KERN (1927) beschreibt Ablagerungen von Kalk-, Ankerit- und Sideritbreccien im Zuge der Triastransgression und bezeichnet sie als "Basisbreccie", die manchmal auch Quarzstückchen enthällt und aufgrund ihrer scharfkantigen Komponenten nicht weit transportiert wurde. Zur Genese der Breccie merkt KERN an, daß es sich keinesfalls um endogenen tektonischen Mylonit oder um eine Reibungsbreccie handeln könne, weil eine scharfe Trennung vom Untergrund zu beobachten sei. Weiters bemerkt er die große und gleichmäßige Flächenausdehnung der Breccie weit über den Steirischen Erzberg hinaus, wobei deren Mächtigkeit in alten Talrinnen zunimmt. Die vererzte Breccie ist nach KERN großteils primäre Erzbreccie, jedoch läßt er zeitgleich mit einer Vererzung des liegenden Porphyroides durch absteigende Lösungen auch eine metasomatische Sideritisierung und Ankeritisierung von den Teilen der Kalkbreccie zu, die über hochwertigem Erz lagern. Nebeneinander vorkommende Siderit-, Ankerit- und Kalkbreccien in unverändertem Werfener Schiefer sprechen seiner Meinung nach gegen eine teilweise Vererzung im Sinne von REDLICH (siehe unten). Zur Ableitung des Alters der Vererzung des Steirischen Erzberges führt KERN vortriadische Sprungverwürfe an, die "fertig ausgebildete" Siderit-, Ankerit- und Kalkpakete verwerfen, die aber die Werfener Schiefer, die seiner Meinung nach als Permeabilitätsgrenze für erzbringende Lösungen anzusehen sind, unbeeinflußt lassen. Daraus schließt er auf eine vortriadische Vererzung. Weiters sei die Vererzung nach der Sedimentation der (vorwiegend devonen) Kalke erfolgt, weil durch wachsende Sideritkristalle primäre Graphitschiefereinlagerungen in den Kalken reliefartig aufgewölbt würden.

Nach HIESSLEITNER (1929) bildet eine untertriadische Transgression die Kalkbreccien, deren Bindemittel hauptsächlich aus Werfener Schiefern besteht. Die vererzten Breccien hätten stets ein graugrünes toniges Bindemittel; es gäbe keinen Beweis für echte Erzbreccien.

Im Gegensatz zu KERN treten REDLICH & PRECLIK (1930) für eine metasomatische Entstehung des steirischen Erzberges durch zirkulierende Fe-Lösungen ein. Diese Lösungen würden einerseits Spalten füllen und andererseits metasomatische Stoffumsetzungen bewirken. Gleichzeitig würden die "Grundbreccien der Werfener Schichten" metasomatisch vererzt. Die Autoren beschreiben verschiedene Stadien der Metasomatose: Kalk mit Ankerit-Rinde, neugebildeter Ankerit mit Siderit-Rinde sowie reine Ankerit- und Sideritkomponenten. Nach petrographischen Untersuchungen sei die Einstreuung älterer Sideritgerölle in ein Zement von Werfener Schiefer unmöglich, woraus eine spätere Vererzung ursprünglich kalkiger Gerölle geschlossen wird. REDLICH & PRECLIK stellen fest, daß die Matrix der Sideritbreccien mit Ankerit imprägniert ist, und daß auch Porphyroblasten von Akerit und Siderit auftreten. Auch Sideritkomponenten mit hellem Kern aus Ankerit und Quarz, der "in Form von Schnüren aus dem Zement in das Karbonat eindringt", wurden beobachtet. Der Ankerit im Kern wird als Entmischungserscheinung 1 90/56

SMUSEUM Ano. M. MON / 1993

gedeutet. Weiters gäbe es jüngere Ankeritgänge, die Matrix und Komponenten durchbrechen.

ANGEL (1939) nennt die Vererzung am Steirischen Erzberg jünger als die "Werfener Grundbreccie", weil diese ebenfalls teilweise vererzt ist. Er schließt auf ein alpidisches Vererzungsalter. Am ganzen Erzberg sei eine Metasomatose in Form von wolkiger Vererzung zu beobachten, die einen effektiven Raumgewinn bringt, woraus die "Drusigkeit" der Spatlager zu erklären sei. Der Autor beschreibt die Beobachtung von teilweise vererzter Kalkbreccie "auch mitten durch die Brocken".

Die Präbichlschichten können auch lagerförmig vererzt sein. So spricht BAUMGARTNER (1976) von konkordanten Sideritlagern der ehemaligen Bergbaue Knappenberg bei Hirschwang an der Rax, Altenberg und Bohnkogel nordöstlich Neuberg an der Mürz. BAUM-GARTNER nimmt für die genannten Vorkommen eine syndiagenetische Erzbildung an. Er kommt nach der Bearbeitung mehrerer Sideritvererzungen in der östlichen Grauwackenzone zu dem Schluß, daß sich diese gut in vier genetische Typen unterteilen lassen.

In seiner Arbeit über die Systematik der Ankeritgesteine des Steirischen Erzberges fand BERAN (1979a) drei chemisch und genetisch unterschiedliche Ankeritgesteinstypen. Typ I: Feinkörnig, Fe-arm, stark wechselndes Mg/Fe-Verhältnis; Typ II: Feinkörnig, Fe-reich, chemisch homogen; Typ III: Spätig, Fe-reich, überwiegend gangförmig, chemisch homogen. Aus genetischer Sicht wäre Typ I als primär sedimentär anzusprechen; Typ II sei als Reaktionsprodukt des Typs I mit primär sedimentärem Siderit oder des Siderites mit Kalk aufzufassen; die Ankeritgesteine des Typs III wären alpidisch unter Reaktion von Siderit mit Typ II entstanden. Die Typeneinteilung und die genetische Abfolge der Ankerittypen wird durch die Sr-Isotopenuntersuchungen von FRIMMEL (1988) bestätigt.

