

Spurenelemente und Schwefel-Isotope in Zinkblenden der Blei-Zink-Lagerstätte von Gorno

Irmin Fruth und Albert Maucher

Institut für allgemeine und angewandte Geologie und Mineralogie der Universität München

In connection with stratigraphic research in the stratabound lead-zinc-deposit of Gorno a close-meshed sampling in the different ore horizons was carried out. The minor elements and the sulfur isotopes in the sphalerites of these samples have been determined. The minor elements as well as the sulfur isotopes showed a very large spread of values, but an accurate dependence on the sedimentary facies of the bedrocks (swell- and basin-facies) could be observed. This dependence may only be explained by the contemporaneity of the precipitation of the ore minerals and the sedimentation of the bedrocks.

Im Zusammenhang mit einer feinstratigraphischen Bearbeitung der schichtgebundenen Blei-Zink-Lagerstätte von Gorno wurde eine engmaschige Probenahme in allen Erzhorizonten ausgeführt. Die Zinkblenden dieser Proben wurden auf Spurenelemente und Schwefel-Isotope untersucht. Sowohl die Spurenelemente wie die Schwefel-Isotope zeigen eine weite Streuung. Sie lassen aber beide gesetzmäßige Abhängigkeiten von der sedimentären Fazies der Nebengesteine (Becken- oder Schwellenfazies) erkennen, die sich nur aus dem gleichzeitigen Absatz von Erz und Nebengestein erklären lassen.

A. Einführung

Die Lagerstätte von Gorno, 30 km nördlich von Bergamo (Italien), ist die größte der Blei-Zink-Lagerstätten in den Bergamasker Alpen. Sie ist ebenso wie die großen Erzvorkommen von Bleiberg-Kreuth (Österreich), Cave del Predil (Raibl, Italien) und Mešica (Jugoslawien) *schichtgebunden* an den Grenzbereich Oberladin/Karn. Während aber in den Gebieten mit „nord-alpiner“ Fazies die Grenze zwischen den karbonatischen Gesteinen (Wettersteinkalk) und den tonigen Schichten (Raibler Schiefer) meist scharf ausgebildet ist, schaltet sich hier in der „lombardischen“ Fazies zwischen die carbonatischen Bänke (Esinokalk) und die tonig-mergeligen Schichten (Raibler Schiefer) der etwa 50 m mächtige Komplex der sogenannten Übergangsschichten (Metallifero) ein, dessen genaue stratigraphische Zuordnung noch ungeklärt ist. Vermutlich geht aber in ihm die stratigraphische Grenze Ladin/Karn quer durch die lithologische Einheit hindurch (Vaché, 1962).

Der Metallifero besteht aus einem wiederholten schichtparallelen Wechsel von Kalken (Dolomiten), Schieferen, Tuffen und Blei-Zink-Erzen. In dem feinschichtigen Wechsel von Gesteinen und Erzen sind geopetale Gefüge, Rhythmite, Resedimente, subaquatische Rutschungen und Kräuselungen typisch. Große Verdrängungserzkörper fehlen ebenso, wie ausgeprägte Gangvererzungen. Die Erze bilden meist feinschichtige Lager in langgestreckten Wannen, die vulkanotektonisch vorgezeichnet sind. Sie haben den typischen bimetalischen Charakter der alpinen Blei-Zink-Erze, bei dem Zink gegenüber Blei überwiegt. Die direkten Nebengesteine führen meist einen merklichen SiO_2 -Gehalt. Eigentliche Gangarten fehlen.

Für die Deutung der Genese sind uns neben den eigenen Studien die Arbeiten von Ehrenreich (1960) und Vaché (1962 und 1966) maßgebend. Aus ihnen läßt sich schließen, daß die Erze hydrothermal zugeführt wurden, wobei die Erzlösungen zur Zeit der Bildung des Me-

tallifero teils ins offene Meer, teils in die noch unverfestigten Sedimente gelangten. Der Erzgehalt wurde dabei sowohl als freie Anlagerung auf dem Meeresboden als auch als Absatz innerhalb der Sedimente gefällt. Erze und Nebengesteine erfuhren dann gleiche diagenetische und tektonische Überprägungen. Diese verursachten Mobilisierungen mit Verdrängungen und diskordanten Gängchen sowie Deformationsgefüge mit Brekzien, Idioblasten und Rekristallisationen im Erz. Die Erzlösungen standen im genetischen Zusammenhang mit dem oberladinisch/karnischen Vulkanismus, dessen Tufflagen Leithorizonte im Metallifero sind.

Nach *Vaché* (1962) war zur Zeit der Bildung des Metallifero das Lagerstättengebiet in eine nördliche Becken- und südliche Schwellenregion gegliedert. Zwischen beiden lag ein Abhang mit unruhiger Sedimentation. Die Erze treten in diesen drei Regionen in vier stratigraphischen Horizonten auf. Dabei folgen die Erzlager nicht vertikal übereinander, sondern sind einsinnig staffelförmig versetzt, so daß sich das Bild einer mehrstufigen Treppe ergibt. Ihre Lage zueinander ist aus Abb. 1 ersichtlich, die allerdings nur den Lagerstättenbereich vom Mt. Trevasco wiedergibt. Aber auch in den anderen drei Bereichen (Zuccone, Costa Jels und Zona Riso) sind die verschiedenen Erzhorizonte erschlossen. So war es möglich für unsere Untersuchungen genau lokalisierte Proben aus den Erzhorizonten in verschiedenen Lagerstättenbereichen und verschiedenen Faziesregionen zu entnehmen.

Unsere Fundortangaben und Lagebezeichnungen stimmen völlig überein mit den von *Vaché* (1962) in seiner Dissertation erarbeiteten fein-stratigraphischen Profilen und Grubenaufnahmen, die auch bereits *Zucchetti* (1963) und *Di Colbertaldo e Comisso* (1964) — allerdings leider ohne Quellenangabe — in ihren Arbeiten verwertet und zum Teil abgebildet haben. Dies ist dadurch möglich, daß die Probenahmen in Anlehnung und großenteils in direktem Anschluß an die Grubenkartierungen *Vachés* erfolgten. Auf die Gewinnung einer möglichst großen Zahl genau lokalisierter, frischer, statistisch gleichmäßig verteilter Proben im ganzen Grubengebiet wurde besonderer Wert gelegt, da (*Maucher*, 1956, S. 149/150) sich genetische Rückschlüsse aus Spurenelementgehal-

ten nur ziehen lassen, wenn die Bestimmungen an genügend genau lokalisierten Proben erfolgt sind, und zwischen verschiedenen Erztypen eines Gebietes genau unterschieden wird. In der Literatur sind zahlreiche Werte über Spurenelementgehalte alpiner Blei-Zink-Lagerstätten enthalten, die nur an Einzelproben gewonnen wurden und nicht repräsentativ sein können, zumal die Proben zum Teil von Halden oder aus alten Sammlungen stammen. Um hier ausreichende Unterlagen zu schaffen, werden am Institut für allgemeine und angewandte Geologie der Universität München seit Jahren systematische Materialsammlungen und Analysen an alpinen Blei-Zink-Erzen durchgeführt, die zum Teil (*Fruth*, 1964 und 1966) schon veröffentlicht sind.

