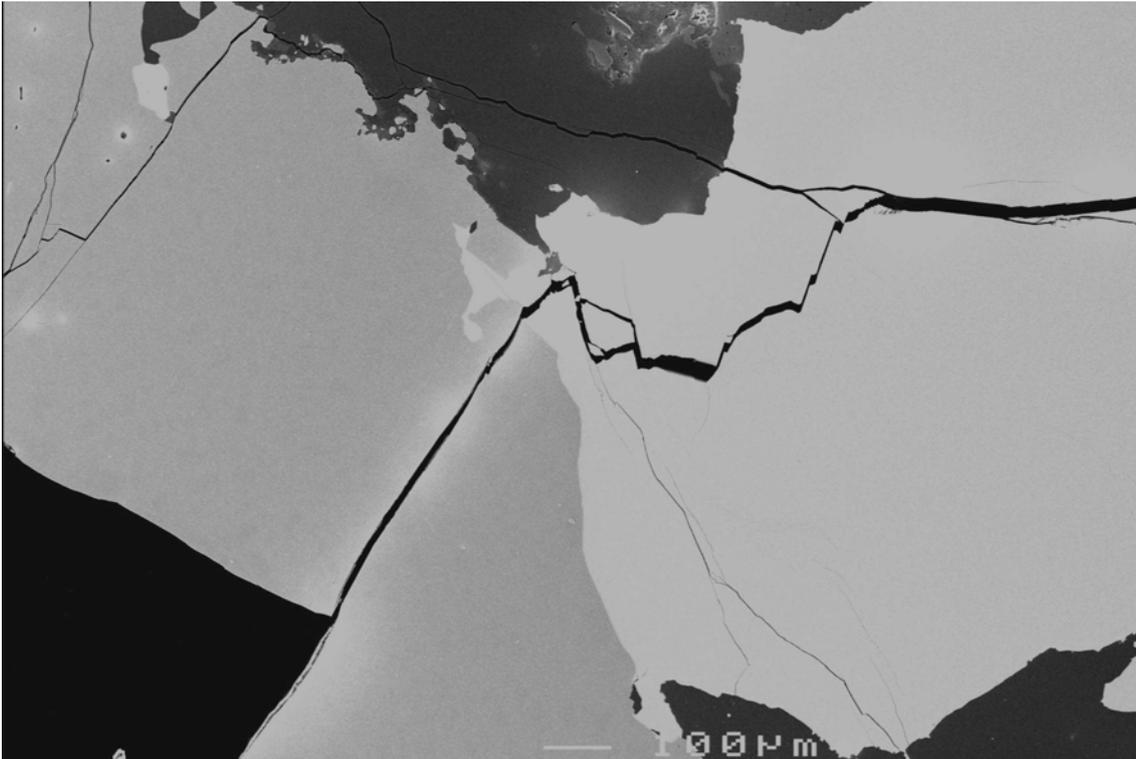
Die Karonatmatrix enthält als Silikatminerale vor allem große Tremolit-Kristalle mit einer Größe von mehreren Zentimetern (manchmal 10 cm und mehr). Die Matrix selbst besteht mehrheitlich aus Dolomit und etwas Calcit. Es liegt also ein silikatisch-calcitischer Dolomitmarmor mit Tremolit-Porphroblasten vor. Dolomit und Calcit bilden meist konvexe Kristalle, bei gemeinsamen Korngrenzen wirkt Dolomit idiomorpher. Der Magnesiumgehalt des Calcites schwankt relativ stark zwischen Werten von 0,8 bis 5,0 Gew.-% MgO. Im Mittel liegt er bei 2,2 Gew.-% MgO. Im Dolomit überwiegt Magnesium über Calcium mit einem Verhältnis von im Mittel 1,04 :

1. Die Karbonate weisen geringe Zink-, Mangan-, und Eisengehalte auf, die jedoch meist unter der Nachweisgrenze von 0,2 Gew.-% des EDS liegen. Die an Sphalerit grenzenden Karbonate sind durch diese Nachbarschaft nur gering in ihren Elementgehalten (Zn, Fe) beeinflusst und weisen in diesen Lagen leicht erhöhte Gehalte an diesen Elementen auf. Die Silikate Amphibol (Tremolit), Pyroxen (Diopsid), Schichtsilikate (Talk, Phlogopit bzw. Muskovit) und Titanit konnten anhand ihrer Kristallformen und Elementspektren erkannt werden, zusätzlich auch Chlor-Apatit. An Erzen konnten Pyrit, Sphalerit, Chalkopyrit („chalkopyrite disease“) und Galenit festgestellt werden. Sphalerit zeigt konkave Korngrenzen zum Karbonat hin und ist meist xenomorph entwickelt, Pyrit ist meist idiomorph bis hypidiomorph. Der Sphalerit ist durch einen gewissen Eisen- und Mangangehalt gekennzeichnet, wobei der Mangangehalt manchmal unter der Nachweisgrenze des EDS von 0,2 Gew.-% liegt. Insgesamt ist er aber recht konstant und schwankt nur wenig um den Mittelwert von 0,3 Gew.-% MnO. Der Eisengehalt liegt im Mittel bei 4,7 Gew.-% FeO und schwankt ebenfalls nur gering (3,9 - 5,9 Gew.-% FeO). Galenit kommt nur selten als winzige xenomorphe Aggregate in Spalten und Klüften im Karbonat vor. Der Silbergehalt liegt unter der Nachweisgrenze des EDS von 0,2 Gew.-% (KURZ & GÖTZINGER, 2005).



**Abbildung 45: REM-Fotos:**

**A: Pyrit (mittelgrau) in enger Verwachsung („mutual grain boundaries“) mit Sphalerit (hellgrau) neben Karbonat (dunkelgrau) und Silikat (spießig, dunkelgrau, linke Bildhälfte) – Vergr. 50 x;**  
**B: Xenomorpher Galenit mit konkaven Korngrenzen zu Karbonat hin, feinste Risse füllend – Vergr. 120 x.**

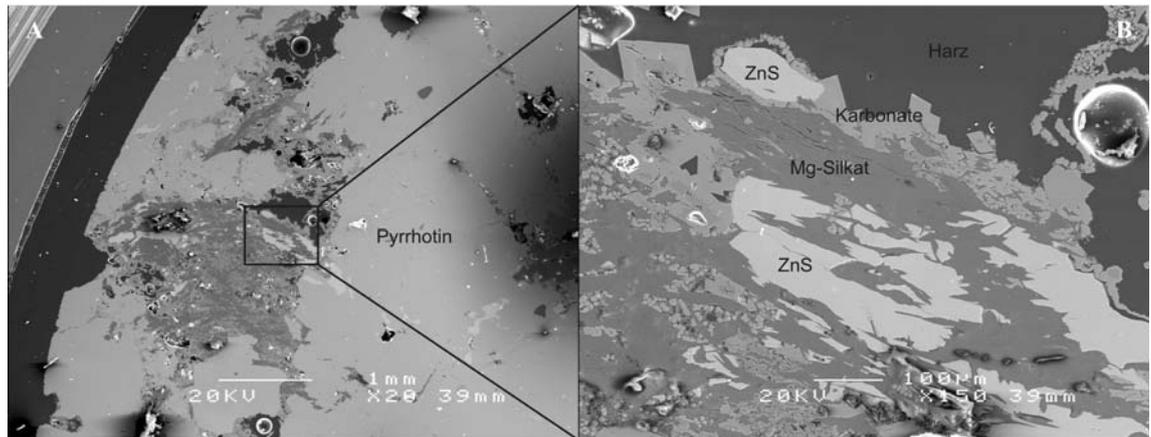


**Abbildung 46: REM-Foto:**

**Sphalerit (hellgrau) und Pyrit (grau) in Karbonatmatrix (dunkelgrau); Karbonat und Erzminerale sind gemeinsam tektonisch zerbrochen (fortlaufende Risse); Vergr. 70 x.**

#### 4.3.2.2 Pyrrhotin

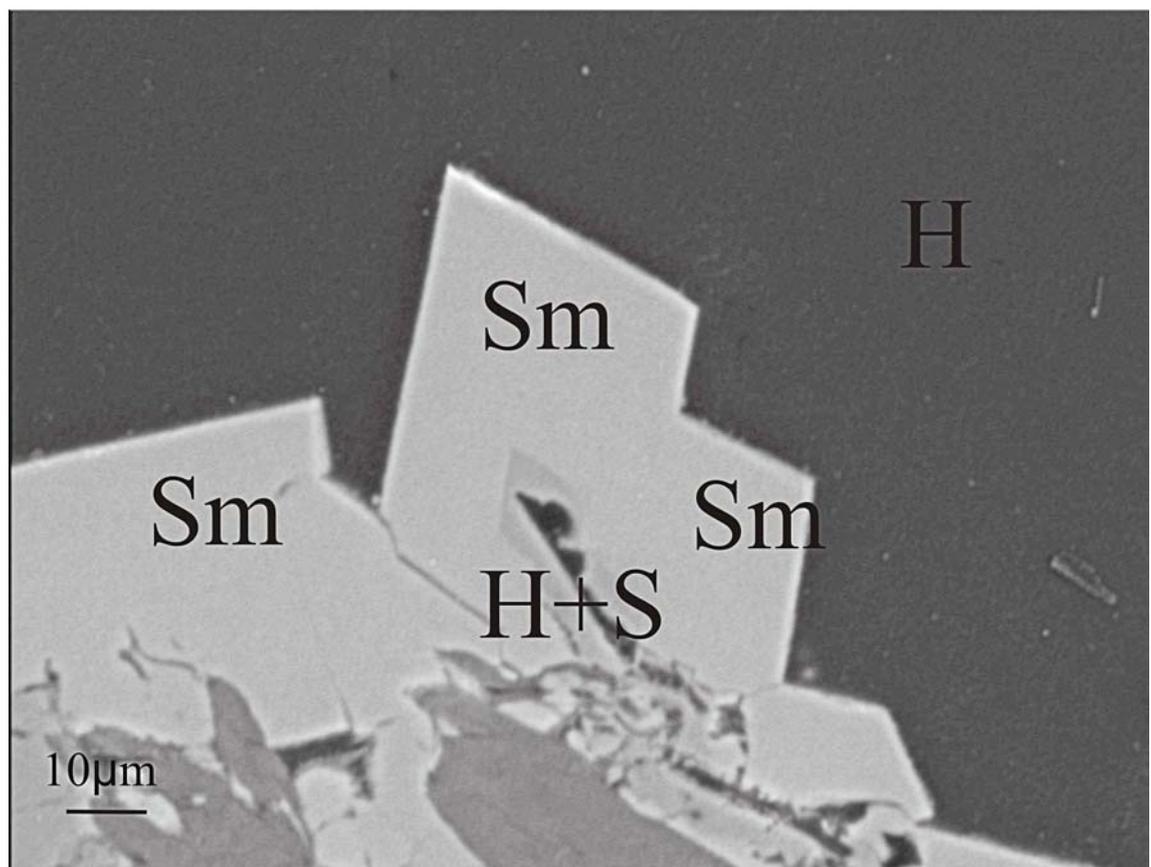
Im stark zerklüfteten und mit Fremdmineralien durchsetzten Pyrrhotin konnten diverse Karbonate und Silikate festgestellt werden: große Kristalle von eisen- und manganhaltigem Dolomit, Siderit, sowie ein Zink-Eisen-Karbonat (Smithsonit) mit Spuren von Ca, Mn und Mg, wobei das Zn- zu Fe-Verhältnis etwa 4 : 1 ist. Dieses Karbonat bildet unzählige in Rissen und Hohlräumen aufgewachsene Rhomboeder und ist oft eng mit Siderit und Dolomit verwachsen. Weiters treten Orthopyroxen (mit Spuren von Calcium), ein Magnesium-Silikat und Chlor-Apatit auf. An Erzen lassen sich noch Sphalerit, Chalkopyrit und Galenit feststellen. Chalkopyrit und Galenit bilden dabei winzige xenomorphe Einschlüsse in Pyrrhotin. Sphalerit bildet etwas größere Einschlüsse und enthält viel Eisen. Der Wert schwankt nur gering von 10,2 bis 11,6 Gew.-% FeO bei einem Mittelwert von 10,7 Gew.-% FeO. Der Mangangehalt liegt dabei unter der Nachweisgrenze.



**Abbildung 47: REM-Fotos:**

**A: Überblick (Vergr. 20 x) über den Pyrrhotin-Anschliff aus Lichtenau mit Einschlüssen verschiedener Mineralien (Karbonate, Erze, Silikate).**

**B: Detailbild des Pyrrhotin-Anchliffes; Karbonate sind: Siderit, extrem eisenreicher Smithsonit, Dolomit; Vergr. 150 x.**



**Abbildung 48: REM-Foto:**

**Extrem eisenreicher Smithsonit (Sm) frei gewachsen auf Siderit (S) in einem Hohlraum von Pyrrhotin; dunkelgrau = Harz (H) - Bildausschnitt bei Vergr. 550 x.**

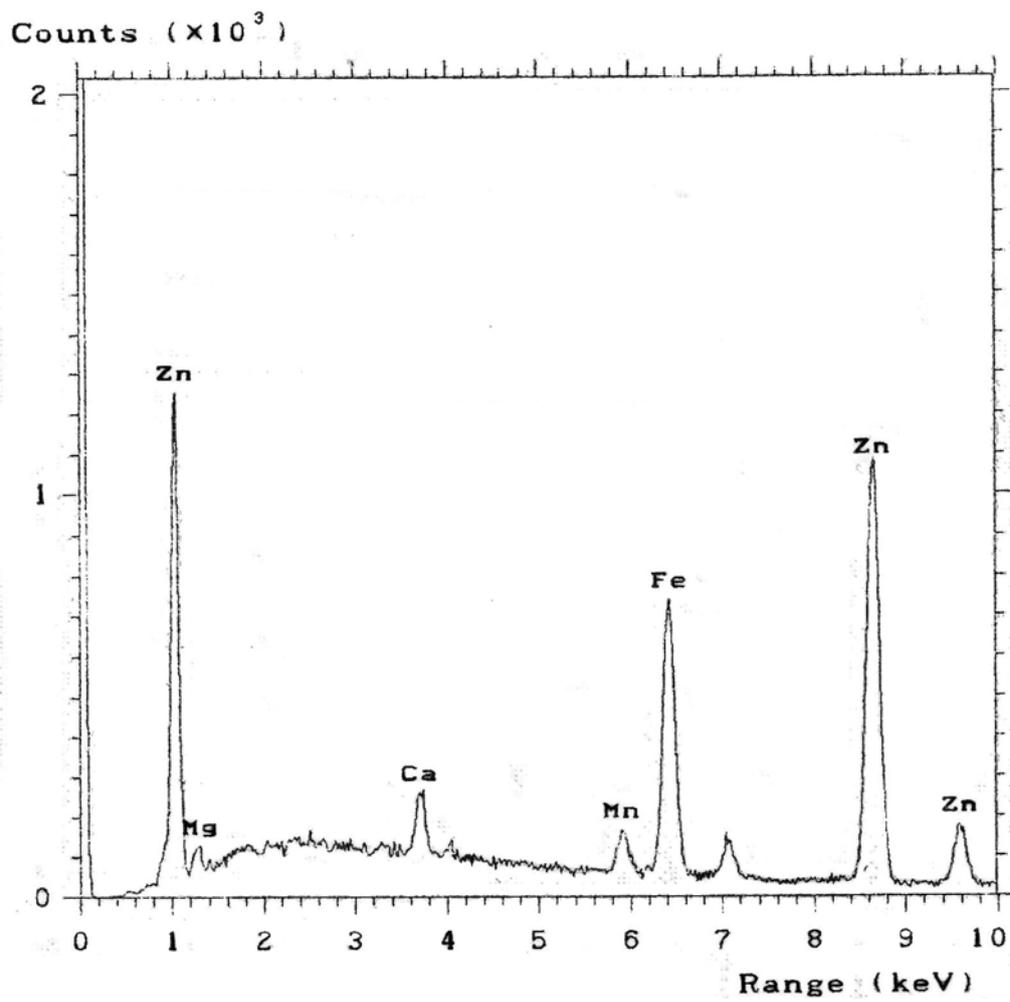


Abbildung 49: Typische EDS-Analyse des idiomorphen (Rhomboeder) Zink-Eisen-Karbonates Smithsonit (Abb. 47B und 48) aus den Hohlräumen des Pyrrhotins von Lichtenau mit Spuren von Ca, Mn und Mg.