Mit der Beschreibung feinkörniger gebänderter Sideriterze im ehemaligen Bergbau Radmer-Buchegg unweit des Steirischen Erzberges durch BERAN & THALMANN (1978) gewinnt die sedimentäre Entstehungstheorie auch für den nahegelegenen Steirischen Erzberg wieder an Bedeutung. Dort sind nach BERAN (1983) die feinkörnigen inhomogen zusammengesetzten Ankeritgesteine, die in ihrer stratigraphischen Stellung den Devonkalken entsprechen, primär sedimentär gebildet. Gleichzeitig sei es zu einer sedimentären Sideritbildung gekommen; die Fe-Lösungen würden lokalen vulkanischen Aktivitäten zur Zeit der Sedimentation entstammen. Die nachfolgenden Orogenesen (variszische und alpidische) hätten zu Mobilisationen und Reaktionen der vorhandenen Karbonatphasen untereinander geführt (vgl. BERAN, 1979a). Nach einer Theorie von MOSTLER (1984) sind diese gebänderten Siderite als jungpaläozoische Karsthohlraumsedimente aufzufassen.

# Mineralogie der Werfener Basisbreccie

#### Allgemeine Beobachtungen

Das sehr feinkörnige Bindemittel (im folgenden auch Matrix genannt) der Kalk-, Siderit- und Ankeritbreccien besteht nach durch- und auflichtmikroskopischen sowie pulverröntgenographischen Untersuchungen hauptsächlich aus Quarz und Phengit (zur Chemie des Phengites siehe unten), daneben etwas Karbonat (meist Ankerit), Hämatit und Chlorit, akzessorisch Pyrit, Rutil, Turmalin, Zirkon und Apatit. Die Breccienmatrix gleicht den darüberliegenden Werfener Schiefern; der Übergang von der Breccie in den Schiefer erfolgt nicht scharf, vielmehr werden die makroskopischen Breccienkomponenten immer weniger und verschwinden schließlich ganz. Das Gewichtsverhältnis Quarz zu Phengit schwankt von etwa 1 : 2 bis 2 : 1 (vgl. Tab. 5), Hämatit kann rund 10 %<sup>1</sup>) erreichen. Die Farbe der Matrix kann dunkelrotviolett, blaßrot, blaßgrün oder dunkelgrün sein und wird im wesentlichen durch wechselnde Gehalte an Hämatit und Chlorit bestimmt. In einem Dünnschliff und auch im Handstück der Probe -III/-32), in der ein scharfer Übergang vom roten zum grünen Werfener Schiefer zu sehen ist, konnte festgestellt werden, daß dieser Farbwechsel die Schieferung diskordant schneidet. Eine ähnliche Beobachtung beschreibt ANGEL (1939).

Die bis mehrere cm großen, durchwegs ungerundeten Breccienkomponenten bestehen aus rosa oder grauen Kalken (aufgearbeitete Devonkalke nach SCHÖNLAUB, 1982) und Siderit, selten auch aus Ankerit; letzteres wurde auf Etage Palmer beobachtet. "Reiner" (also praktisch Fe-freier) Dolomit war in keinem der über 70 Röntgendiffraktogramme, die im Zuge der Untersuchungen über die Basisbreccie sowohl von den Komponenten als auch von der Matrix angefertigt und ausgewertet wurden, zu sehen. Die Fe-Gehalte der Ankerite bewegen sich zwischen rund 10 und 75 Mol% Ca(Fe, Mn)-(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Komponente (siehe unten).

Im Geländeaufschluß sind häufig Übergänge von Kalk- zu Sideritbreccien zu beobachten; dabei finden sich die Sideritbreccien immer in den liegenderen (= lagerstättennäheren) Partien, während die Kalkbreccien in den Hangendabschnitten verbleiben. Auffallend sind auch die Übergänge im Bindemittel der Breccien. Von den lagerstättenferneren Teilen hin zu den im Kontakt zum Siderit- oder Ankeriterz liegenden Teilen ist eine "Ausbleichung"<sup>3</sup>) der Breccienmatrix zu bemerken. Der Farbeindruck ändert sich dabei von rotviolett nach grün und wird durch eine Zunahme an Chlorit bei gleichzeitiger Abnahme von Hämatit hervorgerufen. Diese "Ausbleichung" beginnt bereits in den

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Die Angabe "%" ohne zusätzliche Bezeichnung bezieht sich in dieser Arbeit immer auf Gewichts% (= Masse%).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Nähere Probenbezeichnung im Anhang.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) Eingebürgerte Bezeichnung für die Vergrünung der Werfener Schiefer.

Kalkbreccien, die sodann in Sideritbreccien übergehen und scheint damit den Weg der Fe-hältigen Fluida ausgehend von kompakten Siderit- und Ankeriterzen in die Kalkbreccie nachzuzeichnen. In der Folge besitzt die überwiegende Mehrzahl der Sideritbreccien eine "gebleichte" (grüne) Matrix. Das Bindemittel der Kalkbreccien liegt dagegen entweder "gebleicht" (grün) oder "ungebleicht" (rotviolett) vor. Die gebleichte Matrix der Kalkbreccie enthält bereits feinkörnigen, zum Teil idiomorphen Ankerit (vgl. REDLICH & PRECLIK, 1930).

Es gibt auch Breccienkomponenten, die in einem Stück gleichzeitig Kalk und Siderit mit makroskopisch und mikroskopisch deutlich erkennbarer Grenzlinie enthalten (vgl. ANGEL, 1939). Andere Kombinationen, die MEIXNER (1960) vom Hüttenberger Erzberg beschrieben hat, konnten in der Karbonatbreccie des Steirischen Erzberges bisher nicht gefunden werden.

Bei jüngsten Sprengarbeiten wurde ein Breccientyp aufgeschlossen, der weiße grobspätige Ankeritkomponenten mit Sideritkernen enthält (mündl. Mitt. Prof. BERAN).

Die Sideritkomponenten weisen häufig helle Zentren bestehend aus Fe-reichem Ankerit (vgl. Tab. 2), Calcit und Quarz in wechselnden Mengen auf. In Richtung zu diesen Zentren hin wird der Siderit grobkörniger und bildet idiomorphe Rhomboeder, was auf einen ursprünglich vorhandenen Hohlraum mit ungehindertem Kristallwachstum deuten kann, der nachträglich mit oben genannter Mineralassoziation gefüllt wurde. Das ist eine interessante Parallele zu metasomatischen Spatmagnesiten, wo ANGEL & TROJER (1953) ähnliche Beobachtungen gemacht haben. Die Anschliffbilder ähneln denen der oben genannten Šideritkomponenten mit hellen Zentren in eindrucksvoller Weise. Die Hohlraumbildung kann durch einen Volumsverlust bei einer metasomatischen Sideritbildung aus Calcit erklärt werden. Ein Ersatz von Ca durch das wesentlich kleinere Fe läßt das Molvolumen um rund 18 Vol% schrumpfen; da aber der Gesteinsverband der Breccie durch die noch unvererzten Kalkkomponenten aufrecht erhalten wird, müssen sich bei der Ca-Abfuhr zum Volumsausgleich Hohlräume ausbilden, in die der Siderit ungehindert kristallisieren kann.

