

## **Verteilungsmuster der Lanthaniden in Fluoriten der Blei-Zink-Lagerstätte Bleiberg in Österreich**

*Peter Brätter, Karl-Heinz Jacob, P. Möller und U. Rösick*

### **Zusammenfassung**

Mit Hilfe der zerstörungsfreien Neutronenaktivierungsanalyse wurden in faziell unterschiedlichen Fluoritproben aus dem Wettersteinkalk der Pb/Zn-Lagerstätte Bleiberg 11 Elemente aus der Gruppe der Seltenen Erden quantitativ bestimmt.

Die aus den analytischen Ergebnissen aufgestellten Verteilungsmuster werden im Rahmen eines Modells interpretiert, das eine submarin-exhalativ-sedimentäre Genese des Fluorits beinhaltet.

Beim Vergleich der SE-Verteilungsmuster von marinen Sedimenten mit dem des Bleiberger Fluorits wird eine Typenalogie mit angenäherter Kongruenz festgestellt, welche die modellmäßigen Vorstellungen unterstützt.

Die Blei-Zink-Lagerstätte Bleiberg-Kreuth zählt zu den wirtschaftlich wichtigsten und auch bekanntesten Vererzungen, die in den triassischen Sedimenten der Kalkalpen auftreten. Demzufolge sind bisher zahlreiche mineralogische, geologische und lagerstättenkundliche Untersuchungen durchgeführt worden, deren gemeinsames Ziel es war, Aussagen über die Genese dieser Lagerstätten zu treffen. Besonders hervorzuheben sind hierbei die Arbeiten, die aufgrund ihrer sedimentologischen und gefügekundlichen Ergebnisse eine bereits zwei Jahrzehnte andauernde Diskussion um diesen Lagerstättentyp anregten.

Obwohl bereits eine Vielzahl von geowissenschaftlichen Informationen als Ergebnis einer umfassenden Untersuchungsarbeit zur Verfügung steht, besteht unter den Beteiligten keinesfalls Einstimmigkeit in der Beweisführung der genetischen Deutung kalkalpiner Lagerstätten.

In Berlin haben sich das Institut für Lagerstättenforschung an der Technischen Universität und das Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung, Sektor Kernchemie, zusammengefunden, um in größerem Umfang mittels spurenanalytischer Untersuchungen nach geochemischen Zusammenhängen bei der Entstehung fluoritführender Lagerstätten zu suchen. In diesem Zusammenhang interessierten uns die in kalkalpinen Pb/Zn-Lagerstätten als paragenetisches Begleitmineral auftretenden Flußspate.

Es hat bisher nicht an Versuchen gefehlt, Fluorite als Indikator mineral bei genetischen Fragestellungen zu verwenden. Von Huber-Schausberger und Schroll (1965, 1967) wurden bereits umfangreiche spurenanalytische Untersuchungen an Flußspaten verschiedener Herkunft — darunter auch Fluorit aus Bleiberg-Kreuth — durchgeführt. Dabei zeigte sich aber, daß besonders in den Fluoriten aus Kalken die Konzentration der Seltenen Erden auch nach chemischer Voranreicherung unterhalb der Nachweisempfindlichkeit der spektralanalytischen Methode lag ( $< 20$  ppm).

Für unsere Untersuchungen wurden aus dem Grubenbereich ANTONI Fluoritproben ausgewählt, die sich faziell in zwei verschiedene Typen unterscheiden lassen:

A. grobspatige Fluorite, die mit derber Schalenblende verwachsen im März 1969 im Abbau »Hechl« unterhalb des Leopold-Erbstollen anstanden.

B. mm-große Fluoritkristalle aus Klüften des Wettersteinkalkes im sog. »Dreierlager«, 5. Lauf, März 1969.

Diese Proben wurden mit Hilfe der Neutronenaktivierungsanalyse auf ihren SE-Gehalt untersucht.