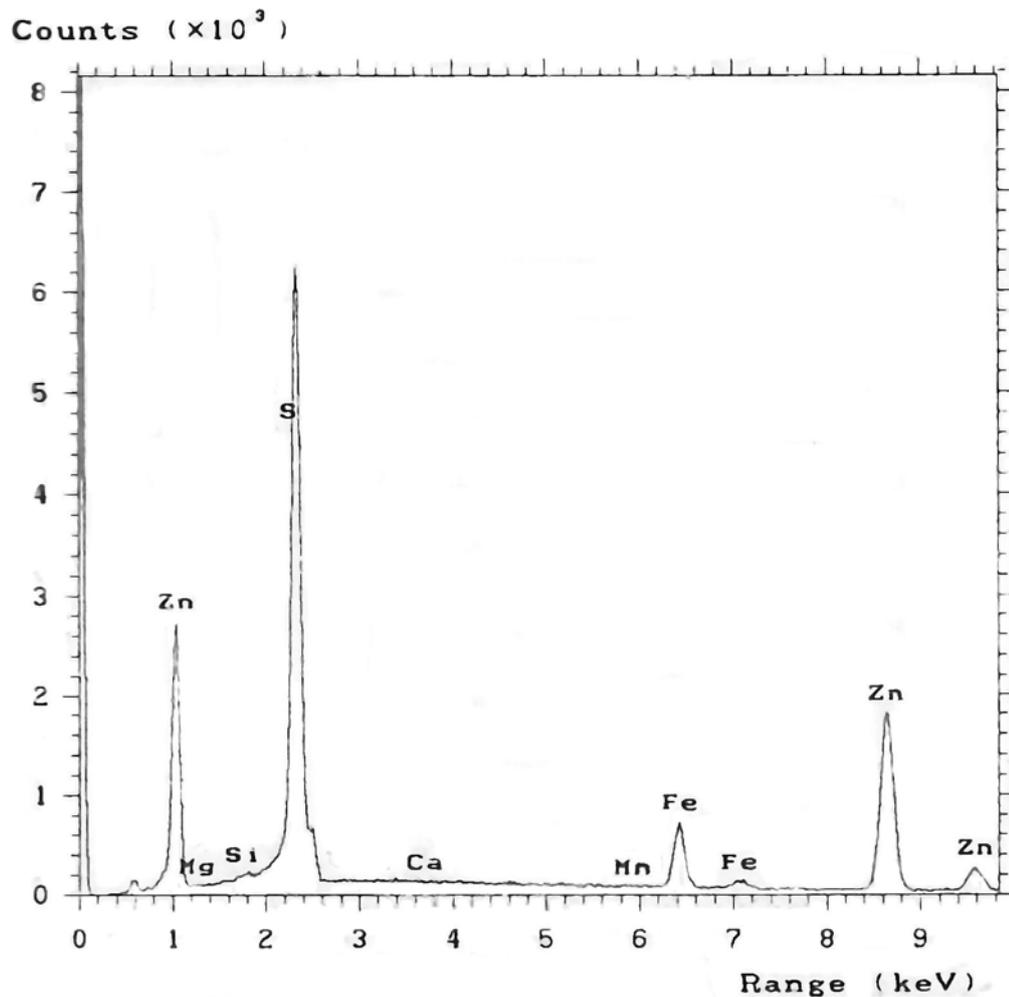


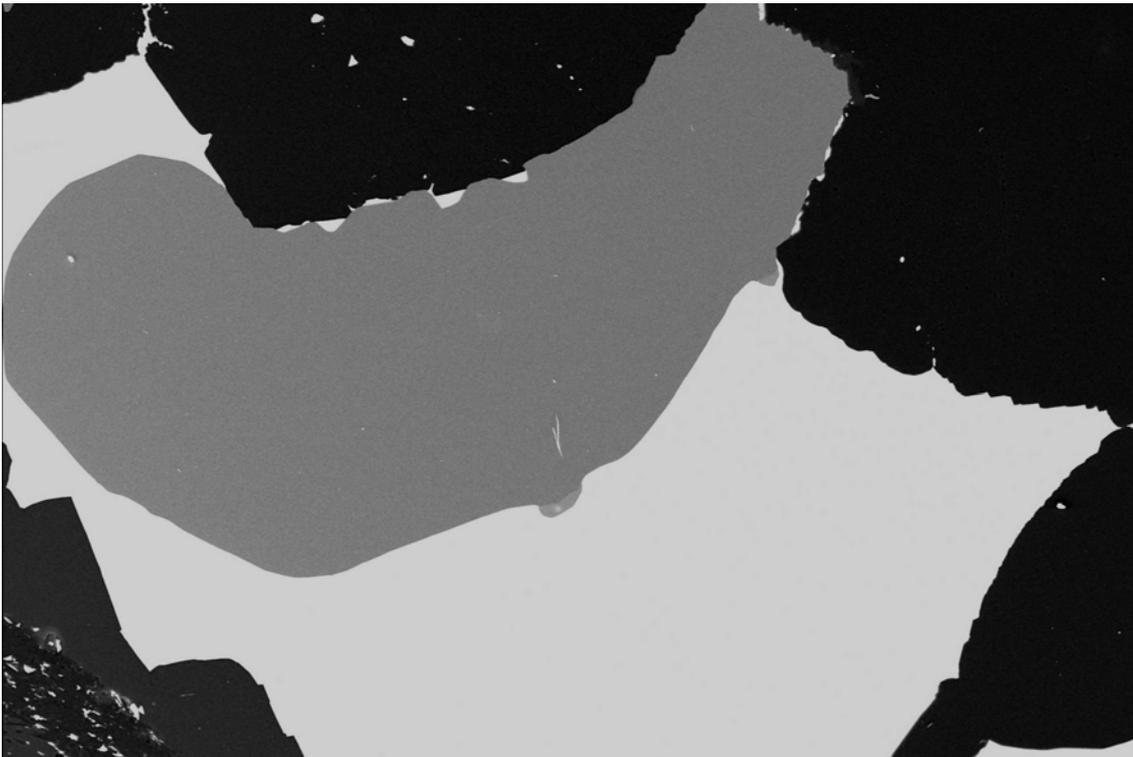
Abbildung 50: Typische EDS-Analyse eines Sphalerit-Einschlusses (Abb. 47B) in Pyrrhotin. Der Sphalerit hier ist deutlich eisenreicher als der im Marmor.

### 4.3.3 Winkl

#### 4.3.3.1 Weißer Marmor (W-Teil)

Pyroxen-Porphyroblasten (Diopsid) machen einen großen Teil der silikatischen Verunreinigungen dieses Marmors aus und bilden Kristalle bis 1,5 cm Größe. Der Anteil der Silikate ist hier etwas geringer als in Lichtenau, und Pyroxen tritt viel häufiger auf als Amphibol. Die Matrix selbst besteht mehrheitlich aus Dolomit und etwas Calcit. Es liegt also ein silikatisch-calcitischer Dolomitmarmor mit Pyroxen-Porphyroblasten vor. Der Magnesiumgehalt des Calcites schwankt relativ stark zwischen Werten von 3,5 bis 6,5 Gew.-% MgO. Im Mittel liegt er bei 5,1 Gew.-% MgO. Im Dolomit überwiegt Magnesium über Calcium mit einem Verhältnis von im

Mittel 1,05 : 1. Die Karbonate weisen geringe Mangan-, und Eisengehalte auf, die jedoch oft unter der Nachweisgrenze von 0,2 Gew.-% des EDS liegen. Die Spitzenwerte der Mangangehalte im Calcit erreichen 0,8 Gew.-% MnO. An Erzen können Pyrit, Sphalerit, Chalkopyrit („chalkopyrite desase“) und Galenit festgestellt werden. Pyrit ist meist idiomorph, Sphalerit und Galenit xenomorph. Die Sulfide sind meist eng miteinander verwachsen. Galenit fällt durch sein tropfenförmiges Erscheinungsbild auf. Das Mineral füllt die kleinsten Hohlräume und Spalten im Karbonat, oft liegen die Aggregate an dessen Trippelkorngrenzen. Sphalerit weist meist konkave Korngrenzen zu den Karbonaten auf. Sphalerit ist durch einen gewissen Eisen- und Mangangehalt gekennzeichnet, wobei der Mangangehalt manchmal knapp an der Nachweisgrenze des EDS von 0,2 Gew.-% liegt. Spitzenwerte erreichen 0,4 Gew.-% MnO. Der Mittelwert liegt bei etwa 0,3 Gew.-% MnO. Der Eisengehalt liegt im Mittel bei 1,5 Gew.-% FeO und schwankt ebenfalls nur gering (1,2 - 1,8 Gew.-% FeO). Der Silbergehalt von Galenit liegt unter der Nachweisgrenze des EDS von 0,2 Gew.-%.

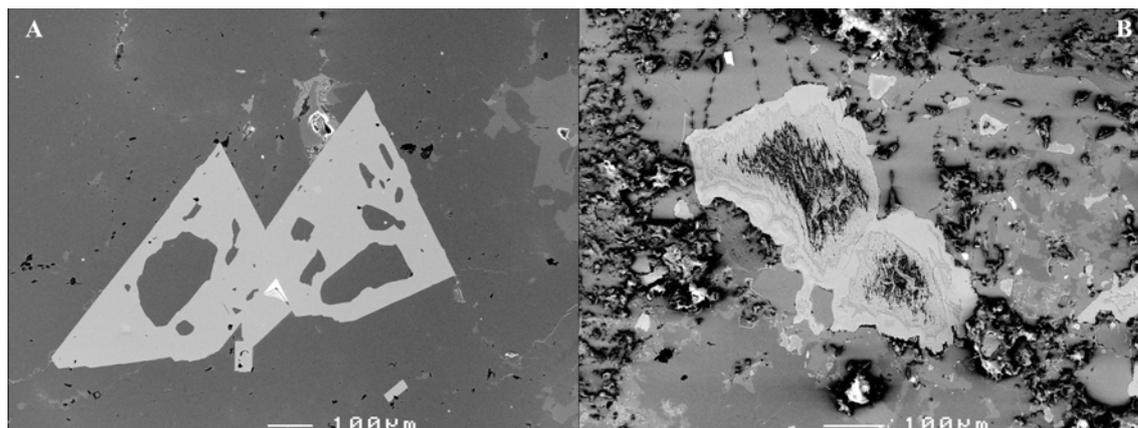


**Abbildung 51: REM-Foto:**

**Kleine Stannit-Einschlüsse (in der Bildmitte an der Korngrenze und schräg rechts darüber) zwischen Sphalerit und Galenit in Karbonatmatrix – Vergr. 150 x.**

#### 4.3.3.2 Grauer Marmor (O-Teil)

Die hier vorkommenden Pyritkristalle weisen viele große Einschlüsse von Karbonat auf. Sie dürften sehr schnell gewachsen sein. Im REM hellgrau erscheinende Krusten in Hohlräumen konnten bis auf ihre Elementgehalte nicht näher bestimmt werden. Es handelt sich dabei wahrscheinlich um ein Mineralgemenge mit viel Limonit, etwas Eisensulfiden und wenig Silikaten.



**Abbildung 52: REM-Fotos:**

**A: Idiomorphe hellgraue Pyritkristalle mit Karbonateinschlüssen in Karbonatmatrix; Vergr. 95 x;**

**B: Hellgraues poröses Aggregat mit einer Zusammensetzung aus Fe, Si, S und O – Vergr. 130 x.**

## 4.4 Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD)

### 4.4.1 Gesteinsanalysen

Es wurden Spektren verschiedener Gesteine angefertigt, um deren Hauptkomponenten qualitativ und quantitativ zu erfassen. Die Schwankungsbreite macht wenige Prozent aus. Die Hauptkomponenten und deren Verhältnisse zueinander konnten trotzdem einwandfrei identifiziert werden. Der Marmor aus Kochholz zeichnet sich durch seinen hohen Silikatgehalt und auch durch die starke Calcitvormacht aus. Die Marmore von Lichtenau und Winkl bestehen hauptsächlich aus Dolomit. Eine Ausnahme bildet der gebänderte Marmor von Winkl, der ein Dolomit- zu Calcit-Verhältnis von annähernd 1 : 2 aufweist. Dieser Marmortyp ist jedoch nicht vererzt. Eine Mineralphase aus dem Silikatmarmor von Kochholz, welche bei der EDS-Messung nur einen Magnesium-Peak ergab und unter dem REM sehr als feinphasig auffiel, wurde als Brucit erkannt.

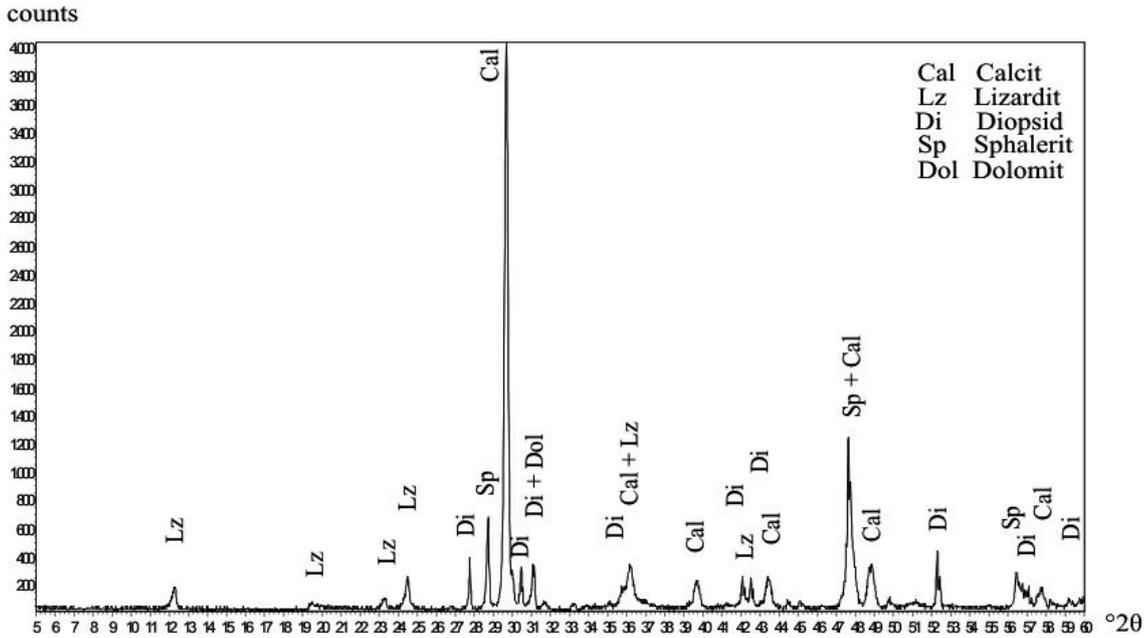


Abbildung 53: Röntgenpulverdiffraktogramm von Silikatmarmor aus Kochholz: 54 % Calcit, 23 % Lizardit, 15 % minimal eisenhaltiger Diopsid, 7 % eisenhaltiger Sphalerit, < 1% Dolomit; Die Calcit-Komponente ist für den Silikatmarmor etwas unterrepräsentiert, Lizardit etwas überrepräsentiert.

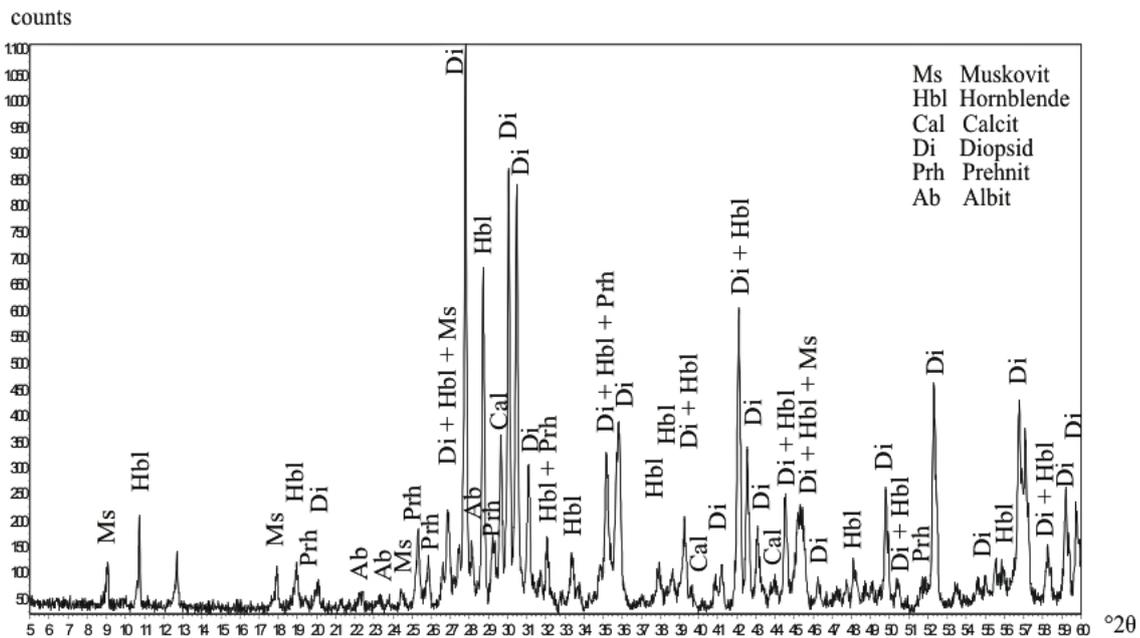


Abbildung 54: Röntgenpulverdiffraktogramm von syenitischem Gang aus Kochholz: 58 % Klinopyroxen (Diopsid), 16 % Hornblende, 11 % Prehnit, 8 % Muskovit, 5 % Albit, < 2 % Calcit.

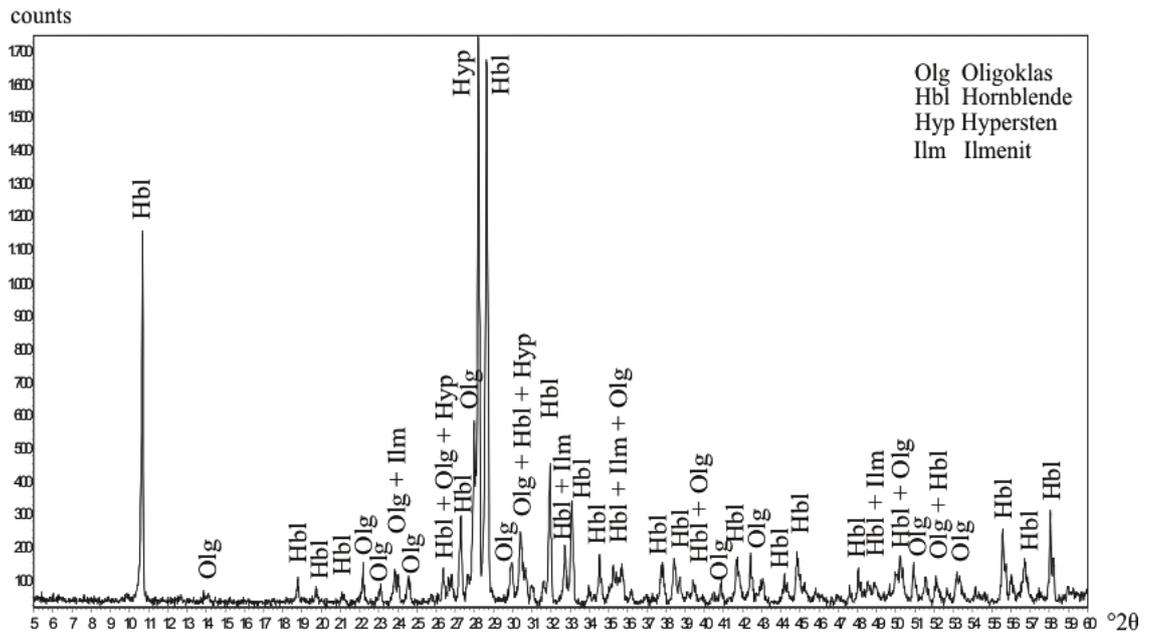


Abbildung 55: Röntgenpulverdiffraktogramm von Amphibolit aus Kochholz: 46 % Hornblende, 46 % Oligoklas, 5 % Hypersten, < 3 % Ilmenit.

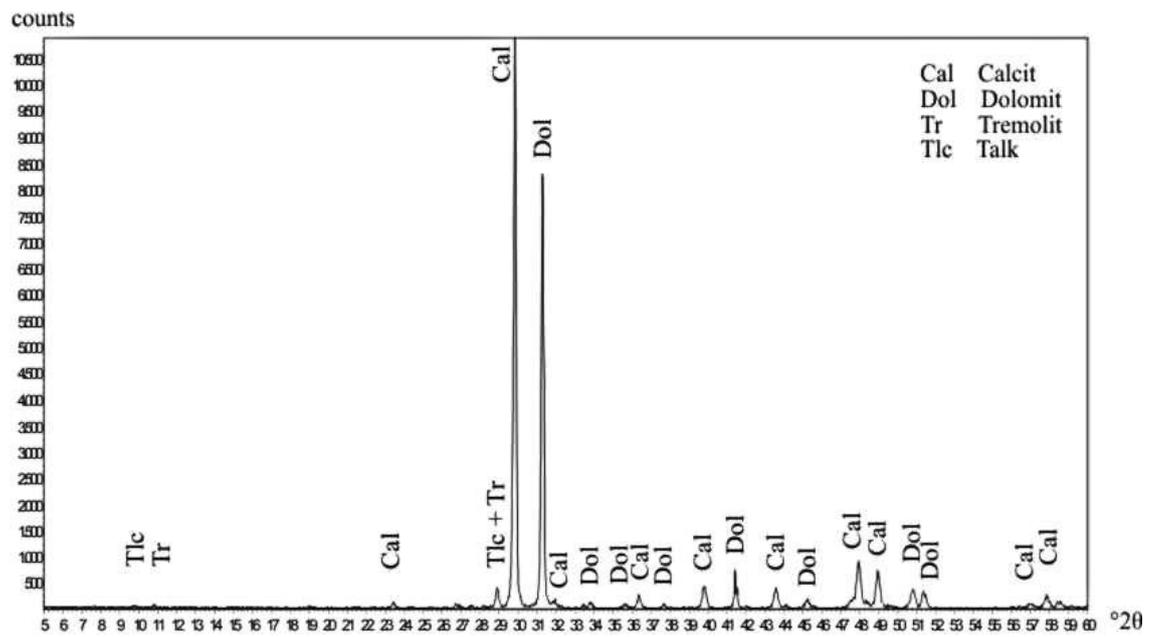


Abbildung 56: Röntgenpulverdiffraktogramm von Tremolitmarmor aus Lichtenau: 62 % Calcit, 34 % Dolomit, 3 % Tremolit, < 1 % Talk.