Die hellgrau bis rosa gefärbten feinkörnigen Kalkkomponenten aus aufgearbeiteten "bunten" Devonkalken (SCHÖNLAUB, 1982) wurden an zwei exemplarischen Proben auf ihre Lösungsrückstände untersucht, die mengenmäßig bei 1,6 bzw. 2,9 % lagen. Den Hauptbestandteil des in HCl 1 : 4 unlöslichen Rückstandes einer hellgrauen Kalkkomponente der Probe 11 bildete neben farblosen Phengitschüppchen poröser, undurchsichtig-weißer, idiomorpher Quarz (zum Teil einige Millimeter große sternförmige Aggregate). Die poröse Ausbildung der Quarze wurde auch in Anschliffen oft beobachtet und scheint für die Kalkkomponenten typisch zu sein. Pyrit kommt in zwei Erhaltungszuständen jeweils als Pentagondodekaeder vor: einerseits deutlich korrodiert und limonitisiert im Kalk "schwimmend", andererseits auf Quarz aufgewachsen hochglän-

5

zend frisch. Die Kristalle erreichen einige Zehntel Millimeter Größe. Die größeren Kristalle werden häufig von glänzend-graugrünem Chlorit überwachsen.

Ein rosa Sauberger Kalk lieferte im Löserückstand aus HCl 1:4 ebenfalls Phengit und idiomorphen Quarz als Hauptbestandteile. In dieser Probe ist jedoch weniger Chlorit und kein Pyrit vorhanden. Zusätzlich tritt etwas blättriger Hämatit auf, der für die Rosafärbung des Kalkes verantwortlich ist.

Häufig sind innerhalb der Breccie Gänge anzutreffen, die zum Großteil aus sehr Fe-reichem Ankerit (Typ III im Sinne von BERAN, 1979a), daneben Calcit (dessen Fe-Gehalt gegenüber den unvererzten Kalkkomponenten erhöht ist) und Quarz bestehen. Die Mächtigkeit der Gänge reicht von einigen Zehntel Millimeter bis mehrere Zentimeter. Sie treten in allen Breccientypen auf und durchschlagen sowohl die Komponenten als auch die Matrix der Breccien. Manche Gänge lassen sich auch durch die verschiedenen Breccienteile oder vom Kompakterz ausgehend in die Breccie verfolgen. Der Quarz liegt innerhalb dieser Gänge in zwei Generationen vor: einer älteren, die durch Anzeichen tektonischer Beanspruchung gekennzeichnet ist und die in ihrem Erscheinungsbild dem feinerkörnigen Quarz in der Matrix der Breccie entspricht, und einer jüngeren, die sich durch idiomorphe, scharfkantige Kristalle auszeichnet. Die jüngere Quarzgeneration findet man auch im Zentrum von Sideritkomponenten, während die ältere nur in der Matrix und seltener in Gängen anzutreffen ist. In Dünnschliffen erkennt man aufgrund von Verdrängungsreaktionen, daß dieser Fe-reiche Ankerit (Typ III, BERAN, 1979a) in der Basisbreccie das jüngste Glied innerhalb der Kristallisationsabfolge der Karbonate darstellt. Zu diesem Schluß gelangt auch BERAN (1979a).

Die Ankeritgänge durchschlagen vorhandene Gesteinsstrukturen entweder diskordant oder sie gehen einer bereits vorhandenen Schieferungsfläche nach. Die Schieferung des Bindemittels der Sideritbreccie ist demnach älter als die Ankeritgeneration III nach BERAN (1979a). Geht man davon aus, daß die Schieferung der Werfener Schichten und damit des Breccienbindemittels während der alpidischen Metamorphose entstanden ist, dann kann die jüngste Ankeritgeneration des Steirischen Erzberges jedenfalls nicht älter als die alpidische Metamorphose sein.

Der Quarz in den oben beschriebenen hellen Zentren vieler Siderit-Breccienkomponenten ist hypidiomorph bis idiomorph ausgebildet. Um zu klären, ob diese Quarz-Substanz primär vorhanden war oder ob sie als jüngste hohlraumfüllende Bildung anzusehen ist, wurden selektive Lösungsversuche an Handstücken von Sideritbreccien, in denen die Sideritkomponenten helle Zentren mit Quarz aufwiesen, durchgeführt.

Dabei zeigte sich, daß nach dem Weglösen des Karbonatanteiles mit HCl 1 1 feinste Quarzlamellen in den Lösungshohlräumen stehen blieben, die vom Bindemittel der Breccien ausgehen und in die Sideritkomponenten eindringen, wo die Quarzsubstanz Platz zum teilweise idiomorphen Auskristallisieren fand. Diese Quarzlamellen werden als Zufuhrkanäle für den Quarz im Inneren der Sideritkomponenten gedeutet (vgl. REDLICH & PRECLIK, 1930). Einschlußuntersuchungen (siehe unten) an solchen zentralen Quarzen ergaben Bildungstemperaturen von rund 120°C. Der Quarz im Zentrum von Sideritkomponenten der Sideritbreccien ist folglich als jüngere tiefthermale Bildung aufzufassen, die bestehende Hohlräume in den grobspätigen Fe-reichen Ankeriten im Siderit aufgefüllt oder letzteren teilweise verdrängt hat.

Der Quarz zeigt die beschriebenen lamellenartigen Fortsätze und rhomboederförmige Abdrücke, die wohl von umliegenden idiomorphen Karbonaten stammen, die das Kristallwachstum behinderten. Weiters können am Quarz randlich Chlorit- und Pyritkriställchen aufgewachsen sein.