B. Die Spurenelementgehalte der Zinkblenden

1. Proben- und Analysetechnik

Aus insgesamt 105 genau lokalisierten Proben von Gorno wurden jeweils mehrere unverwachsene ZnS-Körner (< 1 mm) unter dem Binokular ausgelesen und Stichproben dieser Körner, in Araldit eingebettet, im Anschliff auf eventuelle Verwachsungen untersucht. Da die verschiedenen Zinkblenden von Gorno frei von feinen Einschlüssen (vor allem Kupferkies- oder Zinnkies-Entmischungen) sind, waren nur mechanische Verwachsungen mit Nebengestein, Pyrit oder Bleiglanz auszuscheiden.

Die Bestimmung der Spurenelemente geschah spektralanalytisch. Dabei benutzten wir folgende Instrumente und Verfahren¹:

- Spektrograph: 1-Prismen-Quarzspektrograph (Bauart Mannkopf) von B. Halle Nachf.
eingestellter Aufnahmebereich:
2410 Å bis 3530 Å.
Abbildung der Elektroden in die Optik.
Spaltweite 20 µ, 6-Stufenfilter.
- Elektroden: Anode Ringsdorff RW II
Kathode Ringsdorff RW I
Probenelektrode: Lochkohle (s. *Hegemann und Kostyra*, 1955).

¹ Für die Überlassung der Instrumente sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, für Anregungen und Hinweise Prof. *E. Preuss*, Regensburg, sehr zu Dank verpflichtet

Abbrand: Gleichstrom 260 V, kath. Schaltung der Probenelektrode, Elektrodenabstand 7 bis 8 mm. Stromstärke bei Zündung 6 Amp., während des Abbrands konstant 9 Amp., Belichtungszeit (ab Zündpunkt) 150 sec.

Phototechn. Platten: Perutz Spektralblau 450.

Daten: Entwickler: Metol-Hydrochinon: H₂O dest. = 1:7.
Entwicklungsdauer: 5 min bei 18°C und Schwenken.
Fixieren: Röntgenschnellfixiersalz, 5 min.

Auswertung: Steinheil-Universal Spektrenauswerter mit Photometriereinrichtung.

Das feingemahlene ZnS-Konzentrat wurde im Achatbecher mit einer Probenverdünnung im Verhältnis 1:1 gut gemischt. Zur Probenverdünnung diente Kohlepulver RW B mit KCl im Verhältnis 1:1, dem als äußerer Standard 1% Bi als Bi₂S₃ zugegeben war, nachdem Voruntersuchungen gezeigt hatten, daß die Zinkblenden von Gorno Wismut-frei sind. 10 mg der Mischung von ZnS mit Verdünnung wurden jeweils in die Probenelektrode gestopft und mit Kohlepulver RW B abgedeckt.

Zur Herstellung der Eichmischungen wurde als Grundsubstanz praktisch spurenfreies synthetisches Zinksulfid verwendet. Die einzelnen Elemente wurden nach Möglichkeit als Sulfide in abgestuften Konzentrationen zugefügt. Diese Eichmischungen wurden ebenfalls mit Probenverdünnung im Verhältnis 1:1 versetzt. Photometriert wurden im jeweils günstigsten Schwärzungsbereich folgende Linien:

Cd	3261,057	(Å-Angaben nach Harrison, 1939 und Ahrens und Taylor, 1961)
Fe	3020,640 3018,982	
Mn	2794,817	äußerer Standard: Bi3024,635 3067,716
Ag	3280,680	
Ge	2651,178	
Ga	2943,637	
Sb	2598,062	
Hg	2536,519	
Pb	2833,069	

Die Gehalte wurden zunächst mit Hilfe von Schwärzungsdifferenzen $S_{\text{Element}} - S_{\text{Bi}}$ (ohne Untergrundkorrektur) und den entsprechenden Eichkurven bestimmt; später erfolgte eine

Nachrechnung mit einem Rechengesetz *Aristo-Respektra* mit Intensitätsdifferenzen $I_{\text{Element}} - I_{\text{Bi}}$ (mit Untergrundkorrektur) nach Kaiser (1951) mit guter Übereinstimmung. Die relative Standardabweichung ($\frac{s}{\bar{x}}$) nach Kaiser und Specker (1955) wurde für Cd, Fe, Mn, Ag, Ge, Ga, Sb, und Hg zu 0,2 festgestellt. Die Elemente Ni, Mo, Sn und V wurden halbquantitativ bzw. qualitativ bestimmt.

Eine Bestimmung des Pb-Gehaltes diente als Kontrolle für evtl. Verwachsungen der Zinkblenden mit Bleiglanz.

2. Auswertung der Analyseergebnisse und Vergleich mit Spurenelementgehalten in anderen schichtgebundenen Blei-Zink-Lagerstätten

Die Zinkblenden wurden geprüft auf die Elemente V, Mn, Fe, Co, Ni, Ga, Ge, As, Mo, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Hg, Tl und Bi. Da V, Ni, Mo und Sn nur ganz sporadisch und meist nur nahe der Nachweisgrenze auftraten, ließen sie keinerlei Ordnungsprinzip erkennen. Sie werden daher hier ebenso wenig besprochen, wie Co, In, As, Te, Tl und Bi, die wir in keiner Probe nachweisen konnten. Für die übrigen genannten Elemente wurden die Schwankungsbreiten und die Durchschnittswerte in allen Proben der vier Erzhorizonte und der verschiedenen Lagerstättenbereiche ermittelt und in Tabelle 1 und Abb. 2 zusammengestellt. Abb. 2 enthält daneben zum Vergleich die

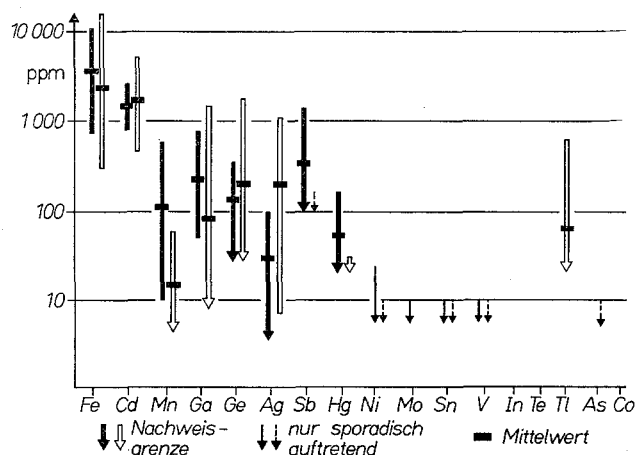


Abb. 2. Schwankungsbereiche der Spurengehalte
■ Zinkblenden von Gorno/Bergamasker Alpen
□ Zinkblenden von 23 verschiedenen Vorkommen der nördlichen Kalkalpen