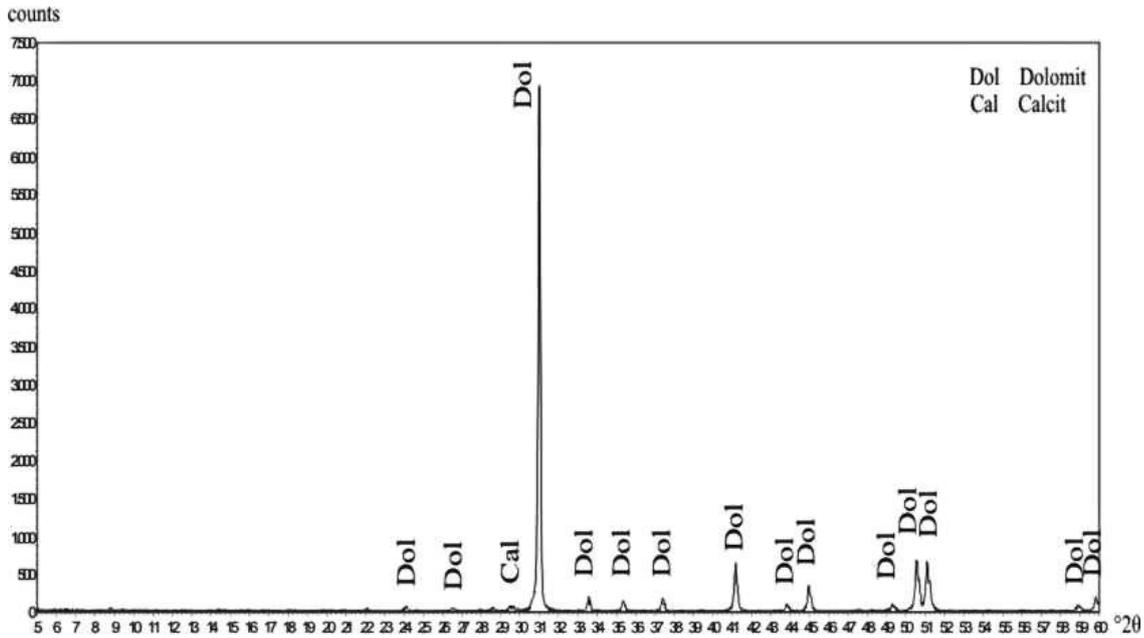


Abbildung 57: Röntgenpulverdiffraktogramm von weißem Marmor aus Winkl: 96 % Dolomit, 3 % Calcit, < 1 % Phlogopit.

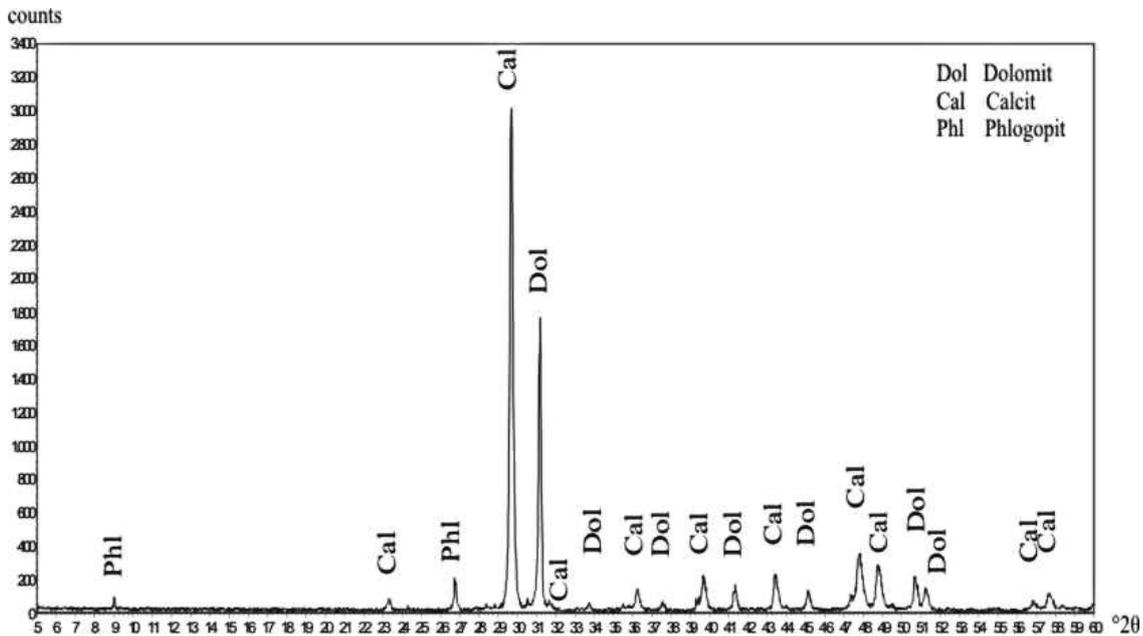


Abbildung 58: Röntgenpulverdiffraktogramm von gebändertem Marmor aus Winkl: 69 % Calcit, 29 % Dolomit, < 2 % Phlogopit. Helle Bänder bestehen aus 91 % Calcit, 8 % Dolomit, < 1 % Phlogopit, dunklere Bänder aus 64 % Calcit, 35 % Dolomit, < 1 % Phlogopit.

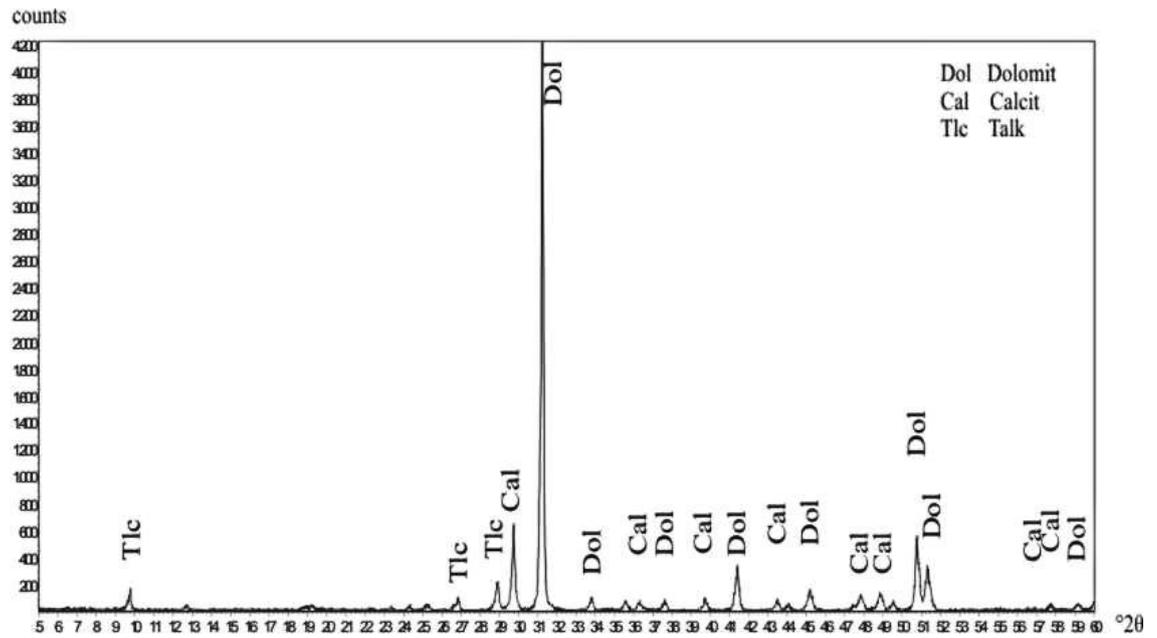


Abbildung 59: Röntgenpulverdiffraktogramm von Talk-reichem Marmor aus Winkl - östlicher Steinbruchteil: 72 % Dolomit, 21 % Calcit, < 7 % Talk.

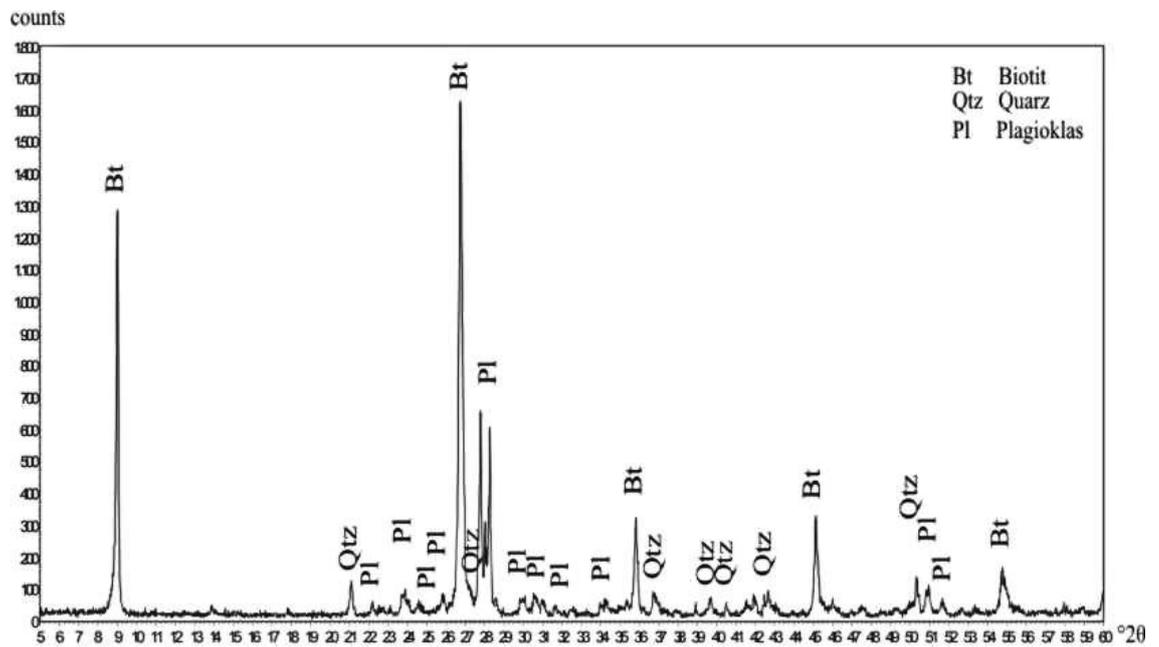


Abbildung 60: Röntgenpulverdiffraktogramm von Biotitgneis aus Winkl: 49 % Plagioklas, 33 % Quarz, < 18 % Biotit.

#### 4.4.2 Sphaleritanalysen

Der Zellparameter  $a$  von Sphalerit wurde durch Messung als auch durch Kalkulation aus den wichtigsten Spurenelementen ermittelt, wobei der gemessene Wert sicher genauer ist. In Tabelle 1 wurde versucht, mit Hilfe der in Punkt 2.7.1 genannten Formeln von SKINNER (1961) und BARTON & TOULMIN (1966), die Zellparametermessungen mit den bei den chemischen Analysen festgestellten Werten der Spurenelementgehalte zu korrelieren, was auch gelang. Abweichungen werden hauptsächlich auf den als Eisen eingerechneten Einfluss von vor allem Cadmium und Mangan (calc Barton-2) bei der Formel von BARTON & TOULMIN (1966) zurückgeführt. Bei Kalkulation Barton-1 wurde nur Eisen berücksichtigt, wobei aber die starken Einflüsse von Cadmium und Mangan verloren gehen, was bei den Ergebnissen deutlich ersichtlich wird.

**Tabelle 1:**

**Gemessene (obs) und berechnete (calc) Zellparameter  $a$  von Sphaleriten inklusive Abweichungen  $\Delta$  vom gemessenen Wert; alle Angaben in Å;**

**a-calc (Skinner): Berechnung aufgrund des Eisen-, Cadmium- und des Mangan-Gehaltes;**

**a-calc (Barton-1): Berechnung aufgrund des reinen FeS-Gehaltes (lt. ICP-OES);**

**a-calc (Barton-2): Berechnung aufgrund der Summe  $\Sigma$  der Spurenelemente (lt. ICP-OES), Summe  $\Sigma$  der Spurenelemente als reines FeS interpretiert;**

**Zellparameter  $a$  des reinen Sphalerits nach BARTON & TOULMIN (1966) :  $a = 5,4093 \text{ Å}$ .**

<b>Fundort</b>	<b>a-obs</b>	<b>a-calc (Skinner)</b>	<b>a-calc (Barton-1)</b>	<b>a (calc Barton-2)</b>
<b>Kochholz</b>	5,4141	5,4131	5,4118	5,4124
<b>Lichtenau</b>	5,4178	5,4179	5,4158	5,4164
<b>Winkl</b>	5,4121	5,4126	5,4118	5,4125
		<b>Abweichung <math>\Delta</math></b>	<b>Abweichung <math>\Delta</math></b>	<b>Abweichung <math>\Delta</math></b>
<b>Kochholz</b>	5,4141	-0,0010	-0,0022	-0,0016
<b>Lichtenau</b>	5,4178	0,0001	-0,0021	-0,0014
<b>Winkl</b>	5,4121	0,0006	-0,0003	0,0004

**Tabelle 2:**

**Berechnung der Summe der Spurenelemente in Sphalerit nach der Formel von BARTON & TOULMIN (1966) aufgrund der gemessenen Zellparameter a (das Ergebnis in Mol-% FeS entspricht hier der Summe  $\Sigma$  der wichtigsten Spurenelemente Fe, Mn, Cd, jeweils als Sulfid (FeS, MnS, CdS) und Gegenüberstellung mit den wichtigsten aus der ICP-OES-Messung ermittelten Werten für Spuren (Fe, Mn, Cd als Mol-% Sulfid).**

<b>Fundort</b>	<b>a-obs (Å)</b>	<b>Mol-% FeS (calc nach Barton)</b>	<b><math>\Sigma</math> Mol-% wichtigste Spuren (ICP-OES)</b>
<b>Kochholz</b>	5,4141	9,0	5,1
<b>Lichtenau</b>	5,4178	17,3	13,4
<b>Winkl</b>	5,4121	5,1	4,9

Die Anwendung der Formel BARTON & TOULMIN (1966) zur Bestimmung des Eisengehaltes von Sphalerit aus dem Zellparameter a bringt hier nur Abschätzungen der Größenordnung (Tabelle 2). Der umgekehrte Schluss, nämlich die Bestimmung des Zellparameters aus den bei der ICP-OES-Messung sehr genau ermittelten Spurenelementgehalten (Tabelle 1) gelingt besser und es lassen sich aus der Formel nach SKINNER (1961), welche auch die Einflüsse von Mangan und Cadmium berücksichtigt, sehr gute Werte erzielen. Wird bei der Berechnung nach BARTON & TOULMIN (1966) wirklich nur der gemessene Eisengehalt berücksichtigt (calc Barton-1), ergibt sich ein schlechterer Wert, da die Einflüsse von Mangan und Cadmium dabei gänzlich wegfallen. Berücksichtigt man die Anteile von Cadmium und Mangan und interpretiert diese als zusätzliches Eisen, um die Formel verwenden zu können (calc Barton-2), die ja nur auf Eisen Bezug nimmt, erhält man bessere Werte, da die beträchtlichen Einflüsse von Cadmium und Mangan nicht zur Gänze wegfallen. Schon allein aus der Messung des zum reinen Sphalerit deutlich vergrößerten Zellparameters und nicht zuletzt durch die Farbe, wird der deutliche Spurenelementgehalt im Sphalerit ersichtlich.

## 4.5 Gesteins- und Mineralanalyse

### 4.5.1 Gesteinsanalysen

Der Amphibolit (Kochholz), Biotitgneis (Winkl) sowie Marmore (Lichtenau, Winkl: weißer erzführender Marmor und gebänderter Marmor) wurden mit verschiedenen Methoden (F-AAS, ICP-OES, ICP-MS, RFA) analysiert.

**Tabelle 3: Gesteinsanalysen des Amphibolits von Kochholz (Haupt- und Nebenelemente) mittels verschiedener Methoden (RFA, ICP-AES, ICP-MS, F-AAS) verglichen mit Durchschnittswerten von 24 Amphiboliten aus der südlichen Bunten Serie (Drosendorf-Einheit; KUSCHNIG, 1986) und 9 Amphiboliten des Typus Rehberg (HÖDL, 1985); x nicht analysiert.**

Haupt- und Nebenkomponten [Gew.-% ]	RFA	ICP-AES	ICP-MS	AAS	südliche Bunte Serie (Drosendorf E)	Typus Rehberg
SiO <sub>2</sub>	45,93	46,503	x	x	46,93	50,48
TiO <sub>2</sub>	3,71	3,805	x	x	2,51	1,14
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,76	12,863	x	x	14,34	16,16
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,21	18,425	x	x	14,08	9,17
MnO	0,27	0,272	x	x	0,20	0,15
MgO	5,43	5,402	x	x	6,20	7,06
CaO	9,97	10,343	x	x	10,26	11,92
Na <sub>2</sub> O	2,85	x	x	2,18	2,60	3,20
K <sub>2</sub> O	0,78	0,754	x	0,65	0,94	0,24
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,50	0,547	0,489	x	0,34	0,10
GV	0,65	x	x	x	1,95	2,04
<b>Σ [Gew.-%]</b>	101,06	98,914			100,35	101,66

Tabelle 4: Fortsetzung von Tabelle 3;

Gesteinsanalysen des Amphibolits von Kochholz (Spuren) mittels verschiedener Methoden (RFA, ICP-AES, ICP-MS, F-AAS) verglichen mit Durchschnittswerten von 24 Amphiboliten aus der südlichen Bunten Serie (Drosendorf-Einheit; KUSCHNIG, 1986) und 9 Amphiboliten des Typus Rehberg (HÖDL, 1985); << Spuren vorhanden; x nicht analysiert; - unter der Nachweisgrenze.

Spuren [ppm]	RFA	ICP-AES	ICP-MS	AAS	südliche Bunte Serie (Drosendorf E.)	Typus Rehberg
As	-	x	0,61	x	x	x
Ba	<<	134,8	119,5	x	357	102
Be	x	-	1,23	x	x	x
Bi	-	x	0,06	x	x	x
Cd	-	x	0,15	x	x	x
Co	-	63,6	42,4	x	49	36
Cr	<<	106,9	85,7	x	158	386
Cs	-	x	0,15	x	x	x
Cu	<<	79,8	80,8	80	x	< 14
Ge	-	x	1,67	x	x	x
Li	x	12,8	12,0	x	x	x
Mo	-	x	4,11	x	x	x
Nb	<<	16,8	x	x	15	< 1
Ni	<<	52,8	44,9	x	74	80
Pb	-	9,3	11,2	x	x	x
Rb	<<	6,6	6,9	x	16	< 1
Sb	-	x	0,06	x	x	x
Sn	-	x	1,85	x	x	x
Sr	190	244,0	235,7	x	297	162
Tl	-	x	0,05	x	x	x
Zn	150	240,0	206,3	207	113	68
Zr	170	195,9	x	x	162	69
Σ [ppm]	510	1163,3	855,44	287	1241	903
Σ-Ges.: [Gew.-%]	<b><u>101,11</u></b>	<b><u>99,03</u></b>			<b><u>100,47</u></b>	<b><u>101,75</u></b>

Der Amphibolit von Kochholz ist viel eisen- und titanhaltiger als der Rehberger-Amphibolit bzw. vergleichbare Amphibolite aus der „Bunten Serie“. Das ist auf den hohen Anteil an Ilmenit zurückführbar. Der Gehalt an Zink ist etwa doppelt so hoch, die Gehalte an anderen Spurenelementen ähneln sich (Tabelle 4). Bis auf einen deutlich niedrigeren Wassergehalt (GV) und einen niedrigen Siliziumgehalt machen sich bei den Haupt- und Nebenkomponten keine größeren Auffälligkeiten bemerkbar. Die höheren Gehalte an Eisen und Zink stellen eine mögliche Metallquelle für die Vererzungen in den Marmoren dar. Gerade Amphibolite und deren Protolithe weisen einige leicht lösliche, gegen Fluide unbeständige Mineralspezies auf.