An einer weiteren Probe einer Sideritbreccie mit hellgrüner Matrix von der Etage Dreikönig wurde mit kalter HCl 1 1 selektiv der Ankerit weggelöst. Der Siderit ist gegen diese Säuremischung praktisch inert. Dabei kam ein von Sideritrhomboedern ausgekleideter Hohlraum zum Vorschein.

# Einschlußuntersuchungen

An zweiphasigen Fluid-Einschlüssen (gasförmig, flüssig) in Quarz aus dem Zentrum einer Sideritkomponente wurden aus insgesamt 42 Einzelmessungen an drei verschiedenen Stellen eines Dickschliffes der Probe 10 Homogenisationstemperaturen ermittelt. Das daraus hervorgegangene Histogramm zeigt ein Häufigkeitsmaximum in der Klasse 115–119°C.

Der Füllungsgrad der Einschlüsse lag bei 90–95 Vol%. Bei diesem hohen Füllungsgrad entspricht die Homogenisationstemperatur etwa der Bildungstemperatur des Quarzes, die also mit rund 120°C angegeben werden kann. Die Gefriertemperaturen wurden zu –38 bis –35°C gemessen; das deutet darauf hin, daß in den Einschlüssen andere als nur NaCl-hältige Lösungen enthalten sind. Im System NaCl–H<sub>2</sub>O können bei geringen Drucken höchstens etwas unter –21°C bei rund 23 % NaCl in der Lösung erreicht werden (ROEDDER, 1962). Wesentlich tiefere Gefriertemperaturen bis –55°C können im System CaCl<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O auftreten (HOLLEMANN, 1976); die gemessenen Werte könnten also auf die Anwesenheit von Ca in den Einschlußlösungen deuten, was wiederum als Indiz für die Mobilisation von Ca in der Folge eines metasomatischen Stoffaustausches gewertet werden kann.

Die Gasphase innerhalb der Einschlüsse besteht aus CO<sub>2</sub>, wie aus infrarotspektroskopischen Untersuchungen hervorgeht. Weiters kann man aus der Kenntnis der Bildungstemperaturen des Quarzes in den Sideritkomponenten und der Bildungstemperatur des Siderites (siehe Isotopenanalyse) aus dem Zustandsdiagramm des Wassers unter Zuhilfenahme der Isochoren maximale Bildungsdrucke grob abschätzen, die in diesem Fall (Isochore bei 120°C, Siderit-Bildungstemperatur rund 200°C) bei etwa 2 kbar liegen.

# Der Chemismus des Hellglimmers

Die Hellglimmer des Bindemittels der Karbonatbreccien sind mittels Röntgendiffraktometrie nicht eindeutig Muskovit oder Phengit zuzuordnen. Das Röntgendiffraktogramm eines Streupräparates des hier untersuchten Hellglimmers zeigte, daß die Gitterkonstante nicht einheitlich ist, woraus sich ein verbreiterter und schlecht meßbarer 060-Reflex ergibt. Zur genaueren Untersuchung diente ein Hellglimmer-Sammelkristallisat rund um die Kalkkomponente einer Kalkbreccie mit roter Matrix (Probe 6). Es wurde durch Abschaben von den Kalkkomponenten mechanisch angereichert. Kleine Verunreinigungen durch Calcit waren dabei nicht zu vermeiden, hatten aber auf das Ergebnis der Analyse keine signifikante Auswirkung. Das Resultat der Elektron-Mikrosondenanalyse (Standard: basaltische Hornblende, Diopsid und Ägirin) zeigt Tab. 1.

Die daraus abgeleitete Formel lautet:

 $(K_{0.87}Na_{0.05}Ca_{0.04}) (Al_{1.89}Fe_{0.11}Mg_{0.05}) (OH)_2[Al_{0.81}Si_{3.19}O_{10}]$ 

mittl. Gew%	Atome pro Formeleinheit
$\begin{array}{rrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrr$	3,19 Si 2,70 Al 0,87 K 0,05 Na 0,04 Ca 0,11 Fe 0,05 Mg 2,00 H

Tab. 1: Mittlere Zusammensetzung und Elementproportionen des Phengites aus einer Kalkbreccie mit dunkelroter Matrix von der Etage Dreikönig/Nord (Mittelwerte aus 6 Einzelanalysen); die chemische Formelberechnung erfolgte auf der Basis von 7 Kationen (außer H<sup>+</sup>), die Einzelmessungen wurden auf Summe = 95,5 % normiert (angenommener H<sub>2</sub>O-Gehalt: 4,5 %).

Es liegt also aufgrund des gegenüber Muskovit erhöhten Si-Gehaltes und des gleichzeitigen Einbaues von Fe und Mg nach der von ERNST (1963) und anderen Autoren (siehe GUIDOTTI, 1984) vorgeschlagenen Nomenklatur ein deutlich phengitischer Hellglimmer vor.

Dem Chemismus entspricht nach CIPRIANI et al. (1968) ein  $b_0$  von 9.04Å; dieser Wert paßt nach SASSI & SCOLARI (1974) gut zu phengitischen Hellglimmern aus niedrigmetamorphen Tonschiefern der Ostalpen.

# Schwermineraluntersuchungen

Der Gehalt an Schwermineralen wurde an zwei exemplarischen Proben von Werfener Schiefern untersucht. Er lag in der Probe –III/–3 bei 0,4 % und beinhaltete hauptsächlich Ankerit, dann Turmalin, wenig Hämatit und vereinzelt Zirkon. Ein anderer Teil dieser Probe wurde mit 1-N HCl in der Hitze behandelt und danach getrennt; hier fehlte natürlich der Ankerit in der Schwermineralphase, die jetzt nur mehr 0,05 % ausmachte, Turmalin herrschte vor. (Zur angewandten Trenntechnik siehe SPINDLER, 1991).

Der Schwermineralanteil der Probe 8 lag nach Behandlung mit 0,5N-HCl bei 0,3 % und besteht überwiegend aus Hämatit; Turmalin mit ähnlichen optischen Eigenschaften wie in Probe –III/–3 ist hier wesentlich seltener, idiomorpher kantengerundeter Zirkon ist etwas häufiger als in der oben beschriebenen Probe.