Tabelle 1. *Schwankungsbereiche und Mittelwerte der Spurenelementgehalte in Zinkblenden von Gorno*

Erz- horizont.	Lagerstätten- bereich.	Cadmium	Eisen	Mangan	Silber	Germanium	Gallium	Antimon	Quecksilber								
4	Mt. Trevasco	900–1200	1100	700–2500	2000	10–20	15	10–20–15	30–100	60	180–500	300	100–300	200	30–50	40	
4	Zona Riso (Selvatici)	900–1900	1100	2000–7000	3400	30–400	110	4–50	18	40–370	120	140–800	360	100–800	250	30–110	80
3	Mt. Trevasco	1400–2600	2000	2500–7000	5300	10–45	30	15–60–30	30	60–320	160	70–160	110	100–300	250	35–160	80
3	Costa Jels (Cant. No. 6)	1500–1600	1550	2300–2800	2550	50–180	115	35	35	70–100	85	350–400	325	300–450	375	30–40	35
3	Zona Riso (Tesoro)	1000–2200	1750	1000–11000	3000	25–500	130	20–45	30	30–160	70	90–300	160	300–1500	650	30–120	65
2	Mt. Trevasco	900–2600	1500	2000–8000–4300		15–230	50	5–100	35	80–370	190	60–310	160	100–800	300	30–130	60
2	Zucone (Belloro)	900–2000	1600	2500–8000–4500		40–600	180	4–50–28		30–170	85	100–600	310	100–1000	460	30–140	60
1	Mt. Trevasco	1000–1800	1400	3500–7000	5000	20–30	25	30–60–45		100–270	185	50–90–70		300–1000	650	40–170	100
1	Costa Jels (Val Orso)	1000–1600	1300	1300–4000	2600	300–600	425	15–55–30		30–100	50	130–350	240	250–500	320	30–45	35
1	Costa Jels (Casino)	800–1400	1100	1100–2500	1900	30–400–150		10–25–20		30–160	80	50–350	180	300	300	30–50	40
<i>Hegemann</i> (1960, S. 124)		1500		5000		80		30		200		200		200		200	
<i>Schroll</i> (1954, S. 67)		3000		10000		50		15		50		50		1000		300	

Werte aus 23 Vorkommen der nördlichen Kalkalpen. In Tabelle 1 werden auch die von Hegemann (1960, S. 124) und von Schroll (1954, S. 67) unter der Bezeichnung „Gorno“ veröffentlichten Einzelanalysen angeführt. Man sieht, daß ihre Werte (mit Ausnahme von Hg) in den Grenzen der Schwankungsbereiche liegen, aber *keinesfalls typisch oder kennzeichnend sind*. Ihre Verwendung als „Leitelemente“ für genetische Aussagen ist unzulässig, da sie zufällige Ergebnisse von Einzelanalysen nicht aber repräsentative Werte darstellen.

Wir haben zunächst auch für jede Einzelanalyse eine Kennkurven-Karte gezeichnet. Dabei wurden auf der Abszisse die einzelnen Elemente, auf der Ordinate ihre Gehalte in ppm im logarithmischen Maßstab abgetragen. Durch Verbinden der Werte ergaben sich in Abhängigkeit von den Gehaltsschwankungen verschiedenartige Kurven (Abb. 3). Dann wurde versucht, die Karten mit gleichen oder ähnlichen „Kennkurven“ in Gruppen zusammenzufassen, um so eventuelle Gesetzmäßigkeiten für einzelne Horizonte oder Lagerstättenteile festzustellen. Das Ziel war hierbei, eventuell Proben unbekannter Lokalisierung (z.B. aus Bohrungen) bestimmten Horizonten oder Bereichen mit Hilfe ihrer Spurenelement-Kennkurven zuordnen zu können.

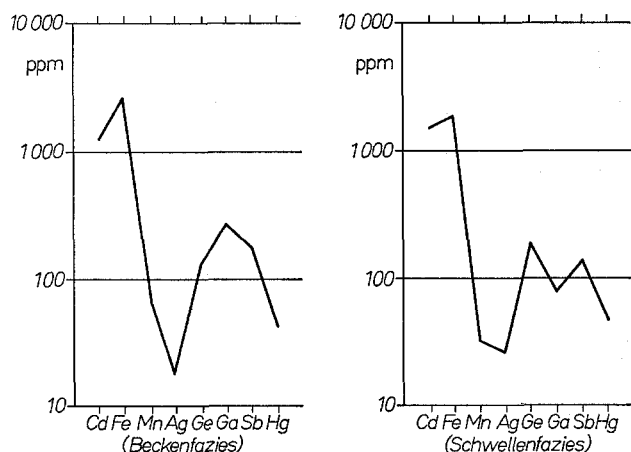


Abb. 3. „Kennkurven“ von zwei verschiedenen Zinkblenden aus Gorno. (Jede Kurve gibt die Werte einer Analyse wieder).

Solange wir nur relativ wenig Proben untersucht hatten, schienen sich typische „Kennkurven“ für bestimmte Lagerteile und be-

stimmte Horizonte zu ergeben. Je größer aber die Zahl der Proben wurde, desto mehr verwischten sich die Unterschiede zwischen den Bereichen und Horizonten. *Die Zuordnung einer Erzprobe zu einem bestimmten Lagerstättenteil oder Erzhorizont auf Grund ihrer Spurenelement-Kennkurve ist in der Lagerstätte Gorno nicht möglich.* Dies gilt entsprechend für alle ähnlichen Lagerstätten, von denen genügend Probematerial vorlag.

Wir haben dann die Kennkurven eines jeden Erzhorizontes jeweils für die verschiedenen Grubenbereiche in Sammeldiagramme zusammengefaßt. Diese Sammeldiagramme enthalten für jedes Element die Streubreite (gestrichelter Abschnitt der Ordinate) und den Mittelwert (vgl. Tab. 1). Die Mittelwerte sind zu „Mittelwertskurven“ verbunden. Sie sind in den Abb. 4 bis 7 dargestellt und geben vergleichbare Unterlagen der Spurenelementverteilung in Bereichen und Horizonten. Sie werden mit dem Verhalten der einzelnen Elemente nachstehend im einzelnen und im Vergleich mit anderen Lagerstätten besprochen.