Tabelle 5: Gesteinsanalyse des Biotitgneises von Winkl mittels verschiedener Methoden (RFA, ICP-AES, ICP-MS, AAS). << Spuren vorhanden; x nicht analysiert; - unter der Nachweisgrenze.

Haupt- und Nebenkomponenten [Gew.-%]	RFA	ICP-AES	ICP-MS	AAS
SiO <sub>2</sub>	59,29	61,136	x	x
TiO <sub>2</sub>	0,79	0,818	x	x
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,83	17,080	x	x
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,24	7,428	x	x
MnO	0,06	0,052	x	x
MgO	4,28	4,337	x	x
CaO	2,44	2,506	x	x
Na <sub>2</sub> O	1,88	x	x	1,47
K <sub>2</sub> O	6,36	6,323	x	4,37
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,11	0,126	0,161	x
GV	0,89	x	x	x
<b>Σ [Gew.-%]</b>	100,17	99,806		
Spuren[ppm]	RFA	ICP-AES	ICP-MS	AAS
As	-	x	0,65	x
Ba	820	886,4	816,8	x
Be	x	-	1,80	x
Bi	-	x	0,35	x
Cd	-	x	0,02	x
Co	-	15,6	13,0	x
Cr	<<	83,8	75,4	x
Cs	-	x	5,94	x
Cu	-	22,5	13,5	19
Ge	-	x	2,41	x
Li	x	42,6	43,3	x
Mo	-	x	1,39	x
Nb	-	3,5	x	x
Ni	<<	44,2	39,4	x
Pb	-	8,7	10,3	x
Rb	180	220,6	264,5	x
Sb	-	x	0,61	x
Sn	-	x	2,42	x
Sr	69	83,5	69,1	x
Tl	-	x	0,68	x
Zn	<<	55,0	63,4	62
Zr	120	113,9	x	x
<b>Σ [ppm]</b>	1189	1580,4	1425,02	81
<b>Σ-Ges.: [Gew.-%]</b>	<b>100,29</b>	<b>99,964</b>		

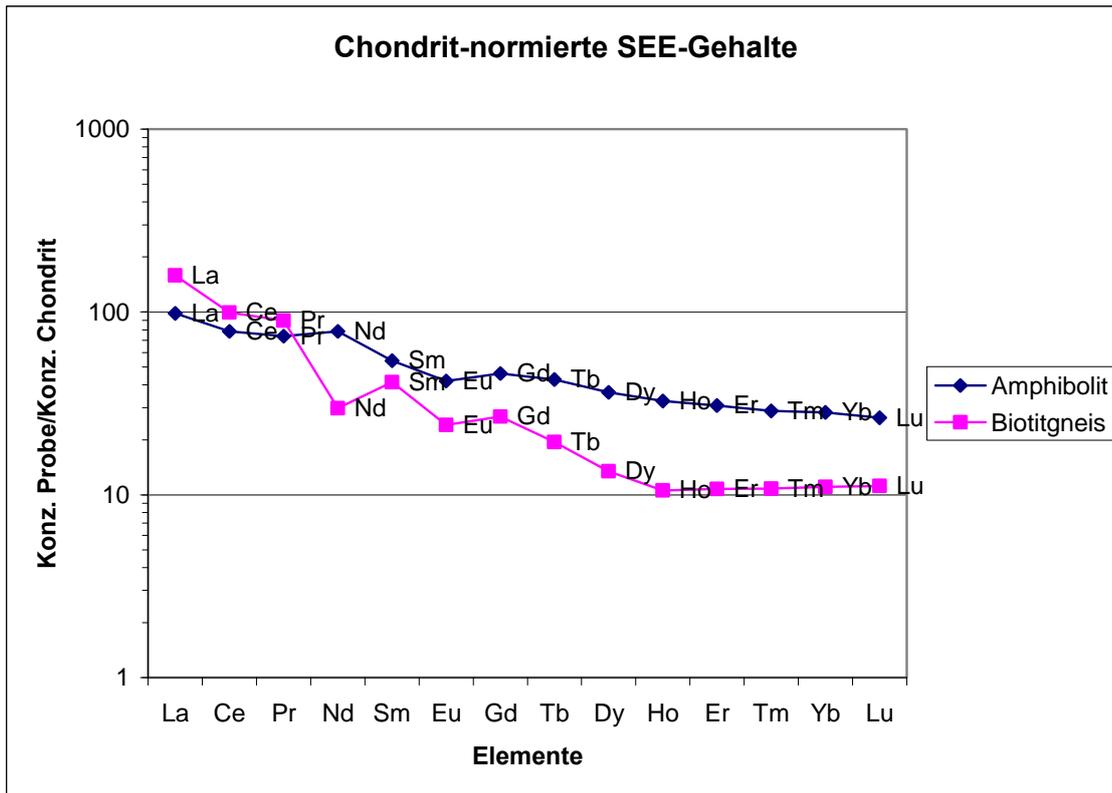
Bei der Analyse des Biotitgneises fallen der hohe Kalium- und Eisengehalt auf. Sie korrelieren eindeutig mit dem verstärkten Auftreten von Biotit, der auch für die deutlichen Spuren von Rubidium hauptverantwortlich ist. Barium ist an Feldspat gebunden.

**Tabelle 6:**

**ICP-AES-Messung der Seltenen Erden (SEE) im Amphibolit von Kochholz und im Biotitgneis von Winkl; Amphibolite verglichen mit einem Durchschnittswert von 24 Amphiboliten aus der südlichen Bunte Serie (Drosendorf-Einheit; KUSCHNIG, 1986) und einem Durchschnittswert von 9 Amphiboliten des Typus Rehberg (HÖDL, 1985); x nicht analysiert.**

<b>SEE+ Spuren [ppm]</b>	<b>Amphibolit Kochholz</b>	<b>südliche Bunte Serie (Drosendorf E.)</b>	<b>Typus Rehberg</b>	<b>Biotitgneis Winkl</b>
<b>Sc</b>	36,04	36	37	16,99
<b>Y</b>	47,10	25	21	12,44
<b>La</b>	23,23	94	x	37,47
<b>Ce</b>	48,21	x	x	61,29
<b>Pr</b>	6,87	x	x	8,35
<b>Nd</b>	35,89	106	x	6,23
<b>Sm</b>	8,06	x	x	6,16
<b>Eu</b>	2,35	x	x	1,35
<b>Gd</b>	9,07	x	x	5,27
<b>Tb</b>	1,54	x	x	0,70
<b>Dy</b>	8,92	x	x	3,30
<b>Ho</b>	1,79	x	x	0,58
<b>Er</b>	4,93	x	x	1,72
<b>Tm</b>	0,72	x	x	0,27
<b>Yb</b>	4,49	x	x	1,76
<b>Lu</b>	0,66	x	x	0,28
<b>Th</b>	0,91	x	x	13,39
<b>U</b>	0,30	x	x	0,91

Mittels RFA-Analyse wurden beim Amphibolit ebenfalls Spuren von Yttrium festgestellt, beim Biotitgneis 14 ppm. Die Chondrit-normierten Gehalte beider Gesteine sind in Abb.61 aufgetragen. Die Gesteine zeigen die gleichen Trends.



**Abbildung 61: Diagramm Chondrit-normierter SEE-Gehalte des Amphibolits aus Kochholz und des Biotitgneises aus Winkl. Chondrit-SEE-Werte sind Durchschnittswerte von CI-Chondriten (LI, 2000). Die Marmore der „Bunten Serie“ weisen nach SCHRAUDER (1993) eine ähnliche Form der Verteilungskurve auf, wie der Amphibolit, nur bei geringeren Konzentrationen (zwischen 10 und 1). Es sind dort also auch die leichten SEE gering angereichert.**

In Abb. 61 ist eine leichte Anreicherung der leichten SEE festzustellen. Nach SCHROLL et al. (1997) weist ein solcher Verlust der schweren SEE allgemein auf Remobilisierungsprozesse hin. Außerdem weisen die Amphibolit-Probe aus Kochholz sowie der Biotitgneis aus Winkl eine leicht negative Europium-Anomalie auf. Der Biotitgneis zeigt außerdem noch eine negative Neodym-Anomalie.

Tabelle 7:

**Gesteinsanalysen der Haupt- und einiger Nebenelemente von Marmoren der „Bunten Serie“ (Drosendorf-Einheit) verglichen mit ausgewählten Elementen einiger anderer Analysen: einem durchschnittlichem Kalkstein (WEDEPOHL, 1970), dem Mittelwert aus 8 Marmoren aus der „Bunten Serie“ (Drosendorf-Einheit; v. a. Elsenreith; SCHRAUDER et al., 1993) und dem Mittelwert aus 15 Marmoranalysen (HÖGELSBERGER, 1987) aus der „Bunten Serie“ (Drosendorf-Einheit); x nicht analysiert; - unter der Nachweisgrenze; << Spuren vorhanden.**

RFA (Haupt- und Nebenkomp.) [Gew%]	Lichtenau	Winkl-1 (gebänderter Marmor)	Winkl-2 (weißer Marmor)	Durchschnittlicher Kalkstein	Marmore der Bunten Serie (Drosendorf E.) v. a. Elsenreith	Marmore der Bunten Serie (Drosendorf E.)
SiO <sub>2</sub>	5,82	3,86	1,89	7,49	2,78	16,12
TiO <sub>2</sub>	0,05	0,03	0,02	0,07	0,03	0,10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,65	0,29	0,08	3,89	0,44	1,33
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,36	0,16	0,1	4,18	0,5	1,06
MnO	0,08	0,4	0,09	0,09	0,12	0,07
MgO	9,46	7,6	23,52	4,32	0,66	9,15
CaO	43,52	42,72	32,13	44,10	52,76	38,94
Na <sub>2</sub> O	0,06	0,02	0,02	0,35	0,18	< 0,5
K <sub>2</sub> O	0,19	0,08	0,05	1,13	0,09	0,37
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,03	0,02	0,02	0,07	0,01	x
LOI	39,65	45,04	41,61	x	39,77	31,95
S	0,08	0,02	0,02	0,12	0,2	x
Cl <sup>-</sup>	<<	<<	-	0,02	x	x
<b>Σ</b>	<b><u>99,95</u></b>	<b><u>100,24</u></b>	<b><u>99,55</u></b>	<b><u>65,83</u></b>	<b><u>97,54</u></b>	<b><u>&lt;99,59</u></b>
<b>Spuren [ppm]</b>						
<b>Cu</b>	<<	-	-	4	33	x
<b>Zn</b>	410	-	360	23	3	x
<b>Sr</b>	210	170	<<	450	415	x

Es handelt sich bei den analysierten Marmoren um relativ reine Marmore, wobei Calcit und Dolomit im Verhältnis 2 : 1 vorliegen. Das ist auf jeden Fall in Winkl (Bändermarmor) und wahrscheinlich auch in Lichtenau auf alterierende Abfolgen von stark Calcit- bzw. Dolomit-dominierten Lagen zurückzuführen. Der weiße vererzte Marmor von Winkl besteht hauptsächlich aus Dolomit, was deutlich am hohen Magnesiumanteil und am niedrigeren Calciumwert im Vergleich zu den ersten zwei Proben ersichtlich wird. Silizium ist v. a. an unterschiedliche Gehalte an Diopsid, Tremolit und Schichtsilikate wie Talk, Muskovit und Phlogopit gebunden, ebenso Titan und Kalium. Die Strontiumgehalte sind gering, besonders der des weißen Marmors

(Dolomitmarmor) in Winkl. Die Gehalte in dolomitischen Gesteinen sind aber oft um die Hälfte kleiner als die in calcitischen (SCHROLL et al., 1997), was hier zu sehen ist. Zink, Kupfer und Eisen sind teilweise in den Karbonaten bis zu einem kleinen Prozentsatz eingebaut, zum Teil gehen diese Gehalte auf Mikrophasen zurück (Pyrit, Sphalerit mit „chalkopyrite disease“).

Nach HÖGELBERGER (1987) sind die Marmore und Kalksilikatgesteine der „Bunten Serie“ zum Teil evaporitischen Ursprungs, wofür Mineralbestand (Skapolith), salzreiche Fluid-Inclusions und geochemische Besonderheiten sprechen. Skapolith ist auch in den hier untersuchten Proben zum Teil vorhanden. MOINE et al. (1981) hat einige Kriterien aufgestellt, nach denen es möglich ist, abzuschätzen, ob Evapotite Protolithe von Marmoren und Kalksilikatgesteinen darstellen. Niedrige Eisengehalte, häufiges Auftreten von Phlogopit, ein hoher MgO-Gehalt bzw. ein hohes Mg/Ca- Verhältnis und hohe K<sub>2</sub>O- bei geringen Na<sub>2</sub>O-Gehalten kennzeichnen Metaevaporite.

Die hier analysierten Proben enthalten alle Phlogopit, teilweise in großen Mengen, weisen niedrige Eisengehalte und teils hohe MgO-Gehalte auf. Die Annahme von HÖGELBERGER (1987) kann also bestätigt werden.

#### 4.5.2 Sphaleritanalysen

Sphalerit von den drei Fundpunkten wurde mittels ICP-OES und CHNS-Elementaranalyse auf seine Zusammensetzung hin untersucht.

**Tabelle 8: Analysen von Hauptelementen in Sphaleriten mittels ICP-OES, verglichen mit Werten aus dem Grazer Paläozoikum, Bleiberg und dem ostalpinen Kristallin (alles SCHROLL et al., 1997); x nicht analysiert.**

ICP-OES [Gew%]	Kochholz	Lichtenau	Winkl	Grazer Paläozoikum - Haufenreith	Drauzug-mesozoikum - Bleiberg	Ostalpinen Kristallin - Tscheyjoch
Zn	64,79	58,37	62,80	x	x	x
Fe	2,74	7,63	2,63	10,00	0,42	5,70
Mn	0,16	0,36	0,12	0,10	0,0024	0,30
Cd	0,19	0,12	0,10	0,07	0,0012	0,24
Ca	0,29	0,09	0,41	x	x	x
Σ [Gew%]	68,17	66,57	66,06			

Tabelle 9: Fortsetzung Tabelle 8:

Analysen von Spurenelementen in Sphaleriten (mittels ICP-OES) und Haupt- und Spurenelementen (mittels CHNS-Analyse), verglichen mit Werten aus dem Grazer Paläozoikum, Bleiberg und dem ostalpinen Kristallin (alles SCHROLL et al., 1997);

\* ICP-MS-Werte; x nicht analysiert; - unter der Nachweisgrenze.

ICP-OES [ppm]	Kochholz	Lichtenau	Winkl	Grazer Paläozoikum - Haufenreith	Drauzug-mesozoikum - Bleiberg	Ostalpinen Kristallin - Tscheyjoch
Mg	398	182	863	x	x	x
Cu	79	1199	185	x	x	x
Co*	2,1	0,2	0,1	500	0,6	430
Ga	54	229	104	100	0,3	x
Ge	4	2	1	30	59	1
Sn	275	484	226	-	200	12
Ag	10	2	-	30	10	106
Pb	45	30	18	x	x	x
Bi	-	-	-	x	x	x
As*	0,2	5,5	1,6	60	174	320
Sb	28	31	26	-	1	750
Hg	35	55	20	100	1860	28
In	3	25	47	50	11	24
Tl	-	1	-	-	0,1	-
Se	-	-	-	x	x	x
$\Sigma$ [ppm]	933	2245	1491			
$\Sigma$ -ICP-OES - Gesamt [Gew%]	68,26	66,79	66,21			

CHNS-Elementar-analyse [Gew%]	Kochholz	Lichtenau	Winkl
C	0,485	0,444	0,538
H	0,115	0,093	0,045
N	0,040	0,060	0,016
S	30,650	35,290	33,260
$\Sigma$ -CHNS [Gew%]	31,29	35,89	33,86

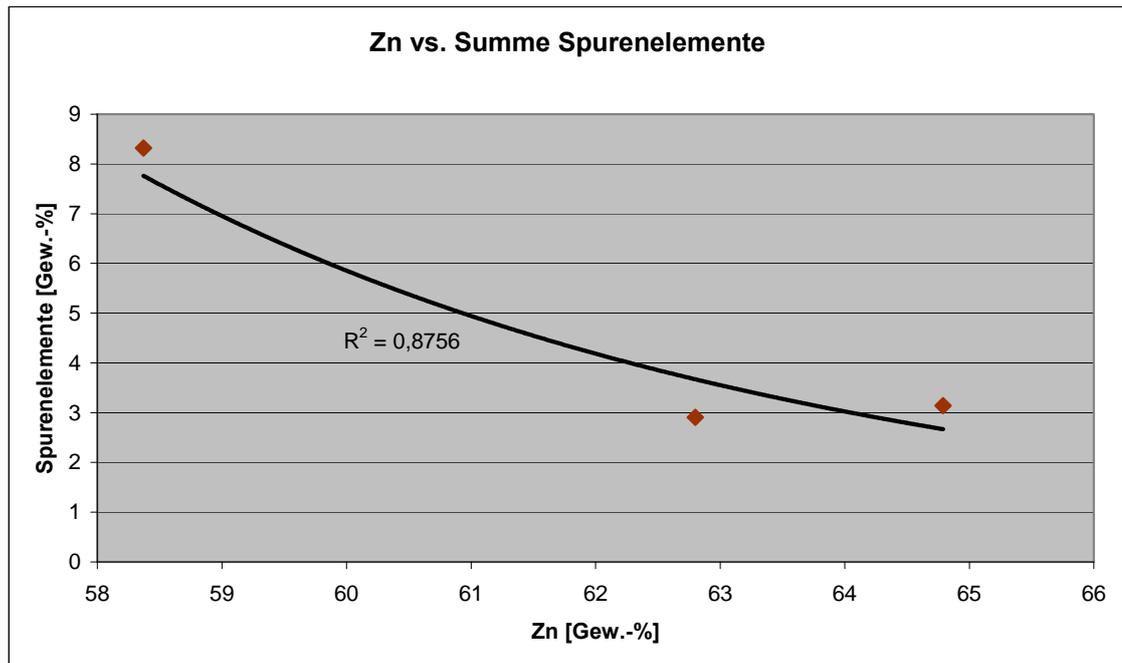
$\Sigma$ -ICP-OES+CHNS [Gew%]	<u>99,55</u>	<u>102,68</u>	<u>100,07</u>
-------------------------------	--------------	---------------	---------------