Der Turmalin bildet idiomorphe, stark pleochroitische (fast farblos bis graugrün), langprismatische Säulchen von rund 30  $\mu$ m Länge, einzelne Kriställchen erreichten 150 × 55  $\mu$ m. Das Röntgendiffraktogramm entspricht einem Fe-haltigen Dravit, dessen Zusammensetzung näher dem Fe-Endglied liegt. Die Auswertung mit CdF<sub>2</sub> als internem Standard führte zu a<sub>0</sub> = 15.96 Å, c<sub>0</sub> = 7.22 Å (ASTM Karten 19–1372 und 14–76, vgl. FRONDEL et al., 1966).

Rutil wurde in den Schwermineralfraktionen nicht gefunden (vgl. Abschnitt "Geochemische Untersuchungen").

# Fe-Gehalt der Ankerite

Die Ca(Fe,Mn)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Gehalte der Ankerite wurden nach der Methode von ROSENBERG (1967) pulverdiffraktometrisch bestimmt.

Sie sind als Näherungswerte aufzufassen; die Meßfehler betragen nach Literaturangaben im Idealfall etwa +/-5 Mol%, dazu addieren sich nach eigener Erfahrung noch mit positivem Vorzeichen die systematischen Fehler bedingt durch die relativ hohen Mn-Gehalte, die rund ½ des Fe-Gehaltes in den Ankeriten betragen. Das Mn verhält sich ähnlich wie das Fe und wird nach dieser Methode mitgemessen. Zur Überprüfung der Methode wurde der in Tab. 3 angeführte Kluftankerit von Etage Dreikönig mittels Mikrosonde gegen Karbonatstandards analysiert (Tab. 2).

x	s	
27,0 %	0,15	
21,3 %	0,29	
7,8 %	0,36	
1,9 %	0,13	
42,0 %		
	x 27,0 % 21,3 % 7,8 % 1,9 % 42,0 %	x s 27,0% 0,15 21,3% 0,29 7,8% 0,36 1,9% 0,13 42,0%

Tab. 2: Mittlere chemische Zusammensetzung eines Kluftankerites vom Steirischen Erzberg (Etage Dreikönig); der CO<sub>2</sub>-Gehalt ergibt sich aus der Differenz auf 100 %. Mikrosondenmessung, n = 10.

Nach diesem Ergebnis ist die Summenformel:

Ca<sub>1.01</sub>(Fe<sub>0.62</sub>Mg<sub>0.40</sub>Mn<sub>0.05</sub>)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Der Fe-Gehalt entspricht also 67 Mol% Ca(Fe,Mn)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (nach der ROSENBERG-Methode gefunden: 72 Mol%). Der Meßfehler liegt innerhalb der von ROSENBERG (1967) angegebenen Toleranzgrenze.

Die Komponenten der Ankeritbreccie von Etage Palmer (Tab. 3) sind eisenreich (bis rund 60 Mol% Ca(Fe,Mn)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Anteil), aber ärmer an Fe als die jüngeren schneeweißen grobspätigen Ankerite, die entweder als diskordante Gänge oder als Füllungen im Zentrum von Sideritkomponenten auftreten und mit ihren rund 70 Mol% Ca(Fe,Mn)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> zu den eisenreichsten Ankeriten zählen, die bisher in der Literatur bekannt sind (siehe Tab. 3, vgl. BERAN, 1975 und 1979a).

#### Anormal anisotrope Pyrite

Pyrit kommt in der Matrix der Karbonatbreccien als idiomorphe Pentagondodekaeder oder in Form von Zwillingen nach dem "Eisernen Kreuz" vor, die bis 2 mm Durchmesser erreichen. Eine Ausnahme bilden bis etwa 20  $\mu$ m große rundliche Pyrite, die in Kupferkies eingelagert sind. An diesen ist keine Kristallform zu erkennen; sie stellen offenbar eine zweite Pyritgeneration dar. Sehr häufig sind die Pyrite optisch anisotrop. Besonders eindrucksvoll sind die Anisotropieeffekte der Zwillinge. Die Anisotropie ist nämlich so deutlich, daß die Zwillingsbildung auch unter exakt gekreuzten Polarisatoren eindeutig erkennbar ist. Dieses Phänomen wurde bisher in der Literatur anscheinend nur von van der VEEN (1925) beschrieben. Mikrosondenanalysen von einem solchen Zwilling anisotroper Pyritkristalle erbrachten keine Klärung der Ursache des Phänomens, da die für die Anisotropie wahrscheinlich verantwortlichen Gehalte an As und Sb weit unter der Nachweisgrenze liegen.

# Mikrosondenanalysen an Calcit-Siderit-Übergängen

Senkrecht zum Übergang von Kalk in Siderit innerhalb einer Komponente der Probe 20 wurden mittels Mikrosonde mehrere auf einer Geraden liegende Punktmessungen durchgeführt. Zunächst wurden 13 Meßpunkte auf eine Strecke von 6,3 mm gelegt (Abb. 1).

Die Gehalte an CaO betragen im Kalk rund 54 % bei 0,4 % MgO, 0,3 % FeO und 0,1 % MnO. Zur Sideritzusammensetzung vgl. Sid. 20 in Tab. 6. Der 7. Meßpunkt, unmittelbar an der Grenze Calcit-Siderit, entspräche einem Ankerit mit ca. 27 % FeO (81 Mol% CaFe-(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), was der eisenreichste je gefundene Ankerit wäre. Zur Klärung wurde dieses Gebiet mit kleinerem Meßfleck und kürzerer Schrittweite (25 Meßpunkte auf 0,24 mm) nachgemessen. Abb. 2 bringt das Ergebnis.

Zu beachten ist die strenge Gegenläufigkeit der Ca- und Fe-Gehalte  $(r_{FeO-CaO} = -0,999)$ . Die MgO und MnO-Werte korrelieren sehr gut positiv mit FeO  $(r_{MgO-FeO} = 0,988, r_{MnO-FeO} = 0,994, n = 25)$  und negativ mit CaO  $(r_{MgO-CaO} = -0,987, r_{MnO-CaO} = -0,994)$ . Das spricht für das Vorhandensein von nur 2 Mineralphasen, nämlich Calcit und Siderit (wobei Mg und Mn in den Siderit gehen) und gegen die





Abb. 1: Mikrosondenanalyse an einer Calcit-Siderit-Grenze innerhalb einer Komponente der Probe 20 (teilweise sideritisierte Kalkbreccie). Die Länge der Meßstrecke (Punkt 1 bis Punkt 13) beträgt 6,3 mm. Nähere Erläuterungen im Text.