Die Neutronenaktivierungsanalyse in Verbindung mit Ge(Li)-Halbleiterdioden zur hochauflösenden Gammaskopie gestattet heute, die meisten SE-Elemente zerstörungsfrei, d. h. ohne Anwendung chemischer Anreicherungs- oder Trennverfahren, mit hoher Empfindlichkeit zu bestimmen. Die Nachweisempfindlichkeit hängt dabei in erster Linie von der Flußdichte der Neutronenquelle ab und war im vorliegenden Fall mit  $5,1 \cdot 10^{11}$  n/cm<sup>2</sup>s (5 OW-Kanal des BER I) ausreichend groß, um im Bleiberg Fluorit 11 Elemente der SE-Gruppe quantitativ zu erfassen, wobei der Analysenfehler im allgemeinen bei  $\pm 10$  % lag. Auf die Bestimmung von Pr, Ho, Tm wurde verzichtet, weil die Entfaltung von Linieninterferenzen nicht einwandfrei war. 11 Elemente sind aber ausreichend, um Details im Verteilungsmuster der Seltenen Erden im Flußspat erkennen zu lassen.

Für die Wahl der Seltenen Erden als geochemischer Indikator sind prinzipiell die folgenden Gesichtspunkte von Bedeutung:

1. Wegen der Ähnlichkeit der Ionenradien der 3-wertigen Ionen dieser Gruppe mit dem des Kalziums wird ihr diadocher Einbau in das Flußspatgitter begünstigt.

2. Aufgrund der ähnlichen chemischen und kristallchemischen Eigenschaften tritt die Gruppe der Seltenen Erden im allgemeinen kohärent auf. Aus diesem Grund sind relative quantitative Aussagen aus dem Verteilungsmuster leichter möglich als bei anderen Spurenelementen.

In Fig. 1 sind die Verteilungsmuster der beiden phänomenologisch unterschiedenen Fluoritarten im einfach logarithmischen Maßstab dargestellt. Die SE-Gehalte im CaF<sub>2</sub> sind dabei auf die als primordial angesehene Häufigkeitsverteilung in Chondriten normiert und über den Ionenradius (nach Ahrens) aufgetragen, ohne daß damit schon Aussagen präjudiziert werden sollen. Die Art der Normierung ist auch bei Verteilungsmustern aus postmagmatischen Prozessen üblich und bietet den Vorteil, daß aus der Zick-Zackverteilung der Absolutwerte, wie sie der

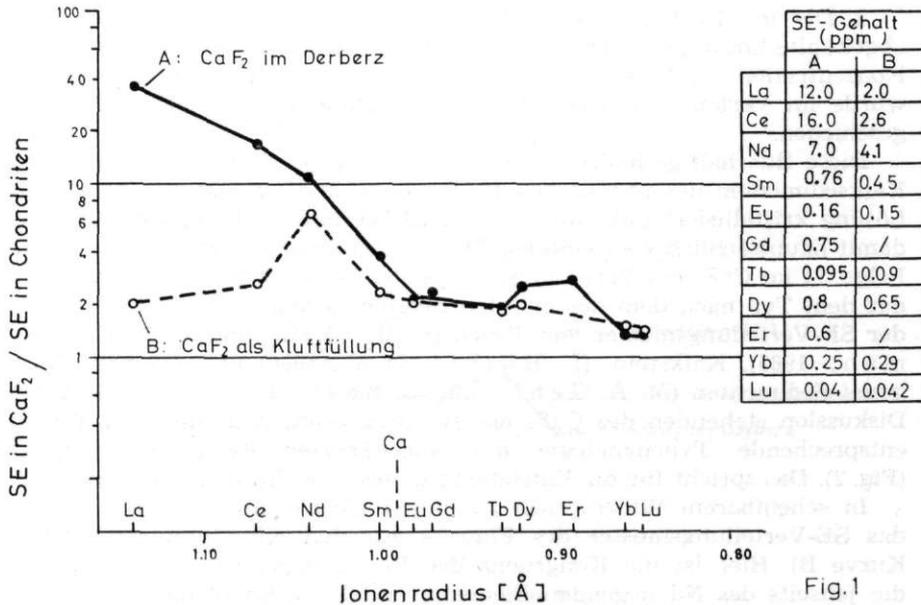


Fig.1

Oddo-Harkin'schen Regel entspricht, eine geglättete Kurve wird, die Abweichungen von der Kohärenz des Auftretens leichter erkennen läßt. Das Verteilungsmuster des Fluorits aus dem Derberz läßt deutlich eine Differenzierung zwischen den Cer- und Yttererden erkennen.

Will man aus dem Verteilungsmuster Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Lösung am Kristallisationsort ziehen, so setzt dies die Kenntnis voraus, ob und in welchem Ausmaß die SE gegenüber dem Ca bei der Mineralabscheidung fraktioniert wurden. Es ist also die Kenntnis des Mitfällungskoeffizienten notwendig, der aber nur aus einer vollständigen Stoffbilanz für den Kristallisationsprozeß zu erhalten ist.