**Tabelle 10: Hauptelemente der ICP-OES-Sphaleritanalysen (ohne Calcium und Magnesium), gerechnet auf Mol-%-Sulfid, gegenüber den gemessenen Werten für alle Elemente in Gew.-%; Die gemessenen Werte für alle Elemente liegen sehr nahe am theoretisch berechneten Sulfid-Wert auf Grundlage der vier wichtigsten Elemente Zn, Fe, Mn und Cd in Mol-%, was die Dominanz dieser Elemente unterstreicht und gleichzeitig die geringen restlichen Spurenelementgehalte bestätigt.**

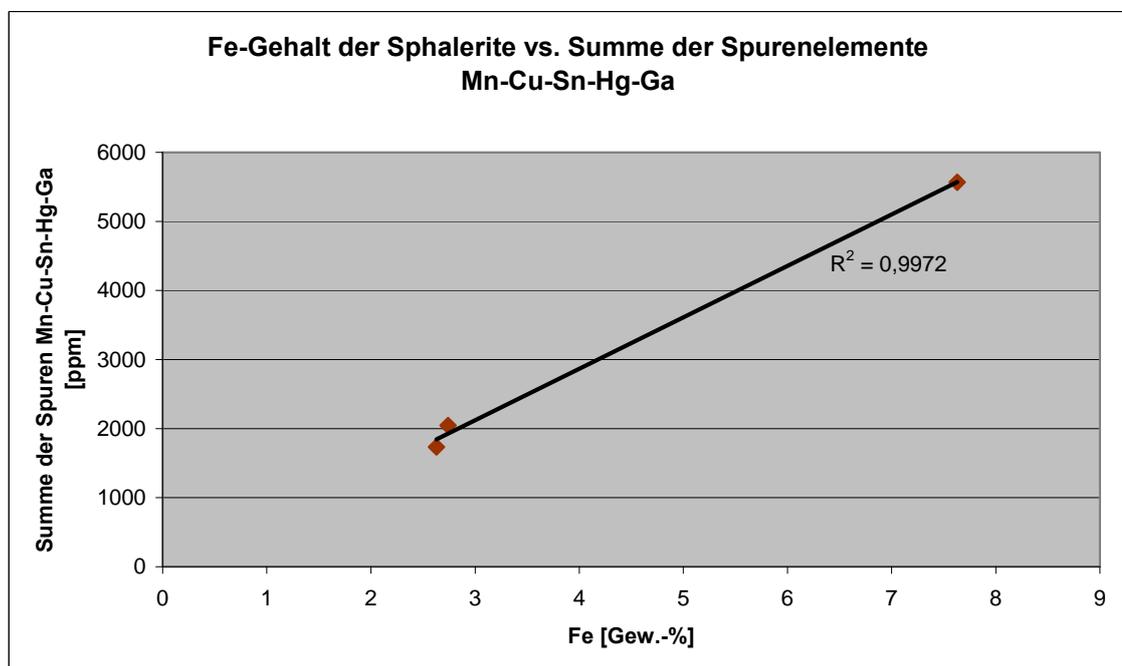
<b>[Mol-%]</b>	<b>Kochholz</b>	<b>Lichtenau</b>	<b>Winkl</b>
ZnS	94,21	85,90	94,09
FeS	4,66	12,65	4,61
MnS	0,28	0,63	0,21
CdS	0,16	0,10	0,09
$\Sigma$ (calc.) [Mol-%]	<u>99,31</u>	<u>99,28</u>	<u>99,00</u>
$\Sigma$ (obs.) [Gew.-%]	<u>99,55</u>	<u>102,68</u>	<u>100,07</u>

Korreliert man die vier häufigsten Elemente Zn, Fe, Mn und Cd mit dem rechnerisch dazugehörigen Schwefel (gesamtes Fe als  $\text{Fe}^{2+}$ , alle Metalle an Sulfidschwefel gebunden) ergibt sich für alle Vorkommen eine Summe von  $\geq 99\%$ , was eine genaue Analyse der Elemente bestätigt und auf geringe restliche Spurenelementgehalte verweist. Beachtliche Gehalte der Spuren Calcium und Magnesium werden hauptsächlich Karbonat-Verunreinigungen und –Einschlüssen zugeschrieben und wurden bei der Berechnung in Tabelle 10 nicht berücksichtigt.

Mit steigendem Spurenelementgehalt (v. a. Eisengehalt) fällt der Zinkgehalt (indirekter Zusammenhang, Abb. 62) in den Sphaleriten. Calcium und Magnesium werden dabei nicht berücksichtigt. Sie weisen auf kleinste Verunreinigungen und Einschlüsse von Karbonat hin. Das verstärkte Auftreten weiterer Spurenelemente wie Mn, Cu, Sn, Ga und Hg scheint eng mit dem Eisengehalt verknüpft zu sein (Abb. 63), wobei Kupfer in Lichtenau v. a. an Chalkopyrit-Einschlüsse („chalkopyrite disease“) im Sphalerit gebunden ist, möglicherweise auch an nicht nachgewiesene Mikroeingeschlüsse von Stannit. Letzterer ist wahrscheinlich für den erhöhten Zinngehalt hauptverantwortlich. Bei Sphaleriten aus Winkl konnten Stannit-Einschlüsse mittels Auflichtmikroskopie und EDS nachgewiesen werden.



**Abbildung 62:** Je nach Vorkommen stark schwankende Zinkgehalte der Sphalerite (indirekter Zusammenhang, jedoch Unsicherheitsfaktor durch geringe Anzahl an Datenpunkten).



**Abbildung 63:** Linearer Zusammenhang zwischen dem Eisengehalt der Sphalerite und dem restlichen Spurenelementgehalt (Unsicherheitsfaktor durch geringe Anzahl an Datenpunkten). Cadmium ist davon etwas abweichend und hier nicht berücksichtigt.

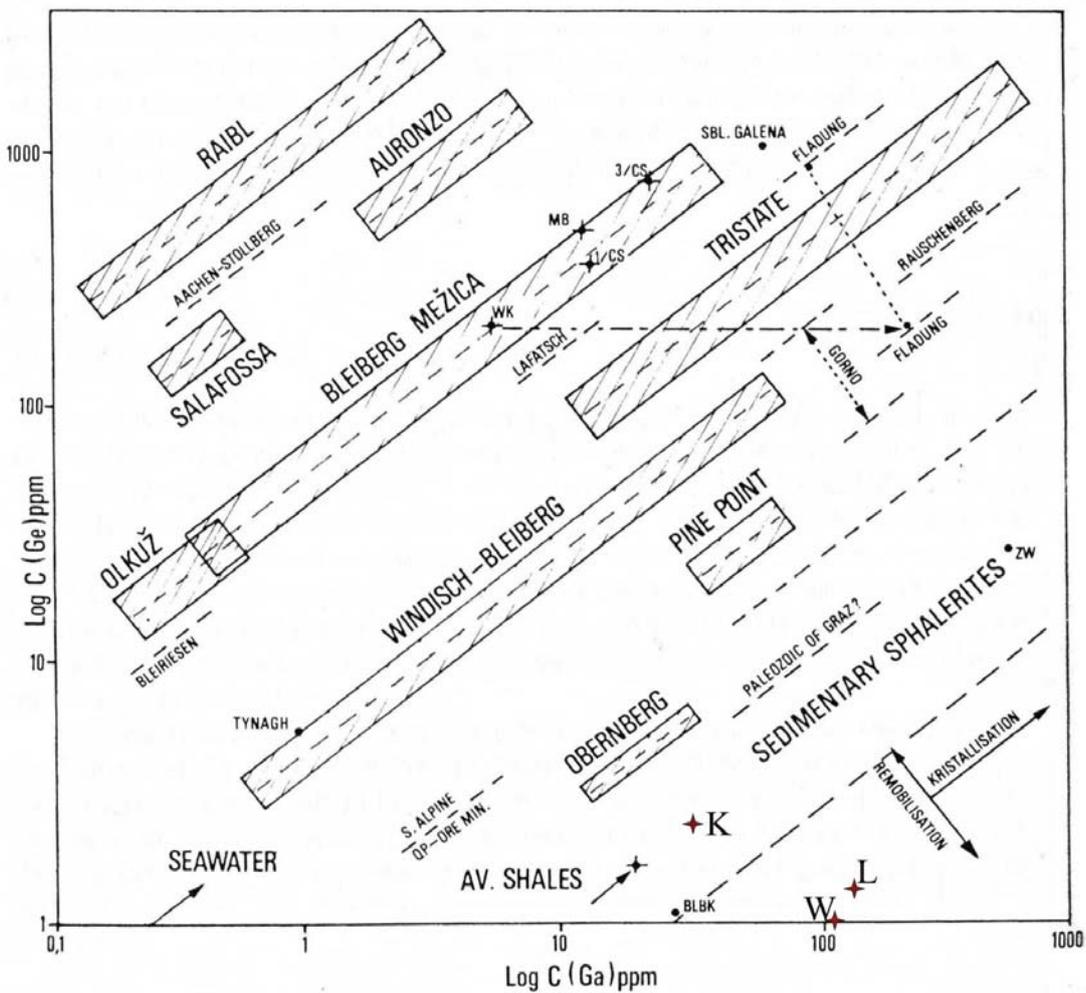
Die Sphaleritanalysen bestätigen die durch die dunkle Färbung schon erwarteten Verunreinigungen. Die Hauptmenge der Verunreinigungen, welche mehrere Gew.-% ausmachen, geht auf Gehalte an Fe, Mn, Cd und Ca zurück. Eisen nimmt dabei den größten Teil ein. Die Probe aus Lichtenau ist mit 9,82 Gew.-% FeO am stärksten durch Eisen verunreinigt. Die Proben von Kochholz und Winkl weisen weniger als die Hälfte dieses Gehaltes auf. Ein linearer Zusammenhang zwischen dem Eisen- und dem restlichen Spurenelementgehalt lässt sich zeigen (Abb. 63). Allein der Cadmiumgehalt scheint unabhängig vom Eisengehalt zu schwanken und ist in Kochholz am höchsten.

Der Eisengehalt ist nach SCHROLL et al. (1997) von Nebengestein beeinflusst. Alle Marmore weisen einen deutlich nachweisbaren Eisengehalt auf, wobei dieser in Lichtenau 3,6 x höher ist als im mit hauptsächlich Galenit und Sphalerit vererzten Marmor von Winkl (Tab. 7). Der Eisengehalt der Sphalerite korreliert in etwa damit und ist in Lichtenau 2,9 x höher als in Winkl (7,63 zu 2,63 Gew.-%). Die Eisengehalte der Karbonate von Winkl und Kochholz sind in etwa gleich (meist unter 0,2 Gew.-%; EDS). Die Eisengehalte der Sphalerite der beiden Vorkommen korrelieren damit. Der eisenreiche Sphalerit von Lichtenau ist auch am stärksten mit anderen Spurenelementen verunreinigt, die relativ eisenarmen Proben von Kochholz und Lichtenau sind auch daran arm. In Lichtenau tragen Zinn sowie Kupfer noch geringe Mengen zu den Verunreinigungen bei. Das Kupfer stammt größtenteils aus Chalkopyrit-Einschlüssen („chalkopyrite-disease“), die auch unter dem Auflichtmikroskop sichtbar sind. Zinn stammt möglicherweise aus Stannit-Einschlüssen, die jedoch an den Proben von Lichtenau auch unter dem REM nicht beobachtbar sind. Die Sphalerite sind jedoch arm an den Spurenelementen Ge, In und Tl. Nur Gallium weist mittelhohe Werte auf. Galenit-Verunreinigungen kommen kaum oder gar nicht vor, wie die Werte von Blei zeigen. Die mit Galenit oft assoziierten Elemente Bi, Ag, As, Sb und Hg kommen ebenfalls nur in geringsten Konzentrationen vor. Selen als Ersatz für Schwefel ist nicht nachweisbar. Die Trägergesteine der Vererzungen von Lichtenau und Winkl ähneln sich stark, die Spurenelementgehalte differieren etwas, auch wenn sie in die selbe Richtung weisen. Interessanterweise zeigen Sphalerite aus Kochholz und Winkl ähnliche Spurenelementgehalte. Gallium (bis 229 ppm) übersteigt die Germaniumgehalte (wenige ppm) bei weitem. Spuren von Blei sind auf mikroskopische Verwachsungen

mit Galenit zurückzuführen. Die meist an dieses Mineral gekoppelten Elemente wie Ag, Bi und As (struktureller Einbau und Fremdphasen) sind nur sehr gering bis gar nicht präsent. Bei typischen Gangmineralisationen, wie man sie aus dem Freiburger-Revier kennt, sind diese Elemente stark präsent, was hier gegen diese Genesevariante spricht. Es kommt in den hier analysierten Vorkommen auch kein Fahlerz (Tennantit – Tetraedrit) vor, was für Gangmineralisationen typisch wäre und v. a. zu den Kupfer-, Antimon-, Arsen- und Silberanteilen beitragen würde. Es wird also hier nur eine sehr einfache Erzparagenese beobachtet. Steigende Schwefelgehalte gehen mit sinkenden Zinkanteilen konform.

Die sedimentären Pb-Zn Mineralisationen von Bleiberg sind durch extrem geringe Gehalte an Eisen und Kupfer gekennzeichnet, während für erzbringende Lösungen aus basaltischen Gesteinen höhere Konzentrationen von Eisen, Kupfer und Zink zu erwarten wären. In Bleiberg gibt es zwei Spurenelementvergesellschaftungen, die sich gegenläufig verhalten, nämlich Cu – Cd – Hg – Ga - Sb und As - Tl – Ge (SCHROLL, 2008). Sie sind auch hier zu beobachten.

Zum Vergleich wurden in den Tabellen 8 und 9 Spurenelementgehalte von Sphaleriten aus dem Grazer Paläozoikum, dem Ostalpinen Kristallin (Tscheyjoch) und dem Ostalpinen Mesozoikum (Bleiberg [Kalkalpen]) hinzugefügt. Ersteres repräsentiert mittelthermale Mikroparagenesen, das Ostalpine Kristallin hochthermale und das Kalkalpine Deckengebirge tiefthermale Mikroparagenesen (SCHROLL et al., 1997). Die Erze von Tscheyjoch sind wie die Erze hier stratiform und (poly)metamorph und haben mit einem prävariszischen magmatischen Geschehen (Extrusion von Tholeitbasalten und Intrusion von Graniten) zu tun. Bei Sphaleriten aus dem Grazer Paläozoikum (möglicherweise ähnliche Genese) und denen aus dem Ostalpinen Kristallin (hoch- und polymetamorph überprägt, wie auch wahrscheinlich die hier analysierten) können ähnliche Spurenelementverteilungen entdeckt werden (v. a. Gehalte an den Elementen Fe, Mn, Cd). Andere Gehalte zeigen Sphalerite von Bleiberg. Sphalerite aus dem Pennin, Paläozoikum und dem Kristallin weisen fast durchwegs höhere Gehalte der Elementgruppe Fe-Co-Mn auf (SCHROLL et al., 1997). Das Germanium- zu Gallium- Verhältnis ist dabei meist  $< 1$  (typisch für metamorphe Lagerstätten [SCHROLL, 1985]).



**Abbildung 64:** Ge/Ga-Verhältnisse in Sphaleriten aus Kochholz (K), Lichtenau (L) und Winkl (W) im Vergleich zu Werten aus verschiedenen anderen Lagerstätten; Sphalerit aus Wettersteinkalk (WK), Maxer Bank (MB), 1. Carditavererzung (1/CS), 3. Carditavererzung (3/CS), Zwickau (ZW), Bleiglanzbank (BLBK); modifiziert aus SCHROLL (1984); die hier untersuchten Sphalerite fallen in den Bereich der Remobilisation bzw. Kochholz in den mit Tongesteinen in Verbindung stehenden Bereich der sedimentären Sphalerite.

Die Verhältnisse von Ge/Ga und Ga/Tl sind charakteristisch für die Temperatur der Quelle, die oft mit der Bildungstemperatur übereinstimmt (Abb. 64 und 65; Thallium wird in tiefthermalen kolloformen Sphaleriten angereichert). Anreicherung von Gallium in Bezug auf Germanium und Thallium und dessen Konzentration selbst hängt primär von der Temperatur ab, wobei hohe Temperaturen meist auch hohe Galliumgehalte bedingen (SCHROLL, 1984), wie im Kristallin und den hier untersuchten Sphaleriten (metamorphe Überprägung, Remobilisation).

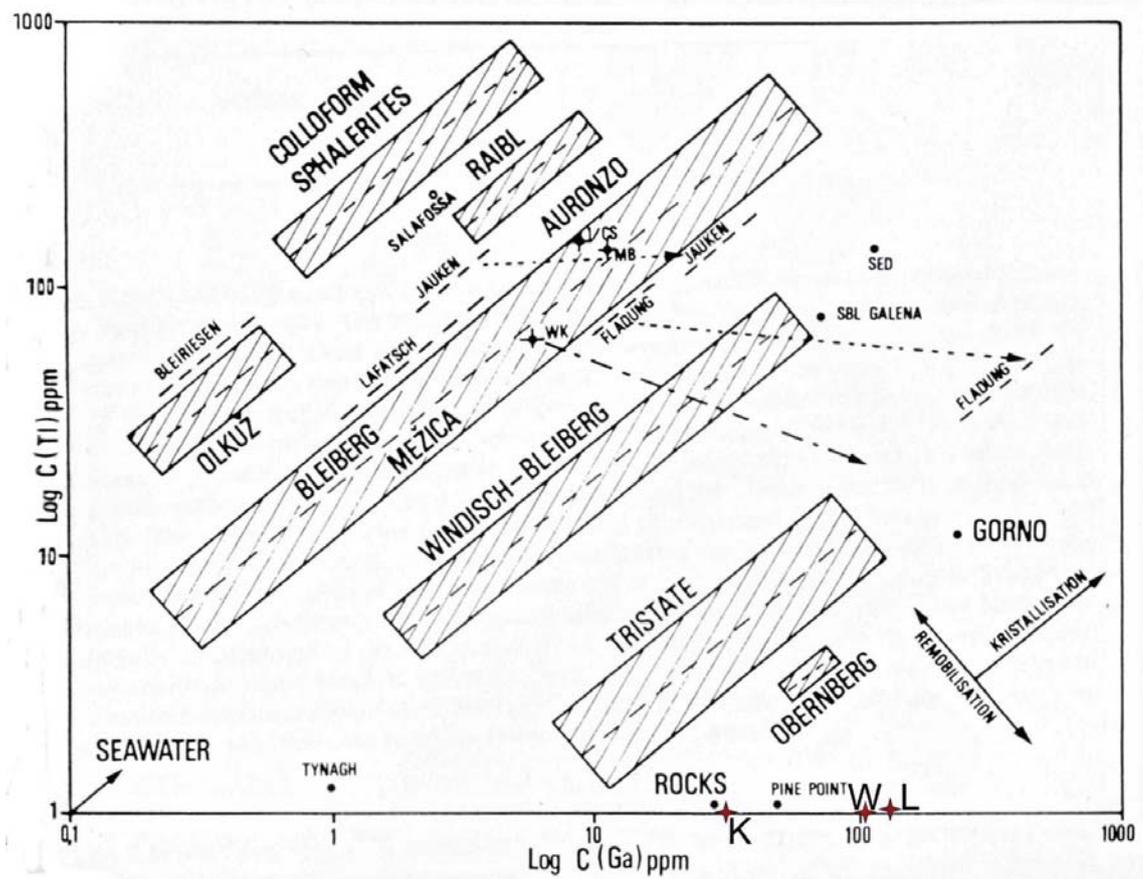


Abbildung 65: Tl/Ga-Verhältnisse in Sphaleriten von Kochholz (K), Lichtenau (L) und Winkl (W) im Vergleich zu Werten aus verschiedenen Lagerstätten; modifiziert aus SCHROLL (1984). Hohe Thallium-Werte sind oft mit kolloformen Sphaleriten verknüpft (tiefere Bildungstemperaturen), während hohe Gehalte an Gallium eher für hohe Bildungstemperaturen sprechen (SCHROLL, 1984). Die Sphalerite aller drei Vorkommen (K, L, W) zeichnen sich durch extreme Thallium-Armut aus (in K und W konnte gar kein Thallium nachgewiesen werden, die Werte wurden hier bei 1 eingezeichnet). Alle Vorkommen fallen eindeutig in den Bereich der Remobilisation.