Anwesenheit eines Ankerites. Auch röntgendiffraktometrische Untersuchungen erbrachten keinen Hinweis auf Ankerit.

Es besteht also kein Grund zu der Annahme, daß es im Zuge einer sideritbildenden Metasomatose innerhalb der Komponenten der Basisbreccie des Steirischen Erzberges zur Bildung von Ankerit-Reaktionssäumen kommt. Vielmehr scheint der ursprüngliche Calcit direkt in Siderit überzugehen, was auch JOHANNES (1968) im Laborexperiment gezeigt hat. Diese Beobachtungen stehen im Gegensatz zu den von BERAN (1979a) an den kompakten Ankeritgesteinen des Steirischen Erzberges festgestellten Verhältnissen, wo "Übergangsankerite" zwischen Siderit und Calcit zu beobachten sind (Ankerite des Typs II). Das kann als Indiz für eine unterschiedlichen Genese der Vererzung der Breccie und der Ankeritgesteine gedeutet werden (vgl. BERAN, 1979a).

# Geochemische Untersuchungen

# Chemische Untersuchung des Breccienbindemittels

Zur chemischen Charakterisierung des Bindemittels der Breccien schienen besonders die karbonatfreien Lösungsrückstände geeignet.





Abb. 2: Mikrosondenanalyse an einer Calcit-Siderit-Grenze innerhalb einer Komponente der Probe 20. Die Länge der Meßstrecke (Punkt 1 bis Punkt 25) beträgt 0,24 mm. Nähere Erläuterungen im Text.

Dazu wurden von verschiedenen Typen gemahlene Ausgangsproben nach einstündiger Behandlung mit HCl 1 : 10 auf dem Wasserbad einer Röntgenfluoreszenzanalyse unterworfen. Die Ergebnisse zeigt Tab. 4.

Ergänzend ist anzumerken, daß NiO und  $Cr_2O_3$  immer zu <0,01 % erhalten wurden. Dasselbe gilt für Mn mit Ausnahme der Probe –III/9a\*, die 0,28 % Mn enthält. Hier sind jedoch auch die CaO und die Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalte sowie der Glühverlust gegenüber den anderen Proben erhöht, sodaß wahrscheinlich die Fe-hältigen Karbonate, die hier auch als Einschlüsse im Quarz vorkommen, nicht vollständig gelöst wurden.

Ti korreliert mit keinem der anderen gemessenen Elemente. Das deutet auf eine eigene  $TiO_2$ -Phase hin, was mit dem mikroskopischen Befund übereinstimmt. Die Titangehalte der Proben sind durchaus mit denen von Tonschiefern vergleichbar, die alle im Mittel bei rund 1 %  $TiO_2$ liegen (WEDEPOHL, 1978).

Die roten und grünen Werfener Schiefer, die in der Probe –III/-3 unmittelbar mit scharfem Übergang aneinandergrenzen, unterscheiden sich im Hauptchemismus nur durch gegenläufige Fe- und Si-Gehalte. Auch das stimmt mit dem mikroskopischen Befund überein: die roten Werfener Schiefer zeigen deutlich höhere Gehalte an Hämatit.

Probe	Bemerkungen	Mol%	Probe	Bemerkungen	Mol%
4	in der Matrix	71	20d	Matrix bei Siderit	75
4	zentral im Siderit	68	30	Gangankerit	59
4a	zentral im Siderit	72	-III/D1a	in der Matrix	72
5	in der Matrix	70	-III/D1d	Gangankerit	77
(7)	Komponente in WS	62	-III/D1e	zentral im Siderit	71
9	Gangankerit	73	Palmer-1	Komponente	60
10	zentral im Siderit	76	Palmer-2	Gangankerit	32
11	zentral im Siderit	74	Palmer-2	Komponente	10
20a	Matrix bei Kalk	67	KlAnk.	Kristall aus einer	
20b	Matrix bei Kalk	60	Dreikönig	Kluft	72

Tab. 3: Ca(Fe,Mn)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Gehalte verschiedener Ankerit-Typen vom Steirischen Erzberg in Mol% (Methode nach ROSENBERG, 1967). Probenbezeichnungen im Anhang.

Probe	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	Summe	GV
5*	1,42	0,96	0,10	4,91	16,5	75,9	0,03	0,23	0,32	100,3	2,6
11 (bei Kalk)*	3,56	1,09	0,14	4,25	15,9	74,1	0,04	0,19	0,52	99,8	3,0
11 (bei Sid.)*	1,49	1,19	0,09	4,51	15,7	77,0	0,03	0,20	0,20	100,5	2,6
$(-III/-3 \text{ roter WS})^*$	4,57	1,05	0,09	7,03	23,7	61,8	0,03	0,36	0,37	99,0	3,2
(-III/-3 grüner WS)*	1,87	1,11	0,08	7,15	24,0	65,0	0,02	0,38	0,35	100,0	3,2
–III/9a*	9,83	0,97	0,23	4,82	16,7	65,3	0,04	0,18	0,92	99,4	6,5
−III/9b*	2,50	1,21	0,09	5,78	20,0	69,1	0,07	0,19	0,40	99,3	3,5
−III/D1*	4,54	1,13	0,08	5,56	17,9	70,8	0,03	0,21	0,35	100,6	2,5
-IVA/2*	5,47	1,27	0,08	3,08	11,9	77,4	0,05	0,05	0,59	99,9	2,9

Tab. 4: Röntgenfluoreszenzanalyse von geglühten Lösungsrückständen verschiedener Karbonatbreccien. Angaben in Gew%. Der Glühverlust bezieht sich auf 900°C. Alles Fe wurde als Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> berechnet. Probenverzeichnis im Anhang.

13

Probe	Phengit	Quarz	Phengit + Quarz
5*	48	52	100
11 (bei Kalk)*	46	51	97
11 (bei Sid.)*	46	54	100
-III/-3 (rote WS)*	69	28	97
−III/−3 (grüne WŚ)*	70	31	101
-III/9a*	49	41	90
—III/9Ь*	58	40	98
-III/D1*	52	45	97
-IVA/2*	35	60	95

Unter Vernachlässigung des untergeordneten Chloritgehaltes lassen sich unter Verwendung der mittleren Phengit-Formel aus Tab. 1 die Gehalte an Phengit und Quarz berechnen (Tab. 5).