Unsere dazu laufenden Untersuchungen an definierten Kristallisationsabfolgen von hydrothermal gebildetem Fluorit aus dem Wölsendorfer Revier weisen bisher darauf hin, daß die Mitfällungskoeffizienten für die Folge Nd bis Lu — mit Ausnahme von Eu — in erster Näherung gleich sind. Über La und Ce lassen sich noch keine Aussagen machen (P. Brä tter et al. im Druck). Diese Gleichheit ist deswegen interessant, weil dadurch der Festkörper quasi eine Photographie der Lösungszusammensetzung der SE zum Zeitpunkt der Kristallisation darstellt. Eine Übertragung auf Bleiberg muß zunächst spekulativ bleiben, da die Möglichkeit der Überprüfbarkeit aussteht. Bei Annahme von zumindest der Ähnlichkeit der Mitfällungskoeffizienten läßt sich aber aus dem ermittelten Verteilungsmuster der SE im  $\text{CaF}_2$  eine modellmäßige Vorstellung über die Entstehung der Lösungszusammensetzung am Mineralisationsort entwickeln, wenn folgende Annahmen einbezogen werden:

1. Die Lagerstätte entstand durch submarine hydrothermal-exhalative Stoffzufuhr.

2. Die in ein Flachmeer mündende Hydrotherme war eine relativ abgekühlte Lösung mit geringem Ca-Gehalt und damit verbunden geringer Konzentration an Seltenen Erden, d. h. ursprünglich vorhandenes Ca wurde im Verlauf der Temperaturerniedrigung mit den SE vorher abgeschieden.

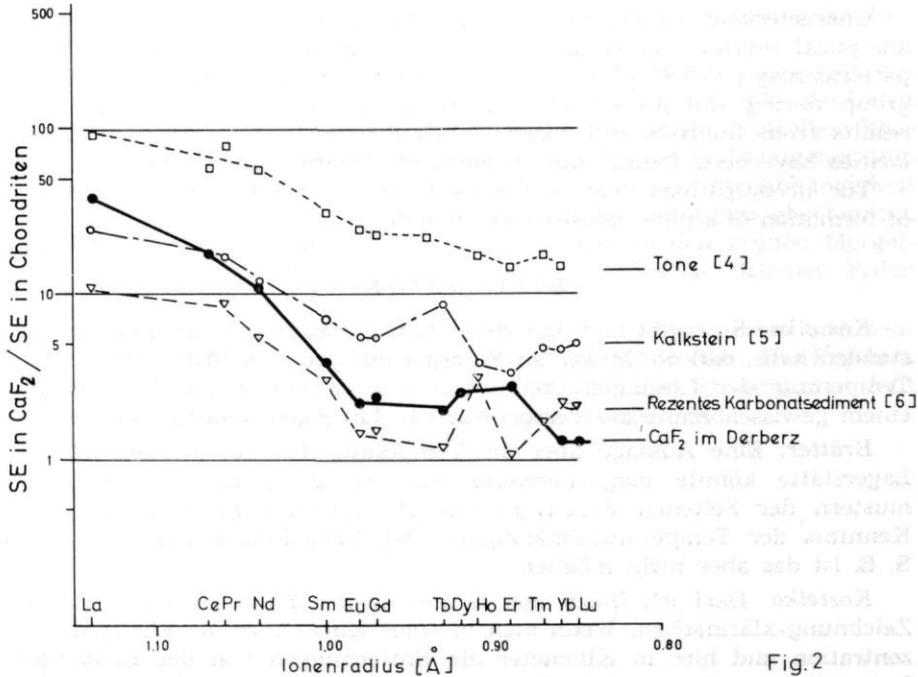
Diese fluorhaltige hydrothermale Restlösung reagiert mit den rezenten Kalksedimenten des triassischen Flachmeeres und aus der resultierenden Lösung kristallisiert  $\text{CaF}_2$  aus. Das Ca/SE-Verhältnis dieser Lösung wird damit hauptsächlich vom gelösten Ca-haltigen Sediment bestimmt und als Folge ist im  $\text{CaF}_2$  ein Verteilungsmuster der Seltenen Erden zu erwarten, das dem Typ nach dem des gelösten Sediments analog ist. Ein Vergleich der SE-Verteilungsmuster von Tonen (L. Haskin, and T. R. Wildeman, 1965), Kalkstein (L. Haskin et al., 1966) und rezenten Karbonat-Sedimenten (M. A. Gehl, and L. Haskin, 1962) mit dem zur Diskussion stehenden des  $\text{CaF}_2$  aus Bleiberg zeigt, daß eine dem Modell entsprechende Typenalogie mit angenäherter Kongruenz vorliegt (Fig. 2). Das spricht für die Entstehung dieses  $\text{CaF}_2$  im marinen Milieu.