Die tiefthermal gebildeten Bleiberger Sphalerite weisen typischerweise Ge/Ga-Gehalte von 10 – 70 auf (SCHROLL et al., 1997). Schalenblenden reichern allgemein Germanium an (SCHROLL, 2008). Sedimentogen gebildete Sphalerite in Geoden von Tonsteinen (geschlossenes System) sind durch Gallium-Vormacht ausgezeichnet, wobei die Bildungstemperaturen aber unter 100 °C gelegen haben dürften (SCHROLL, 1985). Das hier beobachtete Ge/Ga-Verhältnis ist sehr niedrig und spricht nach Abb. 64 und 65 für Remobilisation. Sphalerite von Kochholz fallen dabei in den sedimentären Bereich, der mit Tongesteinen in Zusammenhang steht. Ein gewisser Teil des Galliums könnte

aus ehemaligen in der „Bunten Serie“ gelegenen tonreicheren Schichten sowie allgemein aus der Tonfraktion stammen. Die „Bunte Serie“ ist nach FUCHS & MATURA (1980) „...von einer epikontinentalen, sandig-tonig-karbonatischen Sedimentfolge mit Einschaltungen basischer Vulkanite abzuleiten“.

#### 4.6 S-Isotopenanalyse

Folgende Werte können festgestellt werden (Tab. 11):

**Tabelle 11: Schwefelisotopenanalysen von Sulfidproben der verschiedenen Fundorte, bezogen auf den Canyon Diablo Troilit – Standard (CDT) verglichen mit Werten von bekannten Vorkommen (SCHROLL et al., 1997); Ostalpines Kristallin (Tscheyjoch). \* Pyrit, \*\* nur stratiforme Sulfide, \*\*\* Pyrhottin.**

<b>Fundort</b>	<b>Sulfid</b>	<b><math>\delta^{34}\text{S}(\text{‰ CDT}) \pm</math> <b>0,2 ‰</b> <b>Standardabweichung</b></b>
<b>Kochholz</b>	Zn	+ 10,2
<b>Lichtenau</b>	Zn	+ 26,3
<b>Lichtenau</b>	Fe*	+ 26,6
<b>Winkl</b>	Fe*	+ 26,3
<b>Winkl</b>	Zn	+ 27,2
<b>Winkl</b>	Pb	+ 23,7
<b>Arzriedel</b>	Pb, Zn	+ 27,7 bis 30,5
<b>Grazer Paläozoikum</b>	Pb, Zn**	+ 3 bis + 6
<b>Ostalpines Kristallin</b>	Pb, Zn	- 2,7 bis + 2,6
<b>Bleiberg</b>	Pb, Zn, Fe	-39,1 bis - 1,4
<b>Loja ("Bunte Serie")</b>	Fe***	+ 29,6

Die Schwefelisotopenanalysen der verschiedenen Sulfidkonzentrate zeigen einen deutlichen Unterschied zwischen dem Sulfidschwefel in Kochholz und dem Schwefel von Lichtenau und Winkl. Er muss deshalb zumindest teilweise eine andere Quelle haben. Alle neu analysierten Vorkommen zeichnen sich durch positive und relativ schwere Schwefelwerte aus, wobei der Schwefel von Lichtenau und Winkl mehr als doppelt so schwer ist als der in Kochholz.



Abb. 66 vergleicht die Schwefelisotopenwerte von auf verschiedener Weise entstandenen Sulfidlagerstätten und schließt eine Anreicherung von biogenem Schwefel mittels BSR wie in Bleiberg aus, da der Sulfidschwefel dort viel leichter ist.

Solche stark positiven Werte wie hier sind aus Österreich nur von Sulfiden von Arzriedel (GÖTZINGER & PAK, 1983; SCHROLL & PAK, 1983) bekannt sowie seit neuestem von Pyrrhotin aus dem Steinbruch Loja (WAGNER, 2009), ebenfalls in der südlichen „Bunten Serie“ liegend. Diese stark positiven Werte von Arzriedel weisen am ehesten auf eine Schwefel-Quelle aus Formationswässern hin (GÖTZINGER & PAK, 1983; SCHROLL & PAK, 1983). WAGNER (2009) deutet den S des Pyrrhotins in Loja als hydrothermal, was ebenfalls mit der Entstehung aus Formationswässern vereinbar wäre. Solch hohe Werte könnten auch durch bakterielle Sulfatreduktion (BSR) in einem abgeschlossenen Becken mit begrenztem Sulfatvorrat entstehen. Um die dafür charakteristisch breite Auffächerung der Schwefelisotopensignatur feststellen zu können, hätte es viel mehr Analysen der jeweilig selben Mineralspezies erfordert, was aber aus Materialmangel nicht möglich war, da die verschiedenen Sulfide meist eng miteinander verwachsen sind, was keine eindeutige Zuordnung der ermittelten Werte mehr ermöglichen würde. Stattdessen können beinahe gleiche Werte für verschiedene Mineralien innerhalb einer Fundstelle und auch zwischen den Fundstellen festgestellt werden, was nicht nur die gleiche Schwefel-Quelle andeutet (Winkl und Lichtenau, Kochholz nur zum Teil), sondern auch ähnliche Bildungsbedingungen und zwar Gleichgewichtsbedingungen. Ebenso wenig wie die charakteristische Auffächerung der  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte bei den Schwefelisotopen aus einer vornehmlich bakteriellen Quelle, sind ehemalige Faulschlammschichten vorhanden, die Bakterien ernähren hätten können. Geringe O-Fugazität und hoher pH begünstigen ebenfalls die Entstehung hoher  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte (SCHROLL et al., 1997). Sulfidvorkommen in Karbonaten sind oftmals mit einem solchen höheren pH-Wert (um 7) von Wässern oder Fluiden bei der Entstehung verbunden. Daher wird eine Schwefelquelle aus Meerwassersulfat bzw. Evaporiten, die, wie angenommen wird, früher wahrscheinlich zur Schichtfolge der „Bunten Serie“ gehörten, mit Beteiligung thermischer Sulfatreduktion ( $> 150\text{ °C}$ ), angenommen (geringe Streuung der Werte zwischen Lichtenau und Winkel), da bekannt ist, dass die „Bunte Serie“ bei der Hauptmetamorphose Temperaturen von bis zu  $700\text{ °C}$  ausgesetzt war. Spätestens zu diesem Zeitpunkt war also eine ausreichend hohe Temperatur zur

TSR vorhanden. Die Bildung der Hauptmenge der Sulfide wird aber schon viel früher angenommen, da schon bei der Diagenese schnell Temperaturen  $> 150\text{ }^{\circ}\text{C}$  erreicht werden können (POHL, 2005), bei denen die BSR als Sulfid-bereitstellende Quelle ausfällt. Kontemporärer Vulkanismus kann ebenfalls als Hitzequelle herangezogen werden. Diese Interpretation gilt jedoch nur bedingt für Kochholz. Der Schwefel hat hier womöglich zwei oder mehrere Quellen, da er wesentlich leichter ist. Er könnte hier mit leichterem biogenem oder magmatogenem Schwefel vermenget sein. Magmatogener Schwefel sollte ein höheres S/Se-Verhältnis aufweisen, etwa 1 : 5000. Ein solches oder ähnliches konnte aber nicht festgestellt werden. Die Selen-Konzentrationen liegen unter der Nachweisgrenze. Eine andere Erklärung könnten hier kontinentale Evaporite liefern, welche durch den Einfluss von meteorischen Wässern anstatt Meerwassers leichteren Schwefel (typischerweise um  $10\text{ }_{\text{‰}}\delta^{34}\text{S}$ ) aufweisen. Das Meerwassersulfat war zur Zeit der möglichen Bildung der „Bunten Serie“ (wahrscheinlich spätes Präkambrium bis frühes Paläozoikum) sehr stark mit  $^{34}\text{S}$  angereichert. Eine zeitlich stark verschobene Bildung der Sulfide von Kochholz wird nicht angenommen. Pyrit und Sphalerit weisen in Lichtenau und Winkl sehr eng beieinanderliegende Schwefelisotopenwerte auf, was für eine beinahe gleichzeitige Bildung unter Gleichgewichtsbedingungen bei höheren Temperaturen spricht, da bei Temperaturen über  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  die Fraktionierung der Schwefelisotopen äußerst gering ist (SCHROLL et al., 1997). Texturen, die für die Einstellung von Gleichgewichtsbedingungen sprechen, konnten unter dem Auflichtmikroskop entdeckt werden. Unter solchen Bedingungen nimmt der  $^{34}\text{S}$ -Gehalt kogenetischer Erze in der Reihe  $\text{FeS}_2$ - $\text{ZnS}$ - $\text{CuFeS}_2$ - $\text{PbS}$  kontinuierlich ab (RYE & OHMOTO, 1974), was bei den vorliegenden Werten ersichtlich ist. Galenit könnte unter Umständen etwas später gebildet worden sein. Sphalerit, Pyrit und Galenit (in Winkl) können also als Schwefelisotopen-Geothermometer verwendet werden. Das Mineralienpaar Pyrit-Sphalerit ergibt für Lichtenau nach den Kurven von RYE & OHMOTO (1974) bei einem  $\Delta^{34}\text{S}$  von 0,3 zwischen dem Mineralpaar Pyrit-Sphalerit eine Temperatur von  $> 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , allerdings bei einer großen Schwankungsbreite. Das Mineralpaar stellt das unsensitivste dar, womit dieser Wert nur eine Information über die Größenordnung der Bildungstemperatur gibt. Er passt jedoch durchaus zur beobachteten Metamorphose, wenn man annimmt, dass wahrscheinlich schon vorher existente Erze bei dieser reequibriert wurden. Das Mineralpaar Pyrit-Sphalerit ( $\Delta^{34}\text{S} = 0,9$ ) liefert für

Winkl eine Temperatur von 370 °C, Pyrit-Galenit ( $\Delta^{34}\text{S} = 2,6$ ) liefert 380 °C und Sphalerit-Galenit ( $\Delta^{34}\text{S} = 3,5$ ) 230 °C. Ein  $\Delta$  von bis zu 0,4 zwischen den Mineralpaaren ist durch die Standardabweichung der Schwefelisotopenmessungen einzurechnen, was zu großen Temperaturunsicherheiten von vielen 10er °C führt. Die Temperatur, die sich in Lichtenau ergibt, stellt in etwa die Peaktemperatur der variszischen Hauptmetamorphose dar. Die Temperaturen in Winkl repräsentieren entweder Peaktemperaturen einer späteren Wiederaufheizung (späte Metamorphose) oder, was wahrscheinlicher ist, ein anderes Stadium, bei dem die Erze zum letzten Mal im Gleichgewicht standen, nämlich eine retrograde Metamorphose bei geringeren Temperaturen. Die Erze von Bleiberg sind durch bakteriellen Schwefel geprägt und weisen daher stark bis schwach negative Werte mit großer Streubreite auf. Die Werte vom Ostalpinen Kristallin (Tscheyjoch) und vom Grazer Paläozoikum (sedimentär-exhalative Entstehung der Pb-Zn-Erze; WEBER, 2005) werden zum Vergleich herangezogen, weil schon die Spurenelemente der Sphalerite im Punkt 4.5.2 verglichen werden und möglicherweise Parallelen zwischen der Entstehung letzterer Erze und den hier analysierten bestehen.

## 5 Diskussion

Die Sulfiderzvorkommen sind allesamt schichtgebunden und teilweise auch schichtig ausgebildet. Sie treten in Marmoren der „Bunten Serie“ (Drosendorf-Formation) auf. Aufgrund der konkordanten Lage im Marmor und der rhythmisch alterierenden, leicht deformierten Schichten, die auch zwischen den Silikatenmineralen und den Sphalerit-Aggregaten Calcit führen, scheint ein synsedimentäres Ablagerungsmilieu, in dem die Karbonatsedimentation neben der mit der Zeit mengenmäßig schwankenden Sedimentation von Silikaten und Sphalerit weiterging, wahrscheinlich. Epigenetische Erze können zwar in Ausnahmefällen auch konkordant im Schichtverband liegen, es weist aber nichts in diese Richtung. Aufgrund des untypischen Fehlens bzw. der verschwindend geringen Mengen von Galenit, Pyrit und Chalkopyrit wird angenommen, dass diese Mineralien hier gar nicht erst entstanden sind. Markasit wurde, wenn er vorhanden war, durch in Metamorphose in Pyrit umgewandelt. Möglicherweise stand fast nur Zink zur Erzbildung zur Verfügung (Fluidchemie, Metallangebot des Reservoirs). Anderenfalls müsste angenommen werden, dass nur ZnS selektiv gebildet wurde, die anderen Metallionen in Lösung blieben oder alle anderen Erze im Zuge einer Überprägung des Vorkommens abgeführt wurden. Beide letzteren Fälle sind äußerst unwahrscheinlich. Das Fehlen von dunklen Sedimentschichten (Anzeiger für euxinisches Milieu), die meist reich an organischem Material sind, lässt weniger ein (tiefes) euxinisches Sedimentationsbecken annehmen als eher einen küstennahen Bereich (möglicherweise relativ offenes System), in dem noch gewisse Mengen an erodiertem Silikatmaterial zur Sedimentation kamen. Der zur Erzablagerung notwendige Schwefel kam also womöglich nicht aus Faulschlammschichten, wo sulfatreduzierende Bakterien organisches Material zersetzen und bevorzugt isotopisch leichten Sulfidschwefel abgeben, der zur Erzbildung führt, sondern von einer anderen Quelle (magmatogener Schwefel, evaporitischer Schwefel, Meerwassersulfat), zumindest zum Teil.

Das Modell einer syngenetischen Entstehung der Erze in einem SEDEX-Milieu, wo Hydrothermen am Meeresboden austreten und Metallionen und vielleicht auch gleichzeitig den nötigen Schwefel freisetzen (kein streng euxinisches Milieu im Meerwasser), wird im Falle von Kochholz und auch Lichtenau vom Autor bevorzugt. Einzelne annähernd monomineralische Erzlagen bzw. einfache Gemenge (FeS, FeS<sub>2</sub>,

ZnS, PbS) sind typisch für SEDEX-Lagerstätten, ebenso eine gewisse Mangan-Führung der Karbonate und des Sphalerits. Kontemporärer basischer Vulkanismus (jetzt Amphibolite) in einem teilweise evaporitischen, küstennahen Karbonat-Sedimentationsmilieu könnte die Metalle gebracht haben. Das nicht rein karbonatische Sedimentationsmilieu erklärt die silikatischen Verunreinigungen, die heute den Silikatmarmor kennzeichnen. Beginnende Diagenese während der Ablagerung der Sedimente und Evaporite könnte Porenwässer der Sedimente (Karbonate 50 %) ausgetrieben haben (Formationswässer), welche Evaporite gelöst haben, und somit zu Laugen (meist stark Calcium-, Natrium-, Chlor-dominiert) wurden, welche ebenfalls in der Lage sind, Metalle zu lösen (kontemporärer basische Vulkanismus, basische Gesteine) und zu transportieren (POHL, 2005). Solche Formationswässer hätten eine schwere Schwefelisotopensignatur (Lösung der Evaporite, schwerer Evaporit-Schwefel) und wären eher neutral bis oxidiert, als sauer und reduziert. Solche oxidierten Formationswässer führen kein Barium und Blei, was mit den Beobachtungen ebenfalls übereinstimmen würde. Barium könnte aber auch einfach etwas entfernt auf einer Schwelle als Baryt abgelagert worden sein. Die Galenite sind allesamt silberarm (unter der Nachweisgrenze von 0,2 Gew.-% des EDS), Fahlerz und andere silberhältige Minerale treten an den drei Fundstellen nicht auf. Welche Metalle nun mitgeführt und damit auch abgelagert werden können, hängt primär davon ab, welche Gesteine gelaugt (z. B. Stoffangebot aus Vulkaniten, Sedimenten selbst oder dem Grundgebirge) werden, aber auch vom pH der Fluide, der Temperatur, der Chemie, dem Eh, Mischung von Wässern und dem Druck. Basische Gesteine führen meist größere Mengen an Eisen und Zink, aber wenig Blei (siehe Kap. 2.4) im Gegensatz zu sauren Gesteinen. Einige Hauptgemengteile in diesen basischen Gesteinen sind wenig stabil gegenüber solchen Formationswässern, z. B. Amphibol, Pyroxen, Olivin, u v a. mehr. Aus ihnen können Metallionen gelöst werden. Der niedrige Eh solcher Formationswässer verleiht vielen Metallionen hohe Löslichkeiten. Zink und Kupfer werden oft als organische Komplexe geführt, Blei und Eisen eher in chloridischen Lösungen. Möglicherweise zeigt das in Richtung einer Chemie der Lösungen in Kochholz, nämlich nicht so chloridisch wie in Winkl und Lichtenau, weil letztgenannte Metalle eben fehlen. Möglicherweise standen auch nicht genug zur Verfügung und die hydrothermalen Lösungen im Zusammenhang mit dem basischen Vulkanismus führten diese Metallionen einfach nicht oder die