Tab. 5: Aus der chemischen Analyse berechnete Hauptmineralphasen in der Matrix der Karbonatbreccie (in %). Probenverzeichnis im Anhang.

Die Ergebnisse sind wegen der durchschnittlichen Korngröße von nur 0,03 mm verläßlicher als eine mikroskopische Auszählung. Der Vergleich mit Tab. 4 zeigt, daß die Ergänzung auf 100 % im ganzen gut mit dem  $Fe_2O_3$  (und damit mit dem Hämatit- und Chloritgehalt) positiv korreliert. Die Differenzen entsprechen im wesentlichen dem Gehalt an diesen Mineralphasen; alle anderen sind als Akzessorien aufzufassen.

Der Titangehalt der Breccienmatrix (Tab. 4) ist zumindest zum Großteil in Rutilkriställchen lokalisiert, die regellos in den Anschliffen verteilt sind und hellorange bis dunkelrotbraune Innenreflexe besitzen. An einem größeren Kriställchen ( $30 \times 50 \,\mu$ m) in der Matrix einer Sideritbreccie (Probe 20) konnte der Reflexionswert R<sub>e</sub> bei 589 nm zu 23 % bestimmt werden, was gut mit den Literaturdaten für Rutil übereinstimmt (R<sub>e</sub> = 23,6 %, R<sub>o</sub> = 20,0 %; RAMDOHR, 1975). Dieser Kristall lieferte in der Mikrosonde praktisch nur TiO<sub>2</sub> neben rund 1,2 % SiO<sub>2</sub> (vermutlich als Quarzverunreinigung)und 0,8 % FeO. Die geringe Korngröße ist neben einer innigen Verwachsung mit Quarz wohl auch der Grund, warum in der Schwerefraktion ähnlicher Proben kein Rutil gefunden werden konnte.

#### Spurenelementanalysen

An insgesamt 33 Proben (28 Siderite, 3 Ankerite, ein Kalk und eine Probe von Werfener Schiefer) wurde neben den Hauptelementen Fe, Mn, Mg und Ca eine Reihe von Spurenelementen bestimmt (Tab. 6).

Bei den Sideriten der Breccien wurde großer Wert auf die Anaylse möglichst monomineralischer Konzentrate gelegt. Durch eine Magnetscheidung (vgl. SPINDLER, 1991) wurden Quarz, Phengit, Chlorit, Hämatit und Pyrit zum größten Teil abgetrennt; der Anteil an Calcit und Ankerit wurde stark reduziert. In angeschliffenen Streupräparaten