Cadmium:

Die Cd-Gehalte aller untersuchten Zinkblenden schwanken zwischen 800 und 2600 ppm, der Mittelwert liegt bei 1500 ppm. In allen vier Erzhorizonten der verschiedenen Lagerstättenteile ist der Cd-Gehalt den geringsten Schwankungen unterworfen. Ähnliche Verhältnisse finden wir bei den Zinkblenden der nördlichen Kalkalpen (Fruth, 1966) mit Durchschnittswerten von 1700 ppm und der Pb-Zn-Cu-Lagerstätten des Nordwestbalkan (Rentzsch, 1963). Fleischer (1955) gibt für Blenden des Mississippi-Valley Typs Gehalte von 1000 bis 5000 ppm an. Ein Grund für dieses konstante Verhalten (theoretisch sind wesentlich größere Unterschiede zu erwarten) ist nach Mookherjee (1962) weniger das gleiche Angebot, als der durch die Anwesenheit von Cl^- gedrückte Anreicherungsfaktor.

Eisen:

Die Fe-Gehalte der Zinkblenden schwanken zwischen 700 und 11000 ppm, der Durch-

schnittswert liegt bei 3600 ppm. Werte über 7000 ppm sind vereinzelt und sicher durch geringe Verunreinigungen mit Pyrit eingeschleppt worden. Es handelt sich durchwegs um sehr hellbraune, manchmal dunkelhoniggelbe Blende. Der Mittelwert der nordalpinen Zinkblenden liegt bei 2400 ppm mit größeren Schwankungen.

Mangan:

Die Mn-Gehalte schwanken zwischen 10 und 600 ppm, der Durchschnitt liegt bei 110 ppm. Ein durchgehendes Ordnungsprinzip läßt sich nicht erkennen; bei einem Teil der Proben sind die Fe- und Mn-Gehalte umgekehrt proportional. Die durchschnittlichen Gehalte der Zinkblenden der nördlichen Kalkalpen liegen unter 50 ppm. Dagegen berichtet *Rentzsch* (1963) von Schwankungen von 50 bis 5000 ppm und einem Durchschnittsgehalt von 1200 ppm.

Silber:

Die Ag-Gehalte schwanken zwischen 4 und 100 ppm, der Durchschnitt liegt bei 30 ppm. *Rentzsch* (1963) gibt als Durchschnitt 150 ppm, *Fruth* (1966) 200 ppm an. Nach *Schroll* (1953) können bis 500 ppm in das ZnS-Gitter aufgenommen werden. Die Schwankungen im Ag-Gehalt der Zinkblenden von Gorno treten statistisch auf und lassen keinerlei Gesetzmäßigkeit erkennen.

Germanium und Gallium:

Die Ge-Gehalte schwanken zwischen 30 und 370 ppm, Durchschnitt 130 ppm, die Ga-Gehalte zwischen 50 und 800 ppm, Durchschnitt 230 ppm. Betrachtet man die Werte der Einzelproben oder die Durchschnittswerte einzelner Bereiche der Erzhorizonte, so fällt eine bemerkenswerte Tatsache auf (vgl. Abb. 3). In den Bereichen mit Schwellenfazies – Mt. Trevasco – überwiegt meist der Gehalt an Germanium den an Gallium; in den Bereichen mit Beckenfazies – Zuccone, Zona Riso, Costa Jels – stets der Gehalt an Gallium den an Germanium (trotz großer Schwankungen ist diese Tendenz immer zu beobachten). Einige Lagerstättenteile mit Übergangsfazies weisen – im Bereich der Fehlergrenzen – gleiche Ge- und Ga-Gehalte auf. Über den Ausfällungsvorgang ist zu wenig bekannt, um diese Eigenart erklären zu können. Unterschiedliche E_h - und pH-Bedingungen dürften zusammen mit Tem-

peratur- und Druckunterschieden eine große Rolle spielen. Es sei hier schon auf Teil C, Schwefelisotopenverteilung, hingewiesen, wo ebenfalls Unterschiede zwischen Schwellen- und Beckenfazies festgestellt wurden.

In den nordalpinen Zinkblenden liegen die Ge-Gehalte höher (Durchschnitt 210 ppm), die Ga-Gehalte niedriger (Durchschnitt 85 ppm). *Rentzsch* (1963) erwähnt durchschnittliche Ge-Gehalte von 170 ppm. Ga liegt bei seinen Zinkblenden an der Nachweisgrenze, wie auch bei belgischen Vorkommen der Namur-Synklinale (*Evrard*, 1945). Die Zinkblenden des Mississippi-Valley-Typs (*Graton und Hartcourt*, 1935; *Stoiber*, 1940; *Fleischer*, 1955) haben Ge- und Ga-Gehalte der gleichen Größenordnung wie Gorno.

Antimon:

Die Sb-Gehalte schwanken zwischen ca. 100 ppm (Nachweisgrenze) und 1000 ppm; der Mittelwert liegt bei 350 ppm. Gesetzmäßigkeiten innerhalb der Erzhorizonte oder Lagerstättenteile konnten nicht festgestellt werden. Wie schon erwähnt, war kein As nachzuweisen. *Schroll* (1953) erwähnt die theoretische Möglichkeit der Ersetzbarkeit von S durch As oder Sb (allerdings nur bis zu einem Gehalt von höchstens 1000 ppm). In den nordalpinen Zinkblenden tritt Sb nur vereinzelt auf, *Rentzsch* (1963) erwähnt es in seinen Zinkblenden nicht.

Quecksilber:

Die Hg-Werte schwanken zwischen 30 und 170 ppm. Der Durchschnittsgehalt liegt bei 55 ppm. In den nordalpinen Zinkblenden tritt Hg immer nur nahe der Nachweisgrenze auf. Die Blenden der Erzprovinz Gorno sind dagegen relativ Hg-reich. Leider fanden wir in der Literatur keine Angaben über Hg-Gehalte in Blenden des Mississippi-Valley-Typs.