Bedingungen für das Ausfällen waren nicht erfüllt, was eher unwahrscheinlich erscheint. Meerwasser kann vor allem an Störungen oft kilometerweit absinken und Metalle aus Sedimenten oder dem Grundgebirge laugen. Es können hydrothermale Konvektionzellen entstehen, die die Metalle transportieren und für Austragung ins Meer sorgen. Der kontemporäre Vulkanismus kann als zusätzliche oder treibende Quelle für Konvektionzellen gesehen werden, auf den Temperaturerhöhung, Diagenese und Austreiben der Wässer aus den Sedimenten zumindest teilweise zurückgehen. WAGNER (2009) hält die Fluide, die zur Bildung von Sulfiden in Graphiten der „Bunten Serie“ geführt haben, ebenfalls für möglicherweise syngenetische Einträge, die im Zuge des basischen Vulkanismus, welcher für die heute als Amphibolite vorliegenden Gesteine verantwortlich ist, zu einem euxinischen Milieu führten und somit zur Bildung von Sulfiden. WAGNER (2009) zieht aber auch den Einfluss späterer Metamorphosen in Betracht, welche stattdessen oder zusätzlich für Fluidmobilisierungen gesorgt haben könnten. Diese Annahme kann mit der zweiten Generation an Erzen (v. a. idiomorphem Pyrit), welche hier beschrieben wird und einer neuen Gleichgewichtseinstellung mit der massiven Rekristallisation und Kornvergrößerung in Einklang gebracht werden. Hinweise auf die Quelle der Metalle könnten mit Bleiisotopenuntersuchungen gewonnen werden, in Kochholz und Lichtenau kommt aber nicht genug Galenit für eine Untersuchung vor. Für die Genese der Erze in Lichtenau und Winkl kann Ähnliches angenommen werden, wie für Kochholz, wobei die Erzführung eine etwas andere ist. Es tritt etwas Galenit (viel in Winkl), und im oberen Bereich des Steinbruches von Lichtenau Pyrrhotin, hinzu. Das kann mit einem chemisch etwas anders zusammengesetztem Fluid bzw. dem Metallangebot der Metallquelle direkt zu tun haben. Die Erzlagen werden nach Norden hin, also von Kochholz über Lichtenau nach Winkl, immer stärker tektonisch verkippt und verfaltet, was erklären könnte, warum in Winkl keine über mehrere Meter durchgehenden Erzlagen mehr zu finden sind, sondern flache Erzlinsen und -nester. Erhöhte Mangangehalte in den Karbonaten und Sulfiden sprechen auch für eine sedimentär-exhalative Entstehung, da bei so entstandenen Lagerstätten, wie auch bei vulkanischen, oft großräumige Mangan-Anomalien existieren. Auch eine erhöhte Cadmium-Führung weist in diese Richtung. Letzteres und die Tatsache, dass in Winkl keine langen konkordanten Erzlagen im Marmor zu beobachten sind, kann dort aber auch als Hinweis

auf eine syndiagenetische Entstehungsweise verstanden werden, die schon von einem syngenetischen Modell in Richtung eines epigenetischen APT- bis MVT-Modells führt, welche stark durch Diagenese geprägt sind. Beim MVT-Modell stammt der Schwefel üblicherweise aus Formationswässern aus Evaporiten und/oder aus Meerwasser durch thermische Sulfatreduktion. Das Metall kommt bei jenem Modell aus dem darunterliegenden Grundgebirge (Gneis, Granit), das Erz wird hauptsächlich in Kollapsbrekzien abgelagert. Dieses Modell lässt sich in Winkl sehr gut mit der schweren Schwefelisotopensignatur, der Spurenelementführung und den nicht beobachteten konkordanten durchgehenden Sulfidlagen vereinen. Kollapsbrekzien können nach der intensiven Metamorphose nicht mehr beobachtet werden. Ihre ehemalige Existenz bei der Dolomitisierung könnte aber die flachen Erzlinsen und -nester erklären, wo zwischen den Erzaggregaten auch immer wieder einiges an Karbonat liegt. Über die Quelle der Metallionen können allerdings nur berechnete Vermutungen angestellt werden. Metallhaltige Hydrothermen traten in Winkl möglicherweise nicht mehr am Meeresboden aus, wie es in Lichtenau und v. a. Kochholz der Fall zu sein scheint, sondern blieben im jungen Gestein, das aufgrund der Dolomitisierung sehr durchlässig und porös wurde, stecken und füllten Hohlräume bzw. ersetzten teilweise Karbonate (Metasomatose). Teilweise kurios mit Galenit und Sphalerit vererzte Handstücke (siehe Abb. 20 C) und Erznester lassen an diese leicht unterschiedliche Genesevariante denken. Allerdings kann auch eine Mobilisation einer älteren Erzablagerung nicht ganz ausgeschlossen werden. Die Hitzequelle (basischer Vulkanismus) kann zu thermischer Sulfatreduktion geführt haben ( $T > 150\text{ °C}$ , setzt aber auch schon früher ein), entweder des Sulfatschwefels der Evaporite oder des Meerwassersulfates selbst. Abgesehen von dieser Sulfidquelle, könnte ein Teil des Schwefels in Kochholz direkt vulkanischen Ursprungs sein. Schwefel durch biogene Sulfatreduktion wird weniger Gewicht beigemessen, da die zugehörigen Sedimente erst in einiger Entfernung zur Verfügung stehen (Graphite) und im Steinbruch und dessen Umgebung nirgendwo angetroffen werden konnten. Die wenigen Graphitschuppen im Kochholzer Marmor dürften nicht als Nahrungsquelle für so viele Bakterien gereicht haben, um so viel Sulfidschwefel zu produzieren, wie für die Vererzung nötig gewesen wäre. Der Beitrag aus bakterieller Sulfatreduktion direkt in Kochholz kann also nur minimal sein. Durch die Metamorphose bei 7 kb und 700 °C fand Sammelkristallisation

der Erze, Rekristallisation mit Kornvergrößerung und ein Einstellen eines neuen Gleichgewichtes zwischen den Sulfiden untereinander und teilweise mit dem Nebengestein, statt. Für Lichtenau und Winkl kann letzteres angenommen werden, für Kochholz weniger (externe Fluidkontrolle), da dort das Fluid mit dem Gestein kaum ins Gleichgewicht kam, weil zuviel nachströmte. Durch die intensive Überprägung (variszische Hauptmetamorphose, spätes retrogrades Ereignis und möglicherweise noch Ereignisse vor der Hauptmetamorphose, welche weniger stark ausfielen) wurden durch Rekristallisation und Kornvergrößerung und Änderung des Nebengesteins die meisten primären Strukturen verwischt, oder ausgelöscht. In manchen Fällen intensiver Überprägung lässt sich Nichts mehr über die primäre Anlage aussagen (VOKES, 2000). Besonders bei Erreichen der maximalen Temperatur erst nach dem Druckhöhepunkt, was für die „Bunte Serie“ aber angenommen wird (PETRAKAKIS & JAWECKI, 1995), werden oft alle Hinweise auf primäre Anlagen durch Deformation und Rekristallisation vernichtet. Aufgrund der starken Metamorphose ist es schwierig Aussagen über die Temperatur beim Erzabsatz zu machen. Für die Anwendung des Schwefelisotopen-Thermometers, das sich eignen würde, fehlen teilweise neben Sphalerit andere Sulfide oder Sulfate, die aber zur Abschätzung benötigt würden. Der ursprüngliche Spurenelementgehalt der Sphalerite könnte ebenfalls ein anderer gewesen sein, da bei der Metamorphose eine neue Gleichgewichtseinstellung erfolgte und ZnS allgemein dann vor allem mehr Eisen aufnimmt.

## 6 Schlussbetrachtung

Die hier untersuchten Vorkommen liegen alle in Karbonaten und fallen durch ihre Schichtgebundenheit auf, zum Teil sind sie auch schichtig entwickelt. Sie zeigen eine Reihe syngenetischer bis wenig epigenetische Merkmale und sind hydrothermal entstanden (Formationswässer). Diese wahrscheinlich ehemals relativ niedrig temperierten und vor der Hauptmetamorphose angelegten Vorkommen wurden im Zuge letzterer so stark überprägt (gemeinsame tektonische Zerbrechung von Erz und Trägergestein, Rekristallisation, neue Gleichgewichtseinstellung), dass selbst unter dem REM keine Hinweise primärer Ablagerungsbedingungen mehr erkennbar sind. Da keine diskordanten Gänge sondern fast nur streng konkordante Erzlagen beobachtet werden konnten, die über viele Meter verfolgbar sind und die massiv mit dem Umgebungsgestein verfaltet wurden, erscheint eine syngenetische (Kochholz, Lichtenau) bis syn-diagenetische Entstehung (Winkl) am wahrscheinlichsten. Das Auftreten von flachen Erzlinsen statt –lagen in Winkl kann dadurch erklärt werden, dass dort die Hydrothermen ihre Metallfracht nicht mehr frei ins flache Meer oder den Küstenbereich austragen konnten (sedimentär-exhalativ), sondern im Karbonat „steckenblieben“. Auch die massive tektonische Verfaltung der Gesteinschichten in Winkl könnte ehemalige Erzlagen zu flachen Linsen und Nestern verformt haben, was selten in Lichtenau beobachtbar ist. Kochholz und Lichtenau weisen einige Merkmale sedimentär–exhalativer Entstehung auf, ehemalige Faulschlammschichten, die heute als dunkle Sedimente präsent und für diesen Lagerstättentyp typisch wären, fehlen aber. Das hat aber vielleicht damit zu tun, dass kein tiefes anoxisches Sedimentationsbecken vorlag, sondern ein seichter mit Schwermetallaugen belasteter Küsten- und Flachwasserbereich, der dadurch erst allmählich anoxischer wurde. Der Schwefel stammt der schweren Isotopensignatur nach aus ehemaligen Evaporiten der „Bunten Serie“, vielleicht auch direkt aus kontemporärem Meerwassersulfat und wurde hauptsächlich durch TSR reduziert. Formationswässer lösten möglicherweise die Evaporitschichten und sind so für die schwere Schwefelisotopensignatur hauptverantwortlich. Als Quelle der Metalle wird basischer Vulkanismus angenommen, der entweder in Form von heißen Lösungen Metalle anlieferte und/oder zumindest die Tuffe und Gabbros (heute Amphibolite) hervorbrachte, aus denen Fluide (Formationswässer) Metalle lösten.

Die Genesemöglichkeiten lassen sich also nur auf einen engeren Kreis eingrenzen, mit letzter Sicherheit kann nicht für ein einziges Modell argumentiert werden, da zu viel an Information durch die mehrphasige und intensive Metamorphose verloren ging. Eine metamorphogene Entstehung wird aufgrund der beobachteten geologischen Strukturen und der Ergebnisse der Mikroskopie-Methoden nicht für wahrscheinlich gehalten.

## **7 Dank**

Als Erstes bedanke ich mich herzlich bei Dr. Anton Beran und Dr. Michael Götzinger für die Betreuung der Diplomarbeit. Großen Dank möchte ich auch Dr. Wilfried Körner und Dr. Petra Körner sowie Mag. Nagl und Dr. Edwin Pak für die Durchführung und Betreuung diverser chemischer Analysen aussprechen. Fam. Knobloch, Erwin Löffler, Albert Prayer, Amand Körner und Dr. Andreas Ertl möchte ich für die Bereitstellung von Probenmaterial, Informationen und die gemeinsame Begehung der Steinbrüche danken. Dr. Christian Lengauer danke ich für seine Unterstützung, ebenso meinen Kollegen und Freunden sowie den Mitarbeitern des ganzen Instituts für Mineralogie und Kristallographie, die mich während meiner Studienzeit immer unterstützt haben. Meinen größten Dank möchte ich aber meinen Eltern und meiner Familie aussprechen, die mir dieses Studium erst ermöglicht haben und auch in schwierigen Zeiten immer ein starker Rückhalt waren. Vielen Dank euch allen, besonders dir, Eva. Danke!

## Literaturverzeichnis

- BARNES, H.L. [Hrsg.], (1997): Geochemistry of hydrothermal ore deposits. - 3. Aufl., Wiley, 872 S., New York.
- BARTON, P.B., SKINNER, B.J. (1967): Sulfide mineral stabilities. In: BARNES, H.L. [Hrsg]: Geochemistry of hydrothermal ore deposits. – Holt, Reinhart and Winston, 236-333, New York.
- BARTON, P.B., TOULMIN, P. (1966): Phase relations involving sphalerite in the Fe-Zn-S system. – Econ. Geol., 61, 815-849.
- BATEMAN, H. (1910): The solution of a system of differential equations occurring in the theory of radio-active transformations – Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 15, 423-427.
- BERAN, A., GÖD, R., GÖTZINGER, M., ZEMANN, J. (1985): A scheelit mineralisation in calc-silicate rocks of the Moldanubikum (Bohemian Massif) in Austria. - Mineralogica Deposita, 20, 16-22.
- BRANDSTÄTTER, F., NIEDERMAYR, G. (2005): Eine bemerkenswerte Sphalerit-Vererzung mit Apatit, Aragonit, Baileychlor, Galenit, Greenockit, Malachit (?), Phlogopit, Pyrit, Smithsonit und Tremolit aus dem Steinbruch „Malaschofsky“ bei Lichtenau, WSW Gföhl, Niederösterreich. – In: Neue Mineralfunde aus Österreich LIV. – Carinthia II, 195, 296-297.
- BUCHER, K., FREY, M. (2002): Petrogenesis of metamorphic rocks. – 7. Aufl., Springer, 341 S., Berlin.
- CERNY, I. (1989): Die karbonatgebundenen Blei-Zink-Lagerstätten des alpinen und außeralpinen Mesozoikums – Die Bedeutung ihrer Geologie, Stratigraphie und Faziesgebundenheit für Prospektion und Bewertung. – Arch. f. Lagerstättenforschung Geol. B.-A., 11, 5-125.
- CHUDOBA, K., MACKOVSKY, M.T. (1939): Über die Isomorphie von Eisen und Zink in der Zinkblende. Zbl. Min. Geol. A, 1, 12-21.
- CRAIG, J.R., VAUGHAN, D.J. (1994): Ore microscopy and ore petrography. – 2. Aufl., Wiley, 434 S., New York.

- EBNER, F. (1997): Die geologischen Einheiten Österreichs und ihre Rohstoffe. In: WEBER, L. [Hrsg.], (1997): Handbuch der Lagerstätten der Erze, Industriemineralien und Energierohstoffe. – Arch. f. Lagerstättenforschung Geol. B.-A., 19, 49-229, Wien.
- EHRHARDT, H. [Hrsg.] (1989): Röntgenfluoreszenzanalyse – 2. Aufl., Springer, 317 S., Berlin.
- FINGER, F., VON QUANDT, A. (1995): U/Pb ages of zircons from a plagiogranite-gneiss in the south-eastern Bohemian Massif, Austria – further evidence for an important early Paleozoic rifting episode in the eastern Variscides. – Schweiz. Min. Petr. Mitt., 75/2, 265-270.
- FLETCHER, W.K. (1981): Analytical methods in geochemical prospecting – Elsevier, 255 S., Amsterdam.
- FRANK, W., HAMMER, S., POPP, F., SCHARBERT, S., THÖNI, M. (1990): Isotopengeologische Neuergebnisse zur Entwicklungsgeschichte der Böhmisches Masse: Proterozoische Gesteinsserien und Variszische Hauptorogenese. – Österr. Beitr. Meteor. Geophys., 3, 185-228.
- FRITZ, H., DALLMAYER, R.D., NEUBAUER, F. (1996): Thick-skinned versus thin-skinned thrusting: Rheology controlled thrust propagation in the Variscan collisional belt (The southeastern Bohemian Massif, Czech Republic – Austria). – Tectonics, 15, 1389-1413.
- FUCHS, G. (1971): Zur Tektonik des östlichen Waldviertels (N. Ö.). – Verh. Geol. B.-A., 424-440.
- FUCHS, G. (1976): Zur Entwicklung der Böhmisches Masse. – Jb. Geol. B.-A., 119, 45-61.
- FUCHS, G. (2005): Der geologische Bau der Böhmisches Masse im Bereich des Strudengaus (Niederösterreich). – Jb. Geol. B.-A., 145, 283-291.
- FUCHS, G., MATURA, A. (1980): Die Böhmisches Masse in Österreich. In: OBERHAUSER, R. [Hrsg.]: Der geologische Aufbau Österreichs. 121-143, Wien – New York (Springer).
- FUCHS, G., SCHARBERT, H.G. (1979): Kleinere Granulitvorkommen im niederösterreichischen Moldanubikum und ihre Bedeutung für die Granulitgenese. – Verh. Geol. B.-A., 29-49.

- FUCHS, M. (1988): Archäologie Alpen Adria. – Band 1, Historischer Verein, 168 S., Klagenfurt.
- FUCHS, G., KUPKA, E., HÖCK, V., STEININGER F. (1984): Geologische Karte der Republik Österreich 1:50000, Blatt 20, Gföhl. - Geol. B.-A., Wien.
- GAINES, R., SKINNER, H.C., FOORD, E.E., MASON, B., ROSENZWEIG, A. (1997): Dana's new Mineralogy. – 8. Ed., John Wiley & Sons, Inc., New York.
- GEBAUER, D., FRIEDL, G. (1993): A 1.38 Ga protolith age for the Dobra orthogneiss (Moldanubian Zone of the southern Bohemian Massif, NE-Austria): Evidence from ion-microprobe (SHRIMP) dating of zircon. – *Europ. J. Min.*, 5, 1 (Suppl.), 115.
- GÖD, R. (1989): A Contribution to the mineral potential of the southern Bohemian Massif (Austria) – *Arch. f. Lagerstättenforschung Geol. B.-A*, 11, 147-153.
- GOLDSTEIN, J.I. (2003): Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis – 3. Aufl., Kluwer Academic, Plenum Publ., 689 S., New York.
- GÖTZINGER, M.A. (1981): Mineralogische Untersuchungen des Magnetitvorkommens Kottaun bei Geras, niederösterreichisches Moldanubikum. – Ein Beitrag zur Genese von Skarnen. – *Sitz.-Ber. Österr. Akad. Wiss., mathem.-naturwiss. Kl., Abt.1*, 190, 45-78.
- GÖTZINGER, M.A. (1987): Vermiculitvorkommen der Böhmisches Masse in Österreich und ihre Entstehung. – *Mitt. Österr. Min. Ges.*, 132, 135-156.
- GÖTZINGER, M.A. (2008): Mineralogie und Mineralvorkommen des Waldviertels. – In: STEININGER, F. F. [Hrsg.]: Waldviertel – Kristallviertel. – Schriftenreihe des Waldviertler Heimatbundes, 49, 238 S., Horn.
- GÖTZINGER, M.A., HANDL, M. (1994): Eine Kupferkies-Silber-Vererzung in Quarzlagen des Bitteschen Gneises bei Horn, Niederösterreich. – *Mitt. Österr. Miner. Ges.*, 139, 305-306.
- GÖTZINGER, M.A., PAK, E. (1983): Zur Schwefelisotopenverteilung in Sulfid- und Sulfatmineralen triadischer Gesteine der Kalkalpen, Österreich. – *Mitt. Ges. Geol. Bergbaustud. Österr.*, 29, 191-198.
- HAHN-WEINHEIMER, P., HIRNER, A., WEBER-DIEFENBACH, K. (1995): Röntgenfluoreszenzanalytische Methoden. – Vieweg, 283 S., Braunschweig.

- HARRIS, D.C. (2007): Quantitative chemical analysis. – 7. Aufl., W. H. Freeman and Company, 1008 S., New York.
- HEINRICH, M. (2006): Rohstoffe und Bergbau. In: WESSELY, G. [Hrsg.]: Niederösterreich – Geologie der österreichischen Bundesländer. - Geol. B.-A., 265-298, Wien.
- HEINRICHS, H., HERMANN, A.G. (1990): Praktikum der analytischen Geochemie – Springer, 669 S., Berlin.
- HÖCK, V. (1999): Der geologische Bau des Grundgebirges. In: STEININGER, F.F. [Hrsg.]: Erdgeschichte des Waldviertels. - 2. Aufl., Schriftenreihe des Waldviertler Heimatbundes, 38, 200 S., Horn.
- HÖCK, V., MARSCHALLINGER, R., TOPA, D. (1990): Granit-Biotit-Geothermometrie in Metapeliten der Moravischen Zone in Österreich. , Österr. Beitr. Meteor. Geophys., 3, 149-167.
- HÖDL, M. (1985): Petrologie und Geochemie des Rehberger Amphibolites im Niederösterreichischen Moldanubikum. – Diss. Inst. Petrol. Univ. Wien, Wien.
- HOEFS, J. (1997): Stable isotope geochemistry. – Springer (4. Ed.), 212 S., Berlin.
- HÖGELSBERGER, H. (1987): Petrologie der Marmore und Kalksilikatgesteine der Bunten Serie (Niederösterreichisches Moldanubikum). – Diss. Form. u. Natw. Fak. Univ. Wien, 143 S., Wien.
- HÖGELSBERGER, H. (1989): Die Marmore und Kalksilikatgesteine der Bunten Serie – Petrologische Untersuchungen und geologische Konsequenzen. – Jb. Geol. B.-A., 132, 213-230.
- HOLSER, W.T., MAGARITZ, M., RIPPERDAN, R.L. (1995): Global isotopic events. – In: WALLISER, O.H. [Hrsg.]: Global events and event stratigraphy in the Phanerozoic results of the International Interdisciplinary Cooperation in the IGCP Project 216 „Global Biological Events in Earth History“, 63-84, Springer, Berlin.
- <http://www.austrianmap.at/amap/index.php?SKN=1&XPX=637&YPX=492> (Zugriff am 07.06.2009).
- <http://www.elementar.de> (Zugriff am 16.09.2009).
- <http://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/Mineralienportrait/Galenit> (Zugriff am 13.05.2009a).