In scheinbarem Widerspruch zu diesen Überlegungen steht zunächst das SE-Verteilungsmuster des Fluorits aus den Kluffüllungen (Fig. 1, Kurve B). Hier ist die Kongruenz der Verteilungsmuster nur noch für die jenseits des Nd liegenden Elemente erfüllt, während die Gehalte an La und Ce deutlich niedriger liegen. Diese Abweichungen sind wahrscheinlich dadurch bedingt, daß in diesem Fall vor oder während der Kristallisation eine teilweise und selektive Fixierung von La und Ce aus der Lösung in einem anderen Mineral — möglicherweise in einem La-Ce-Mineral — stattgefunden hat. Eine andere denkbare Interpretation wäre, daß eine Fraktionierung der Seltenen Erden in Lösung erfolgte, ohne daß dabei selektive SE-Minerale beteiligt sind. Diese Erklärung muß aber ausscheiden, weil eine solche Fraktionierung eine Nd-Anomalie ausschließt.

Die erste Interpretation wird gestützt durch unsere experimentellen Untersuchungen der Kristallisationskinetik am Wölsendorfer Flußspat. Aus diesen geht hervor, daß solche selektive SE-Minerale im Verlauf der Mineralabscheidung eine Rolle spielen können. Allerdings lag hier der umgekehrte Fall vor, nämlich, daß La und Ce (zusammen mit U) von einem gewissen Zeitpunkt an in die Lösung mobilisiert worden sind. Das zeigt aber auch, daß die übliche Trennung der Seltenen Erden in eine Cer- und Ytterterdengruppe beim Fluorit kritisch und nur vorsichtig angewandt werden sollte.

In Anbetracht der komplexen Vorgänge, die bei der submarinhydrothermalen Lagerstättenbildung ablaufen, kann die vorliegende Interpretation der analytischen Ergebnisse nur ein Mosaikstein in deren Deutung sein. Die Annahme eines marin-sedimentären Vorganges wird aber durch die Sr-Analysen an paragenetischen Begleitmineralien derselben Lagerstätte von Cardich-Loarte und Schroll gestützt.

Wir hoffen, daß wir durch unsere laufenden experimentellen Untersuchungen in der angestrebten Richtung die modellmäßigen Betrachtungen auf eine sichere Basis stellen können.



### Literaturverzeichnis

Brätter, P., Jacob, K. H., Möller, P. und Rösick, U., im Druck, Fraktionierung der Seltenen Erden bei der Kristallisation von natürlichem  $\text{CaF}_2$ : Chemie Ingenieur Technik.

Gehl, M. A., and Haskin, L. 1962, The rare-earth distribution in sediments: J. Geophys. Res. 67, 2537—2541.

Haskin, L. and Wildeman, T. R. 1965, Rare-earth elements in ocean sediments: J. Geophys. Res. 70, 2905—2910.

Haskin, L., Wildeman, T. R., Frey, F. A., Collins, K. A., Keedy, C. R., and Haskin, M. A. 1966, Rare earth in Sediments: J. Geophys. Res. 71, 6091—6105.

Huber-Schausberger, I. 1965, Beitrag zur Geochemie der Flußspate: Diss. Universität Wien.

Huber-Schausberger, I. und Schroll, E. 1967, UV-Lumineszenz und Seltenerdgehalte: Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 31, 1333—1341.

## Distribution Pattern of Lanthanides in Fluorites from the Pb-Zn Deposit Bleiberg in Austria

Peter Brätter, Karl-Heinz Jacob, P. Möller, and U. Rösick

### SUMMARY

The abundance of 11 rare earth elements in  $\text{CaF}_2$  specimens from the Wetterstein limestone of the Pb-Zn deposit Bleiberg has been determined by nondestructive neutron activation analysis and high resolution  $\gamma$ -ray spectrometry.