Thallium:

Wie schon erwähnt, konnten wir Tl in keiner Probe nachweisen. In den nordalpinen Zinkblenden konnte *Fruth* (1966) dagegen Tl in beachtlichen Konzentrationen (30 bis 760 ppm, Mittelwert 70 ppm) feststellen. Auch *Rentzsch* (1963) berichtet von Gehalten zwischen 100 und 1000 ppm. Die Angaben über Tl-Gehalte in Zinkblendekonzentraten schwanken meist sehr, da die Konzentrate zum Teil durch Mar-

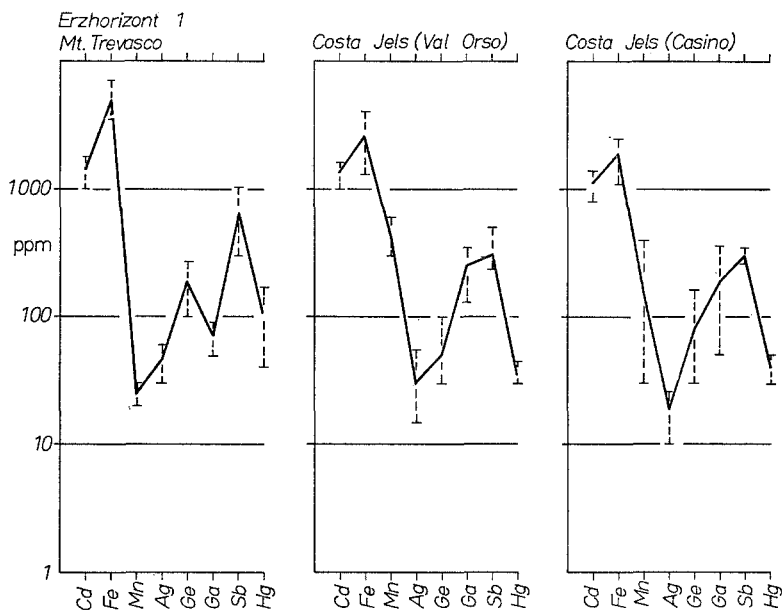


Abb. 4

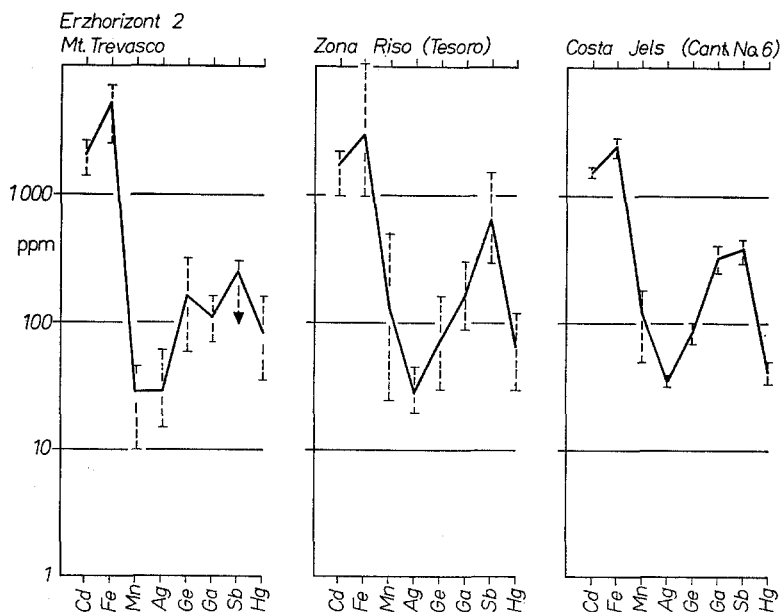


Abb. 5

kasit/Pyrit verunreinigt sind und Markasit auch neben Tl-freien Zinkblenden Tl-reich sein kann. Wir konnten in Gorno in Stichproben von FeS_2 -haltigen Schwarzschiefern kein Tl finden. Auch die Erzdolomite waren Tl-frei.

Eine Begründung für das Fehlen des Tl in den Blenden von Gorno vermögen wir nicht zu geben. Wir möchten aber darauf hinweisen, daß in den nordalpinen Vorkommen (Fruth, 1966) nur Schalenblenden Tl enthalten, während die

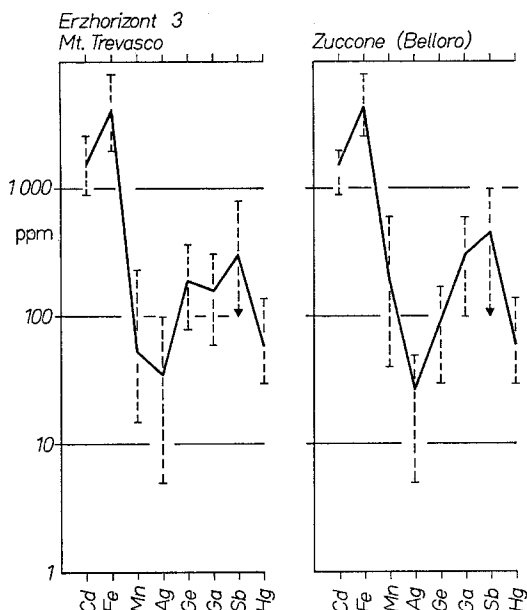


Abb. 6

Abb. 4-7:

Sammeldiagramme der verschiedenen Grubenbereiche für die Erzhorizonte 1 bis 4.

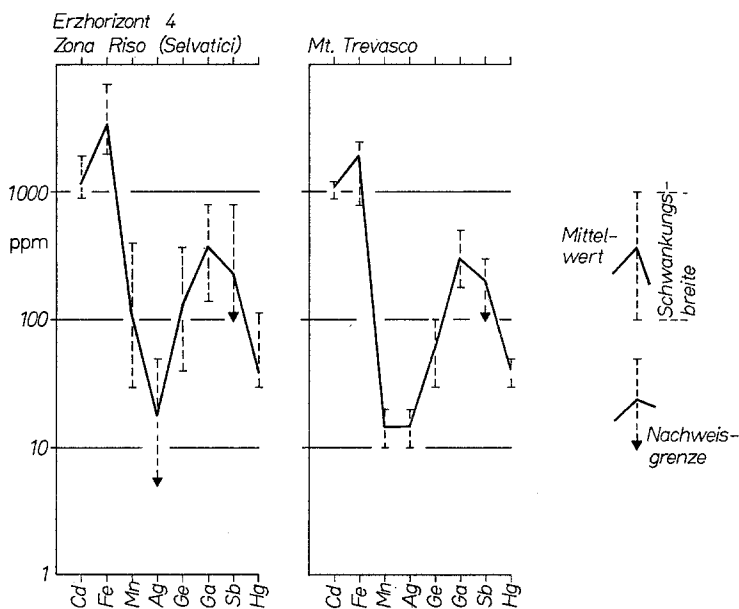


Abb. 7

anderen Blendetypen Tl-frei sind. Vermutlich wird das Tl in Gel-Blenden oder in Wurtziten aufgenommen, während es kristallinen Blenden fremd ist. Von Gorno kennt man bisher keine Schalenblenden.

3. Zusammenfassung der Spurenanalyse

Die Spurenelementgehalte von nur wenigen Proben täuschten zunächst gesetzmäßige Unterschiede zwischen verschiedenen Grubenbereichen vor. Diese „Gesetzmäßigkeiten“ ver-

wischten sich bei ausreichender Probenzahl (etwa 100) soweit, daß eine Zuordnung von Erzen zu bestimmten Grubenteilen auf Grund ihrer Spurenelementgehalte in Gorno nicht möglich ist. Zwischen eng benachbarten Proben (wenige Meter Abstand, siehe Tab. 2) traten Gehaltsunterschiede in derselben Größenordnung auf, wie zwischen solchen entfernter Grubenbereiche oder verschiedener Erzhorizonte.