- <http://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/Mineralienportrait/Zink>  
(Zugriff am 13.05.2009b).
- <http://www.univie.ac.at/Mikrolabor/chn.htm> (Zugriff am 19.09.2009).
- JORDANKA, M.S. (1971): Über die Verwendungsmöglichkeit von Gitterkonstanten der Zinkblende zur Bestimmung des isomorphen Eisengehalts. – *TMPM*, 16, 28-43.
- KLÖTZLI, U.S., FRANK, W., SCHARBERT, S., THÖNI, M. (2000): The evolution of the SE Bohemian Massif based on geochronological data: a review. – *Jb. Geol. B.-A.*, 141, 377-394.
- KNOBLOCH, G., (2004a): Steinreicher Dunkelsteinerwald. – Begleitheft zur Ausstellung, 11 S., Aggsbach-Dorf.
- KNOBLOCH, G., (2004b): Unverhofft kommt oft – die Entdeckung einer unbekanntes kleinen Sphalerit-Lagerstätte im Dunkelsteinerwald, Niederösterreich. – *Mineralien Welt*, 1, 28-33.
- KOLITSCH, U., GRÖBNER, J. (2008): Apatit, Hydrozinkit, Ilmenit, Klinohumit, Rutil und Sillimanit von Kochholz, Dunkelsteinerwald, Niederösterreich. – In: *Neue Mineralfunde aus Österreich LVII. – Carinthia II*, 198/118, 259-260.
- KOLLER, F. (1999): Plutonische Gesteine. – In: STEININGER, F.F. [Hrsg.] (1999): *Erdgeschichte des Waldviertels*. – Schriftenreihe des Waldviertler Heimatbundes, 38, 200 S., Horn.
- KRISCHNER, H., KOPPELHUBER-BITSCHNAU, B. (1994): *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode – 5. Aufl.*, Vieweg, 194 S., Braunschweig.
- KRÖLL, A., WESSELY, G. (2001): Geologische Karte der Molassebasis. - In: *Geologische Themenkarten der Republik Österreich 1 : 200000, Molassezone Niederösterreich und angrenzende Gebiete*, *Geol. B.-A.*, Wien.
- KURZ, B., GÖTZINGER, M.A. (2005): Zn-Fe-Pb-Cu-Mineralisationen in Marmoren der Bunten Serie, Böhmisches Masse, Niederösterreich. – *Mitt. Österr. Min. Ges.*, 151, 77.
- KUSCHNIG, G. (1986): *Geochemie und Petrologie der Amphibolite der Bunten Serie*. – Diss. Inst. Petrol. Univ. Wien, Wien.

- LI, Y-H. (2000): A compendium of geochemistry – from solar nebula to the human brain. – Princeton Univ. Press, 475, Princeton.
- LIBOWITZKY, E. (1990): Precambrian blacksands as precursors of magnetite and ilmenite bearing chlorit-metaschists, Bohemian Massif, Austria. – *Min. Petr.*, 43, 147-160.
- LINNER, M. (1996): Metamorphism and partial melting of paragneisses of the Monotonous Group. SE Moldanubicum (Austria). – *Min. Petr.*, 58, 215-234.
- MARKL, G., (2004): Minerale und Gesteine – 1. Aufl., Elsevier, 355 S., Heidelberg.
- MATURA, A. (1989): Erläuterungen zu Blatt 37 Mautern. – *Geol. B.-A.*, 65 S., Wien.
- MATURA, A. (2003): Zur tektonischen Gliederung der variszischen Metamorphite im Waldviertel Niederösterreichs. – *Jb. Geol. B.-A.*, 143, 221-225.
- MATURA, A. (2006): Böhmisches Masse. – In: WESSELY, G. [Hrsg.] (2006): Niederösterreich – Geologie der österreichischen Bundesländer. - *Geol. B.-A.*, 25-39, Wien.
- MATURA, A., FUCHS, W., GRILL, R. (1983): Geologische Karte der Republik Österreich 1:50000, Blatt 37, Mautern. – *Geol. B.-A.*, Wien.
- MOINE, B., SAUVAN, P., JAROUSSE, J. (1981): Geochemistry of evaporite-bearing series: A tentative guide for the identification of metaevaporites. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 76, 401-412.
- OKRUSCH, M., MATTHES, S. (2005): Mineralogie – Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde. 7. Aufl., 526 S., Springer, Berlin Heidelberg New York.
- PACLTOVA, B. (1981): Die Bedeutung der Mikropaläobotanik und Paläopalynologie für die Kristallinuntersuchungen. – *Zemny plin a nafta*, 26 (4), 550-560.
- PETRAKAKIS, K. (1986a): Metamorphism of high-grade gneisses from the Moldanubian Zone, Austria, with particular reference to the garnets. – *J. Met. Geol.*, 4, 323-344.

- PETRAKAKIS, K. (1986b): Metamorphoseentwicklung in der südlichen Buntenserie am Beispiel einiger Gneise, Moldanubikum, Niederösterreich. – *TMPM*, 35, 243-259.
- PETRAKAKIS, K., RICHTER, W. (1991): Metamorphose im niederösterreichischen Moldanubikum – eine Übersicht. – *Arbeitstag. Geol. B.-A.*, 13-20.
- PETRAKAKIS, K. (1997): Evolution of Moldanubian rocks in Austria: a review and synthesis. – *J. Met. Geol.*, 15, 203-222.
- PETRAKAKIS, K., JAWECKI, C. (1995): High-grade metamorphism and retrogression of Moldanubian granulites, Austria. – *Europ. J. Min.*, 7, 1183-1203.
- PIMMINGER, M., GRASSERBAUER, M., SCHROLL, E., CERNY, I. (1985a): Anwendung der Ionenstrahlmikrosonde zur geochemischen Charakterisierung von Zinkblenden. – *Arch. f. Lagerstättenforschung Geol. B.-A.*, 6, 209-214.
- PIMMINGER, M., GRASSERBAUER, M., SCHROLL, E., CERNY, I. (1985b): Trace element distribution in sphalerites from the Pb-Zn ore occurrences of the Eastern Alps. – *TMPM*, 34, 131-141.
- POHL, W.L. (2005): W. und W. E. Petrascheck's Lagerstättenlehre - Mineralische und Energie-Rohstoffe – Eine Einführung zur Entstehung und nachhaltigen Nutzung von Lagerstätten. 5. Aufl., E. Schweiz. Verlagsbuchhandl. (Nägele u. Obermiller), 527 S., Stuttgart.
- PRISTACZ, H., KOLITSCH, U., LÖFFLER, E., KNOBLOCH, G.. (2009): Dravit und Sepiolith aus dem Steinbruch Malaschovsky bei Lichtenau, WSW Gföhl, Waldviertel, Niederösterreich. – In: *Neue Mineralfunde aus Österreich LVIII. – Carinthia II*, 199/119, 214.
- REED, S.J.B. (1993): *Electron microprobe analysis - 2.Aufl.*, Cambridge Univ. Press, 326 S., Cambridge.
- REIMER, L. (1998): *Scanning electron microscopy – 2. Aufl.*, Springer, 527 S., Berlin.
- REIMER, L., PFEFFERKORN, G. (1973): *Raster-Elektronenmikroskopie – Springer*, 263 S., Berlin.

- RICHTER, W., KOLLER, F., BERAN, A. (1991): Exkursion in die metamorphen Serien und magmatischen Gesteinskomplexe des Waldviertels, Moldanubikum, Österreich. – Beihefte zum Europ. J. Min. Vol. 3, No. 2, 131-159, Stuttgart.
- RYE, R.O., OHMOTO, H. (1974): Sulfur and carbon isotopes and ore genesis: A Review. – Econ. Geol., 69, 826-842.
- SCHARBERT, S., BATIK, P., (1980): The age of the Thaya (Dyje) Pluton. – Verh. Geol. B.-A., 325-331.
- SCHRAUDER, M., BERAN, A., HÖRNES, S., RICHTER, W. (1993): Constraints on the origin and the genesis of graphite-bearing rocks from the Varigated Sequence of the Bohemian Massif (Austria). – Min. Petr., 49, 175-188.
- SCHROLL, E. (1984): Geochemical indicator parameters of lead-zinc ore deposits in carbonate rocks. In: WAUSCHKUH, A., KLUTH, C., ZIMMERMANN, R.A.: Genesis and epigenesis in the formation of mineral deposits. – Springer, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 294-305.
- SCHROLL, E. (1985b): Geochemische Parameter der Blei-Zink-Vererzung in Karbonatgesteinen und anderen Sedimenten. – Arch. f. Lagerstättenforschung Geol. B.-A., 6, 167-178.
- SCHROLL, E. (2008): Blei-Zink-Lagerstätte Bleiberg – Die Geschichte ihrer Erforschung. – Carinthia II, 62. Sonderheft, 286 S., Naturwissenschaftlicher Verein für Kärnten, Klagenfurt.
- SCHROLL, E. et al., (1997): Geochemische und geochronologische Daten und Erläuterungen. In: WEBER, L. [Hrsg.], (1997): Handbuch der Lagerstätten der Erze, Industriemineralien und Energierohstoffe. – Arch. f. Lagerstättenforschung Geol. B.-A., 19, 395-537, Wien.
- SCHROLL, E., PAK, E. (1983): Sulfur isotope investigations of ore mineralisations of the Eastern Alps. In: SCHNEIDER, H.J. [Hrsg.]: Mineral deposits of the Alps. – Proc. IV. ISMIDA 1981, 169-175, 402 S., Berlin - Heidelberg.
- SCOTT, S.D. (1976): Application of the sphalerite geobarometer to regionally metamorphosed terrains. – Am. Mineral., 61, 661-670.
- SKINNER, B.J. (1961): Unit-cell edges of natural and synthetic sphalerites. - Am. Mineral. 46, 1399-1411.

- SKINNER, B.J., BARTON, P.B. (1960): The substitution of oxygen for sulfur in wurtzite and sphalerite. – *Am. Mineral.*, 45, 612-625.
- SKINNER, B.J., BARTON, P.B., KULLERUD, G. (1959): Effect of FeS on the unit cell edge of sphalerite. A revision. – *Econ. Geol.*, 54, 1040-1060.
- SKOOG, D.A., LEARY, J.J. (1996): *Instrumentelle Analytik – Grundlagen, Geräte, Anwendungen.* – Springer, 898 S., Berlin.
- STOUT, G.H., JENSEN, L.H. (1989): *X-ray structure determination – 2. Aufl.*, Wiley, 453 S., New York.
- SÜSS, F.E. (1903): Bau und Bild der Böhmisches Masse. In: DIENER, C. [Hrsg]: *Bau und Bild Österreichs.* – Tempsky-Freytag, 322 S., Wien.
- THINSCHMIDT, A. (2007): Forschungsprojekt: Neubearbeitung der Mineralvorkommen Niederösterreichs. – MEFOS-Programm 2007: IV-V, Wien.
- VELLMER, C. (1992): Stoffbestand und Petrogenese granulitischer und granitischer Gesteine in der südlichen Böhmisches Masse in Niederösterreich. – Diss., 112 S., Göttingen.
- VOKES, F.M. (2000): Ore and metamorphism: Introduction and historical perspectives. In: SPRY, P.G. [Hrsg.]: *Metamorphosed and metamorphogenic ore deposits – Reviews in Econ. Geol.*, 11, 310 S., Chelsea.
- WAGNER, S. (2009): *Geochemische Charakteristik sulfidführender Mineralisationen der Böhmisches Masse mit besonderer Berücksichtigung der Isotopengeochemie.* – Magisterarbeit an der Formal- u. Naturwissenschaftlichen Fak. Univ. Wien, 60 S., Wien.
- WEBER, L. (2005): Die silberführende Blei-Zinkerzlagstätte von Arzberg (Oststeiermark). – *Joannea Geol. Paläont.*, 7, 9-23.
- WEBER, L. [Hrsg.], (1997): *Handbuch der Lagerstätten der Erze, Industriemineralien und Energierohstoffe.* – *Arch. f. Lagerstättenforschung Geol. B.-A.*, 19, 607 S., Wien.
- WEDEPOHL, K.H. (1970): Geochemische Daten von sedimentären Karbonaten und Karbonatgesteinen in ihrem faziellen und petrogenetischen Aussagewert. – *Verh. Geol. B.-A.*, 4, 692-705.

- ZAYDAN, A., SCHARBERT, H. (1983): Petrologie und Geochemie moldanubischer metamorpher Serien im Raume Persenbeug (südwestliches Waldviertel). – Jb. Geol. B.-A., 126, 181-199.

## Appendix

### Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden die Erkenntnisse dreier neu entdeckter, mittels verschiedener Analysetechniken untersuchter, sulfidischer Pb-Zn-(Fe-Cu)-Vererzungen präsentiert. Die kleinen Vorkommen befinden sich in Niederösterreich in Marmoren der „Bunten Serie“ (Drosendorf Formation), welche ein Teil der südöstlichen Böhmisches Masse ist. Die Marmore sind teilweise in hoher Amphibolitfazies überprägt. In Kochholz, Lichtenau and Winkl wurden Erzminerale, Trägergesteine der Vererzungen und Gesteine in der unmittelbaren Umgebung der Marmore untersucht. Die mineralogische Zusammensetzung der Gesteine, speziell der Marmore und deren metamorphe Überprägungen wurden mittels Durchlichtmikroskopie untersucht. Untersuchungen mit dem Auflichtmikroskop bestätigten eine relativ einfache Erzparagenese: Sphalerit ± Pyrit ± Galenit ± Chalkopyrit. Die einheitliche Korngröße des rekristallisierten Erzes mit den Marmoren und das konkordante Auftreten der Erzkörper lassen eine prämetamorphe Platznahme der Erze annehmen. Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskop mit energiedispersiver Analyse zeigen weitere Mikrophasen (z. B. Stannit) und textuelle Details. Chemische Methoden und Röntgenanalysen charakterisieren die Marmore als teilweise Dolomit-reich. Das steht im Widerspruch zum Auftreten von Calcit-Marmoren, die für die „Bunte Serie“ typisch sind. Die Ergebnisse der ICP-OES-Analysen von Sphaleriten zeigen mittelhohe bis hohe Konzentrationen an den Elementen Fe, Cd und Mn, andere typische Spurenelemente wie Ge, In und Tl sind rar. Nur Ga erreicht etwas höhere Werte (bis 229 ppm). Die Spurenelementverteilung ähnelt teilweise der der Lagerstätten des Grazer Paläozoikums, die sedimentär exhalativen Ursprungs gedeutet werden.  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte von Sulfiden reichen von +10,2 bis +27,2 ‰. Solche schweren Schwefelisotopensignaturen sind selten und deuten als Schwefelquelle Evaporite (Formationswässer) oder kontemporäres Meerwasser an (oberes Proterozoikum bis unteres Paläozoikum). Als Quelle der Metalle wird basischer Vulkanismus angenommen. Ein synsedimentärer bis syndiagenetischer Ursprung der Vorkommen wird hier angenommen, wobei letztere durch eine amphibolitfazielle Metamorphose in variszischer Zeit so stark überprägt wurden, dass beinahe alle primären Merkmale verloren gingen.

## Abstract

In this paper the results based on various analytical techniques on three newly discovered sulfidic Pb-Zn-(Fe-Cu)-ore-deposits are presented. The small-sized deposits are located in Lower Austria and the ore is hosted by marbles of the so called „Varigated Sequence“ (Drosendorf-Formation) which is part of the south-eastern Bohemian Massif. The marbles are intensively overprinted by amphibolite- to upper amphibolite-grade metamorphism. At each of the localities, namely Kochholz, Lichtenau and Winkl, samples of the ore minerals, of the host rocks and of different other rocks in the vicinity of the marbles were studied. The mineralogical association of the rocks, especially the marbles and their metamorphic histories were investigated by transmitted light microscopy. Reflected light microscopy revealed the relatively simple ore paragenesis: sphalerite ± pyrite ± galena ± chalcopyrite. The uniform grain-size of the recrystallized ore together with the hosting marbles and the concordant nature of the orebodies imply premetamorphic emplacement of the ore. Investigations with the scanning electron microscope and energy dispersive X-ray-analyses revealed some additional phases (e.g. stannite) and textural features on the microscale. Chemical and X-ray-analytical methods characterize the marbles as partly dolomite-rich. This is in contrast to the occurrence of calcite-marbles which are typical for the „Varigated Sequence“. Results of ICP-OES-analyses clearly show middle to high concentrations of Fe, Mn, and Cd in sphalerite, other typical trace elements like Ge, In, Tl, are rare. Only Ga reaches somewhat higher values up to 229 ppm. Trace element distribution is partly similar to deposits of the Grazer Paleozoikum which are assumed to be of sedimentary exhalative origin.  $\delta^{34}\text{S}$ -values of the sulfides range between +10,2 bis +27,2 ‰. Such heavy isotopic signatures are rare and point onto a sulfur-source due to evaporites (evolved basinal brines) or contemporaneous sea water (upper Proterozoic to lower Paleozoic age). Volcanism is thought to be the source of the metals. As concluded in this paper the deposits are of synsedimentary to syndiagenetic origin and were overprinted by amphibolite-grade metamorphism during Variscian times extinguishing most primary characteristics.

## Curriculum Vitae

### Zur Person

Name: Bernhard Kurz  
 Geburtsdatum: 28.09.1981  
 Adresse: Wallensteinstr. 14/12, 1200 Wien  
 Staatsangehörigkeit: A  
 Telefon: +43 0650/ 86 87 404  
 E-Mail: Bernhard.Kurz@gmx.net  
 Familienstand: Partnerschaft, 1Kind (2 Jahre)  
 Sprachkenntnisse: Englisch  
 Sonstige Kenntnisse: sehr gute PC-Kenntnisse



### Bildungsweg

1988-1992 Volksschule Zwettl  
 1992-2000 Bundesrealgymnasium Zwettl Abschluss mit Matura  
 2000-2001 Ordentlicher Zivildienst beim Roten Kreuz Zwettl  
 2001-2004 Studium der Erdwissenschaften an der Universität Wien  
 Seit 2004 Studium der Mineralogie und Kristallographie an der Universität Wien  
 Seit 2004 Diplomarbeit: "Zn-Fe-Pb-Cu-Mineralisationen in Marmoren der Bunten Serie, Böhmisches Massengebiet, Niederösterreich" (Betreuer: Univ.-Prof. Dr. Anton Beran., Ass.-Prof. Dr. Michael Götzinger)

### Berufserfahrung

1997-2004 verschiedene Ferienarbeiten  
 2006-2008 wissenschaftlicher Mitarbeiter für Röntgenpulverdiffraktometrie von organischen und anorganischen Festkörpern für die Datenbank des ICDD („International Centre of Diffraction Data“) an der Universität Wien.  
 2007-2009 Tutorentätigkeit an der Universität Wien (Mineralogie und Kristallographie)