Characteristic lanthanide patterns are obtained by normalizing the analytical results against the corresponding chondritic abundances. This patterns may provide information on a fractionation within the rare-earth group during the process of formation, and are compared with new results from fluorites and rocks of different genetic history, and similarities have been found with sedimentary fluorites and rocks.

The investigations may contribute to the interpretation of the mode of formation of alpine limestone-ore deposits.

## DISCUSSION

*Kostelka:* Es ergibt sich aus dem Vortrag, wenn ich ihn richtig verstanden habe, daß die Menge an Flußspat ein gewisses Maß auch für die Temperatur der Lösungen ergibt. Daß das Auftreten von Flußspat in einem gewissen Sinne die Temperatur der Lösungen widerspiegelt.

*Brätter:* Eine Aussage über die Temperatur bei der Entstehung der Lagerstätte könnte möglicherweise aus den gemessenen Verteilungsmustern der Seltenen Erden im Fluorit abgeleitet werden. Ohne die Kenntnis der Temperaturabhängigkeit der Verteilungskoeffizienten der S. E. ist das aber nicht möglich.

*Kostelka:* Darf ich Ihnen den Grund meiner Frage an einer kurzen Zeichnung klarmachen. Wenn man in einer Kurve hier die Flußspatkonzentration und hier in Kilometer die Entfernungen von der Bleiberger Lagerstätte auftragen würde, das würde ungefähr 10 km, und das wäre die Flußspatkonzentration in Prozent, dann würde die Kurve, ganz roh gesprochen, ungefähr folgendermassen aussehen. Wir haben in einem ganz engen Bereich, aus dem Ihre Probe A und B stammen, dieses Maximum an Flußspat, und es wäre jetzt sehr interessant festzustellen, wie sich der Gehalt an seltenen Erden im Ost-Westverlauf der Lagerstätte verändert oder nicht. Und das weitere, auf das ich nur hinweisen möchte, daß wir unsere maximale Erzanreicherungen in einem anderen Bereich haben, der westlich des Gebietes mit dem Maximum an Flußspat liegt. Es geht also das Hauptverbreitungsgebiet des Flußspates in keiner Weise parallel mit der Hauptkonzentration an Metallsulfiden.

*Brätter:* Aus den vorliegenden Untersuchungen, die nur einen Bereich der 10 km ausgedehnten Vererzungszone betreffen, kann noch keine Aussage gemacht werden, ob der Flußspat ein Indikator für die Erzanreicherung sein kann. Unsere Messungen enthalten keine qualitativen Angaben über das Flußspatvorkommen. Wir waren zunächst nur an der Bestimmung des Gehaltes der Seltenen Erden im Flußspat interessiert, um über deren Verteilungsmuster erste genetische Fragestellungen diskutieren zu können.

*Schroll:* Der zweite analysierte Flußspat gehört zweifellos einer jüngeren Generation an. Das spielt eine ganz große Rolle, denn wir finden bei anderen Gangartmineralen in Bleiberg Veränderungen in den Elementverhältnissen, z. B. im Calcit (Ca/Sr), Baryt (Ba/Sr) etc. Man müßte die Unterschiede in Flußspatgenerationen festzustellen versuchen; denn in der

jüngsten Generation wird zweifellos die stärkste Differenzierung der Seltenen Erden zu finden sein.

Ich möchte auch anregen, nachzusehen, ob nicht andere Gangarten, die koexistent vorkommen und als Seltenerdwirte verdächtig sind, wie Calcit oder Schwerspat, einen Einfluß auf die Seltenerdverteilung ausüben können. Bei diesen Untersuchungen sollte man auf jene Flußspatgeneration achten, die schichtig auftritt. In dieser Lagerstätte spielt die Abhängigkeit vom Nebengestein auch eine gewisse Rolle. Es ist nicht ganz gleichgültig, ob der Flußspat im reinen Wettersteinkalk oder in den grünen Mergel- einlagerungen vorkommt, die an sich wieder reicher an Seltenen Erden sind.

Der geochemische Beweis, daß es sich tatsächlich um einen sedimentären Flußspat handelt, ist bisher noch nicht geführt worden. Das Ergebnis deckt sich mit den Befunden, die von mir über den Strontiumhaushalt der Gangartminerale in Bleiberg vorgetragen worden sind.