Nur die Mittelwerte einer genügend großen Zahl statistisch verteilter Proben sind für ein Gebiet repräsentativ.

Die Schwankungsbereiche für die einzelnen Elemente und zum Teil auch ihre Mittelwerte liegen bei den Blenden von Gorno sehr ähnlich wie bei denen der nordalpinen Vorkommen, die *Fruth* (1966) bestimmt hat. Erwähnenswerte Unterschiede zeigen sich nur bei Sb, Hg und Tl, wobei Sb und Hg auf Gorno, Tl auf die nordalpinen beschränkt bleiben.

Neu und von genetischem Interesse ist die Beobachtung des gesetzmäßig unterschiedlichen Verhaltens von Ge und Ga in Gorno in Abhängigkeit von Becken- oder Schwellenfazies der Nebengesteine. In der Schwellenfazies liegen die Germaniumwerte höher als die Galliumwerte; in der Beckenfazies ist es umgekehrt.

Wie *McIntire* (1963) zeigen konnte, hängt der Einbau von Spurenelementen in Trägersubstanzen *nur* von Druck und Temperatur *nicht* aber von der Konzentration der Spurenkom-

Blenden von Gorno in unterschiedlichen Druck- oder Temperatur-Bedingungen bei der Erzbildung begründet sind. Dies läßt genetische Rückschlüsse zu, da *faziesabhängige* Unterschiede von Druck oder Temperatur nur im Sedimentationsraum, also während des Absatzes oder der Diagenese gegeben sind, nicht mehr aber in den bereits verfestigten großen Gesteinskomplexen. Die Faziesabhängigkeit der Spurenelementgehalte beweist somit die Gleichzeitigkeit des Absatzes von Erz und Nebengestein.

Bei den Temperaturunterschieden zwischen Schwellen- und Beckenbereichen spielt sicher die Entfernung von den Zutrittsstellen der Hydrothermen eine Rolle. In der unterschiedlichen Entfernung von den vulkanischen Zentren, die bei Gorno sehr nahe lagen, mögen auch die Unterschiede zwischen den Zinkblenden von Gorno (hohe Sb- und Hg-Gehalte) und den nordalpinen (hohe Thalliumgehalte) bedingt sein.

C. Schwefelisotopen-Bestimmung in den Zinkblenden

1. Probenauswahl und Analysentechnik

Die Schwefelisotopen-Bestimmungen stellen einen Teil einer größeren Untersuchungsreihe dar, über die andernorts noch berichtet werden wird. Sie wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft finanziert und im Zentral-

Tabelle 2. *Gehalte zweier benachbarter Proben.*

	Cd	Fe	Mn	Ag	Ge	Ga	Sb	Hg
Zona Riso (Selvatici G 63)	1000	2000	90	50	370	800	250	60
Zona Riso (Selvatici G 64)	900	2000	60	15	40	140	250	45

ponente (solange sie klein ist) ab. Die Gegenwart anderer Elemente beeinflusst die Reaktion nicht, solange diese Elemente in genügend kleiner Menge auftreten. Gleichbleibende Spurenkonzentrationen über weite Gebiete bedeuten daher nicht ein gleichbleibendes Angebot, sondern gleiche Fällungs-Bedingungen, während Schwankungen im Spurengehalt keine Rückschlüsse auf Schwankungen im Angebot wohl aber auf Veränderungen in den Druck- und Temperatur-Verhältnissen zulassen.

Wir müssen daher auch annehmen, daß die unterschiedlichen Ge/Ga-Verhältnisse in den

laboratorium für die Geochemie der Isotope, Göttingen (Leiter: Prof. Dr. C. W. *Correns*), durchgeführt. Allen Mitarbeitern besonders Dr. H. *Nielsen* sei für Rat und Hilfe freundlich gedankt.

Die Analysentechnik ist eingehend in *Gehlen et al.* (1962) und *Nielsen und Rieke* (1964) beschrieben. Basiswert für die Isotopenverhältnisse ist der Meteoritenstandard vom Canyon Diablo mit $^{32}\text{S}/^{34}\text{S} = 22,220$ (*Ault und Jensen*, 1962).

Die Bestimmungen wurden, soweit Material vorhanden, an den gleichen ausgelesenen, rei-

nen Zinkblendekörnern ausgeführt, wie die Spurenanalysen.

2. Schwefelisotopen-Verteilung und Deutung

In Tabelle 3 und auf Abb. 8 sind die Schwankungsbreiten und Mittelwerte der Schwefelisotopen-Verhältnisse nach Erzhorizonten und Faziesbereichen aufgeführt. Die Faziesbereiche werden im folgenden nach Vaché (1962) kurz charakterisiert.

a) Fazies Mt. Trevasco: *Schwellenbereich*, ruhige Sedimentation in überwiegend seichtem, klarem Wasser, küstenfern. Größere Entfernung von den Explosionszentren der Tuffite. Tuffitmächtigkeiten unterdurchschnittlich.

Auf Abb. 8 ist deutlich eine Verschiebung des Schwefelisotopen-Verhältnisses zu Gunsten des ³⁴S (mit kleinen Schwankungsbreiten) im Schwellenbereich (Mt. Trevasco) und zu Gunsten des ³²S (mit großen Schwankungsbreiten) in der Beckenfazies (Zona Riso, Costa Jels) zu sehen. Der Übergangsbereich (Zuccone) zeigt in den einzelnen Lagerstättenteilen keine einheitliche Tendenz.

Über den Schwefelkreislauf im Meerwasser in biologischer Sicht liegen Veröffentlichungen von Kaplan und Rafter (1958), Kaplan et al. (1963) und Nakai und Jensen (1964) vor. Den Schwefelbakterien wird darin übereinstimmend die größte Rolle in der Isotopenfraktionierung zu-

Tabelle 3. Übersicht über die $\delta^{34}\text{S}_{\text{‰}}$ Werte in Abhängigkeit von Lagerstätten- und Faziesbereichen.

Erz- horizont	Lagerstätten- bereich	Proben- zahl	Schwankungsbreite	Mittel- wert	Faziesbereich
<i>Mt. Trevasco</i>					
4	Seret E, Torino E	6	+ 1,8 bis 0,0	+ 0,8	} Schwellenfazies
3	Alfa Galena	6	+ 3,7 bis + 1,7	+ 2,6	
2	Torino	17	+ 3,8 bis + 1,5 (– 3,9)	+ 2,3 (+ 1,9)	
1	Seret	2	+ 3,8 bis + 3,0	+ 3,4	
<i>Zuccone</i>					
2	Belloro	3	– 1,0 bis – 9,8	– 5,2	} Übergangsfazies (Nahe zum Becken)
1	Belloro	3	– 2,8 bis – 4,4	– 3,4	
1	Badoglio	2	+ 1,8 bis – 0,1	+ 0,9	
<i>Costa Jels</i>					
4	Tagliatelli	1	– 0,7	– 0,7	} Beckenfazies (Übergangsnähe)
3	Cant. No. 6	2	– 5,9 bis – 6,4	– 6,2	
1	Casino	3	+ 1,3 bis – 0,9	– 3,0	
1	Val Orso	6	– 3,6 bis – 9,7	– 5,4	
<i>Zona Riso</i>					
4	Selvatici	9	+ 2,6 bis – 9,7	– 0,9	} Beckenfazies
3	Selvatici	2	+ 0,7 bis + 0,3	+ 0,2	
3	Tesoro	11	– 1,5 bis – 9,8 (+ 2,6)	– 6,0 (– 5,2)	

b) Fazies Profil Zuccone: *Beckenbereich am Übergang zu Schwellenbereich*. Unruhige Sedimentation mit erheblichen Bodenunruhen. Wechseldnd trübes und klares Wasser, küstenfern. Explosionszentren der Tuffite in nächster Nähe; Tuffite sehr mächtig.

c) Fazies Profil Costa Jels: *Beckenbereich mit Übergängen zu Schwellenbereich*. Bituminöse Fazies. Ruhige Sedimentation in reduzierendem Milieu, küstenfern. Explosionszentren der Tuffite weit entfernt. Tuffite geringmächtig.

d) Fazies Profil Zona Riso: *Beckenbereich*. Ruhige Sedimentation in unbewegtem, stark H₂S-haltigem Wasser, sehr küstenfern. Die Explosionszentren der Tuffite sind weit entfernt: Tuffitmächtigkeiten unterdurchschnittlich mit Ausnahme des Tuffits 1a.

geschrieben. So bewirken unter Reduktionsbedingungen die Schwefel-Bakterien *Desulfovibrio* (bei Reduktion von Sulfat) eine relative Anreicherung von ³⁴SO₄ bzw. von H₂³²S, unter Oxydationsbedingungen, die Schwefelbakterien *Thiobacillus* (bei Oxydation von Schwefel oder H₂S) eine relative Anreicherung von ³²SO₄ bzw. von H₂³⁴S. Solche bakteriellen Umsetzungen haben in Gorno sicher eine große Rolle gespielt. Nehmen wir diese Fraktionierungseffekte als Arbeitshypothese, so sind damit die im Lagerstättenbereich Gorno aufgetretenen Isotopenverhältnisse zu erklären. Im

Beckenbereich der Profile Zona Riso und Costa Jels reduzierendes Milieu, Bildung von etwas mehr $H_2^{32}S$ (Fraktionierungsfaktor nach Nakai und Jensen, 1964 ca. 1,020) und Verschiebung des Mittelwertes zu negativen δ -Werten mit großer Schwankungsbreite. Im Schwellenbereich des Mt. Trevasco mit oxydierenden Bedingungen bildete sich etwas mehr $H_2^{34}S$ (Fraktionierungsfaktor nach Nakai und Jensen,

sprüngliche Isotopenverhältnis könnte durchaus bei $\delta = 0$ liegen.

3. Zusammenfassung der Isotopen-Bestimmungen

Ähnlich den Spurenelementgehalten zeigen auch die $\delta^{34}S/_{\text{‰}}$ -Werte der Zinkblenden von Gorno eine breite Streuung (+3,8 bis -9,8) über den ganzen Lagerstättenbereich. Dabei

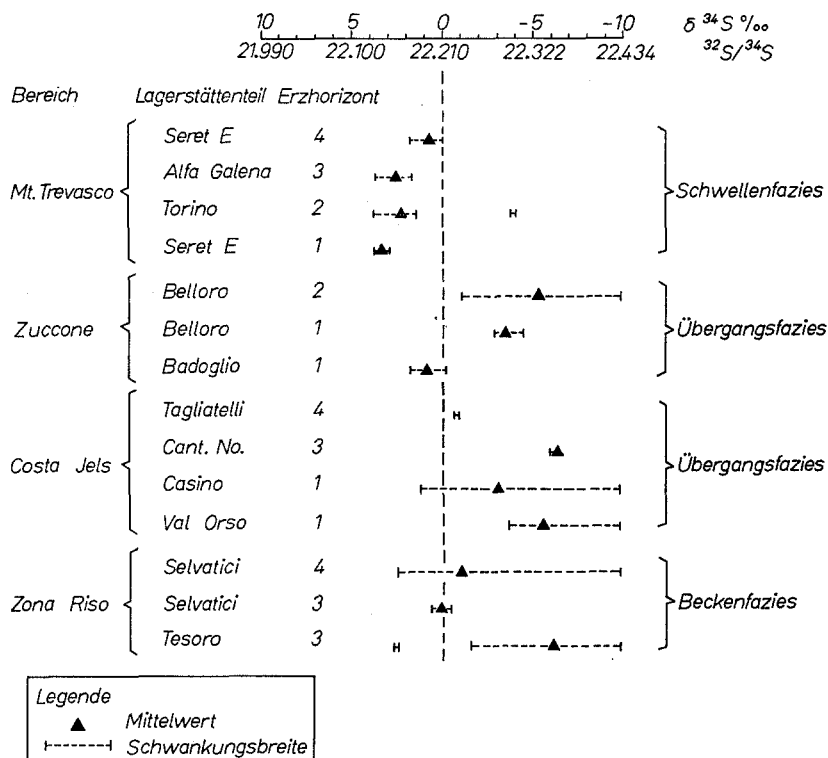


Abb. 8. Schwankungsbreiten und Mittelwerte der Schwefelisotopen-Verhältnisse in den Zinkblenden von Gorno.

1964 ca. 1,003 bis 1,017) und man erhält damit u. U. eine kleine Verschiebung des Mittelwertes zu positiven δ -Werten mit kleiner Schwankungsbreite. Im Übergangsbereich Zuccone spielen sich beide Vorgänge ab und lassen eine Deutung nicht mehr sinnvoll erscheinen. Immerhin überwiegt offensichtlich die Tätigkeit der Schwefelbakterien im reduzierenden Milieu (Sapropelfazies) und damit die Bildung von $Zn^{32}S$.

Über die Zusammensetzung des Ausgangsschwefels kann wenig gesagt werden; das ur-

zeigen sich aber für einzelne Lagerstättenteile typische Häufungen. Wie bei den Spurenelementen sind deutlich Abhängigkeiten von Schwellenfazies (Mittelwerte um +2,4) und von Becken- oder Übergangsfazies (Mittelwerte um -4,5) zu erkennen. Auch diese Abhängigkeiten lassen sich nicht erklären, wenn man für die Erzbildung eine hydrothermale metasomatische Lösungszufuhr in den verfestigten Gesteinskomplex annimmt. Bei ihr wäre eine einheitliche Isotopen-Zusammensetzung oder zumindest eine einheitliche Streuung über den

ganzen Lagerstättenbereich zu erwarten. Bei einer Lösungszufuhr ins Meer und ins unverfestigte Sediment aber erfolgt die Erzfüllung in faziesbedingtem Milieu mit negativen $\delta^{34}\text{S}$ -Werten in der reduzierenden, bituminösen

Beckenfazies und positiven in der bitumenfreien Fazies der Schwelle. Die Fazies-Abhängigkeit der Schwefelisotopen-Zusammensetzung spricht also auch für die Gleichzeitigkeit des Absatzes von Erz und Nebengestein.

Literatur

- Ahrens, L. H. und S. R. Taylor : Spectrochemical Analysis, pp. 454, (London 1961).
- Ault, W. U. und M. L. Jensen : Summary of sulfur isotopic standards. in: Biochemistry of sulfur isotopes. Proceedings of the National Science Foundation Symposium, Yale University, 16 (1962).
- Di Colbertaldo, D. und G. Comisso : Il Giacimento Zincifero di Monte Trevasco in Val Seriana. Istituto Lombardo, Academia di Scienze e Lettere, Rendiconti, Classe di Scienze (A), 98, 763–786 (1964).
- Evvard, P. : Minor elements in sphalerites of Belgium. Econ. Geol., 40, 568–574 (1945).
- Ehrendreich, H. : Bericht über geologisch-lagerstättenkundlich-bergtechnische Untersuchungen. B 1, Gorno (unveröffentlichtes Manuskript). Metallgesellschaft A.G. Frankfurt (1960).
- Fleischer, M. : Minor elements in some sulphide minerals. Econ. Geol. 5th Anniversary Vol., II, 97–1024 (1955).
- Fruth, I. : Die Spurenelementverteilung in nordalpinen Pb-Zn-Lagerstätten, Fortschr. Miner., 41, 181 (1964).
- Spurengehalte der Zinkblenden verschiedener Pb-Zn-Vorkommen in den nördlichen Kalkalpen. Chemie der Erde, 25, 105–125 (1966).
- Gehlen, K. v., Nielsen, H. und W. Rieke : S-Isotopen Verhältnisse in Baryt und Sulfiden aus hydrothermalen Gängen im Schwarzwald und jüngeren Barytgängen in Süddeutschland und ihre genetische Bedeutung. Geochim. et Cosmochim. Acta, 26, 1189–1207 (1962).
- Graton, L. C. und G. A. Harcourt : Spectrographic evidence on origin of ores of Mississippi Valley Type. Econ. Geol., 30, 800–824 (1935).
- Harrison, G. R. : M.I.T. Wavelength Tables. pp. 429 New York (1939).
- Hegemann, F. und H. Kostyra : Spektralanalyse von Zinkblende. Metall 9, 849–856, Berlin (1955).
- Hegemann, F. : Über extrusiv-sedimentäre Erzlagerstätten der Ostalpen, II. Teil: Blei-Zink-Lagerstätten. Erzmetall, 13, 79–84 und 122–127, Stuttgart (1960).
- Kaiser, H. : Über ein „vollständiges“ Rechengarät für spektrochemische Analysen. Spectrochimica Acta, 4, 351–365, London (1951).
- Kaiser, H. und H. Specker : Bewertung und Vergleich von Analysenverfahren. Z. anal. Chemie, 149, 46–66 (1955).
- Kaplan, I. R. und T. A. Rafter : Fractionation of stable isotopes of sulfur by Thiobacilli. Science, 127, 517–518 (1958).
- Kaplan, I. R., K. O. Emery und S. C. Rittenberg : The distribution and isotopic abundance of sulphur in recent marine sediments of southern California. Geochim. et Cosmochim. Acta, 27, 297–331 (1963).
- McIntire, W. L. : Trace element partition coefficients — a review of theory and applications to geology. Geochim. et Cosmochim. Acta, 27, 1209–1264 (1963).
- Maucher, A. : Erzmikroskopische Untersuchungen an Blei-Zinklagerstätten im Raume von Trento (Norditalien). R. v. Klebelsberg-Festschrift. Geol. Ges. Wien, 48, 139–153, Wien (1956).
- Mookherjee, A. : Certain aspects of the geochemistry of cadmium. Geochim. et Cosmochim. Acta, 26, 351–360 (1962).
- Nakai, N. und M. L. Jensen : The kinetic isotope effect in the bacterial reduction and oxydation of sulfur. Geochim. et Cosmochim. Acta, 28, 1893–1912 (1964).
- Nielsen, H. und W. Rieke : Schwefel-Isotopenverhältnisse von Evaporiten aus Deutschland; ein Beitrag zur Kenntnis von ^{34}S im Meerwasser-Sulfat. Geochim. et Cosmochim. Acta, 28, 577–591 (1964).
- Rentzsch, J. : Zur Entstehung der Blei-Zink-Kupfer-Lagerstätten in triassischen Karbonatgesteinen des Nordwestbalkans. Freiburger Forschungsh., C 166, 1–102, Berlin (1963).
- Schroll, E. : Über Unterschiede im Spurengehalt bei Wurtziten, Schalenblenden und Zinkblenden. Sb. Österr. Akad. Wiss., math.-naturw. Kl. I, 162, 305–332, Wien (1953).
- Ein Beitrag zur geochemischen Analyse ostalpiner Blei-Zink-Erze. Teil I. Mitt. Österr. Mineral. Ges., SH 3, pp. 83, Wien (1954).

- Stoiber, R. E.* : Minor elements in sphalerite, *Econ. Geol.*, **35**, 501–519 (1940).
- Vaché, R.* : Feinstratigraphische Untersuchungen an den erzführenden Schichten der Lagerstätte von Gorno (Bergamasker Alpen). Dissertation München (1962).
- Ricerche microstratigrafiche sul “Metallifero” di Gorno. (Prealpi Bergamasche). *Riv. Ital. Paleont.* **72**, 53–144, (1966).
- Zuchetti, S.* : Sulla genesi dei depositi piombo-zinciferi nel metallifero del bergamasco. *Boll. Servizio Geol. d'Italia*, *LXXXIII*, 25–88 (1963).
- Prof. Dr. *Albert Maucher* Institut für allgemeine und angewandte Geologie und Mineralogie der Universität München, Luisenstr. 37, 8 München.
- Dr. *Irmin Fruth*, Institut für allgemeine und angewandte Geologie und Mineralogie der Universität München, Luisenstr. 37, 8 München.