11000	ге%	Mg%	Mn%	Ca%	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	ТЪ	YЬ	Lu	As	Co	Cr	ĸ	Na	Rb	Sc	Th	Zn
Sid. 4	39,6	2,00	2,21	0,94	2,60	5,0	3	1,1	0,52	nb	0,15	0,39	0,07	0,8	3,1	9	200	249	nb	1.53	0.6	12
Sid. 4 HCl	40,9	2,30	2,54	0,55	2,30	4,3	<5	1,4	0,51	1,3	0,11	0,45	0,06	0,9	2,6	7	150	245	7	1,63	0.3	10
Sid. 11	39,4	2,38	2,00	0,85	0,24	0,6	<1	0,8	0,41	nb	0,23	0,59	0,08	0,7	3,5	4	230	220	nb	1.10	0.2	18
Sid. 11 HCl	39,8	2,45	2,13	0,56	0,15	0,2	3	0,8	0,39	1,0	0,22	0,60	0,09	0,4	3,1	4	90	185	<9	1.07	0.1	12
Sid. 20	39,3	2,33	2,19	1,46	0,51	1,2	2	1,7	0,81	nb	0,33	1,16	0,16	0,9	2,4	6	190	242	nb	1,86	0,2	21
Sid. 20 HCl	41,4	2,40	2,40	0,90	0,27	0,7	<5	1,9	0,73	1,6	0,30	1,18	0,21	1,4	2,0	4	<90	201	17	1,87	nb	25
Sid. 21	40,3	2,32	2,16	0,41	0,51	1,4	<5	0,3	0,09	nb	<0,05	0,39	0,07	0,8	2,0	12	200	168	nb	1,76	0.2	10
Sid. 21 HCl	41,0	2,35	2,27	0,32	0,19	0,4	1	0,2	0,07	0,4	0,04	0,35	0,07	0,8	1,9	9	110	162	6	1,83	<0,1	9
SidIII/2	39,4	2,04	2,55	0,79	0,53	1,3	2	1,2	0,50	nb	0,33	1.01	0,14	0.8	11.1	6	220	209	nb	1.34	0.2	<7
SidIII/2 HCl	40,0	2,05	2,51	0,56	0,33	1,1	4	1,3	0,49	0,9	0,25	1,31	0.15	1.1	11.2	5	160	198	<10	1.28	0.2	9
SidIII/4Br.	39,6	1,88	2,87	0,59	1,20	2,1	<2	0,8	0,37	nb	0.15	0.70	0.09	<0.4	2.7	7	390	146	nb	3.19	0.2	<8
SidIII/7	nb	nb	nb	nb	0,67	1,2	1	1,3	0,63	nb	0.37	1.34	0.18	1.2	15.7	5	330	228	nb	2.62	0.3	<6
SidIII/7 HCl	39,6	1,89	3,01	0,60	0,31	0,8	5	1,6	0,64	2,0	0,30	1,43	0,14	1,5	15,9	4	160	220	4	2,48	0.2	7
SidIII/9	39,9	2,10	2,37	0,97	0,63	1,3	3	1,1	0,39	nb	0,25	0,65	0,10	1.3	4,7	7	790	188	nb	1,43	0.3	17
SidIII/9 HCl	39,4	2,20	2,47	0,73	0,47	1,1	1	1,1	0,40	1,2	0,13	0,69	0,14	1,4	4,8	5	650	173	11	1.49	0.2	14
SidIII/D1	39,6	2,41	2,25	0,83	0,31	1,1	2	1,1	0,43	nb	0,31	0,91	0,07	0,6	8,3	7	400	213	nb	1.21	0,4	14
SidIII/D1 HCl	39,9	2,44	2,23	0,58	0,20	0,4	2	1,2	0,36	1,7	0,26	0,96	0,16	2,9	7,5	4	240	210	4	1.11	0.2	17
SidIVA/2	38,0	2,28	2,19	0,82	0,16	0,7	2	0,9	0,44	nb	0,26	0,97	0,12	0,7	2,8	6	130	169	nb	0.97	0.1	18
SidIVA/2 HCl	40,9	2,32	2,28	0,52	0,05	<0,3	<2	0,7	0,36	1,0	0,19	0,88	0,12	0,9	2,5	4	90	145	10	0,90	0,1	17
(Sid. Std.)	39,9	2,06	2,18	1,98	2,11	2,8	1	0,4	0,22	nb	<0,05	0,29	0,05	1.0	2,4	7	280	145	nb	0.24	0.3	12
(Sid. Std. HCl)	41,1	2,15	2,33	0,23	0,71	1,1	<2	0,2	0,06	nb	<0.05	0,33	0,05	0,5	1,9	6	260	145	nb	0.25	0.3	<17
(Sid. 1)	41,3	2,20	2,40	0,35	0,35	<0,5	<1	0,2	0,04	nb	<0,05	0,34	0,06	0,6	2,7	4	190	137	nb	0.32	0.2	16
(Sid. 1 HCl)	39,9	2,22	2,60	0,26	0,32	0,3	1	0,1	0,06	<0,6	0,10	0,27	0,06	0,6	2,7	3	120	127	3	0.36	<0.1	18
(SidIII/4komp.)	41,5	1,95	3,05	0,33	0,21	<0,5	<2	0,2	0,09	nb	<0,04	0,48	0,07	0,6	4,5	10	<50	126	nb	2,48	<0,1	<6
(SidIII/4komp.HCl)	nb	nb	nb	nb	0,08	0,4	<2	0,2	0,10	0,6	0,10	0,50	0,11	0,7	4,8	8	20	124	<10	2,79	0,1	10
(Sid. A-27)	40,5	2,05	2,74	0,39	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	пb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb
(Sid. A-27 HCl)	40,5	2,04	2,66	0,36	2,10	4,4	3	1,3	0,59	1,8	0,23	0,47	0,04	0,4	2,1	3	580	200	6	0,69	0,5	9
(Sid. A-28)	40,1	2,20	2,16	0,42	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	пb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb
(Sid. A-28 HCl)	40,2	2,22	2,14	0,42	1,00	2,6	6	1,8	0,66	2,0	0,26	0,56	0,09	Ò,5	1,7	5	0,1%	181	17	0,92	0,6	8
(Sid. RaD)	37,4	1,92	2,22	0,43	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb
(Sid. d. RaD HCl)	36,3	1,78	2,10	0,33	31,10	56,8	15	2,3	0,44	3,2	0,14	0,92	0,24	8,6	13,8	10	0,3%	160	24	1,22	1,3	7
(KlAnk. Dreikönig)	16,6	14,70	1,47	9,3	0,51	2,8	<7	3,1	1,38	2,2	0,33	1,25	0,16	1,2	2,4	2	<50	69	7	0,88	<0,1	50
ZAnk. 21	18,2	nb	nb	nb	1,22	7,5	67	7,1	1,51	6,8	1,10	1,90	0,23	1,8	0,4	2	20	350	9	0,30	0,1	14
GAnkIII/D1	16,5	14,32	1,42	7,9	1,03	3,0	21	8,6	2,23	8,3	1,01	3,33	0,42	8,3	4,4	3	590	249	<10	2,42	0,5	56
Kalk 11	0,9	nb	nb	nb	nb	2,6	2	0,9	0,33	nb	0,16	0,44	0,06	nb	4,1	4	nb	nb	nb	0,81	0,7	6
(WS[rot]-III/-3)	3,8	nb	nb	nb	39,10	79,1	50	6,6	1,25	11,0	0,65	3,44	0,33	9,5	6,4	88	4,1%	1813	240	19,20	18	55

Neue Untersuchungen zur Mineralogie und Geochemie der Basisbreccie. 5 Tab. 6: Elementkonzentrationen von Sideriten, Ankeriten, Kalk und Werfener Schiefer in ppm (wenn nicht anders angegeben). Die Mehrzahl der Daten wurde mittels INAA erhalten, Fe wurde komplexometrisch bestimmt, Ca und Mg mit AAS und Mn mit ICP, Probenverzeichnis im Anhang; Proben in Klammern stammen nicht aus

Karbonatbreccien. Sid. = Siderit

Ank. = Ankerit

WS = Werfener Schiefer

nb = nicht bestimmt

solcher Sideritkonzentrate waren nur noch vereinzelte Chlorit- oder Hämatitblättchen sowie winzige in Siderit eingewachsene Pyrite zu sehen; Phengit und Apatit wurden nicht mehr beobachtet. Nach einer ersten Messung wurden die Konzentrate 20 Minuten bei Zimmertemperatur mit HCl (p.A.) 1 1 behandelt, wobei manchmal ein kurzes Aufbrausen bemerkbar war, was auf die Zersetzung der leichtlöslichen Karbonate zurückzuführen ist; Siderit löst sich unter diesen Bedingungen nur sehr langsam. Durch die Weglösung feiner Limonithäutchen änderte sich die Farbe der Konzentrate von blaß-gelbbraun bis braun zu einem schmutzigweiß. Exemplarisch wurde von den Proben Sid. 21 HCl und Sid. Std. HCl auch der P-Gehalt gemessen; er lag in beiden Fällen unter der Nachweisgrenze von 5 ppm. Damit sind die SEE-Werte mit Sicherheit nicht durch einen etwaigen Gehalt an Seltenerdphosphaten merklich beeinflußt.

Die S-Gehalte der Siderite lagen meist zwischen 50 und 200 ppm, Cs und Sb jeweils < 0,5 ppm. Eine Ausnahme bildet die Probe Sid. RaD (bzw. Sid. Rad. HCl) mit je 0,2 % S sowie deutlich höheren Cs- und Sb-Werten. Sie stammt aus der Sideritlagerstätte Radmer/Steiermark und wurde mir freundlicherweise von Herrn Prof. BERAN überlassen. Diese Probe eines äußerst feinkörnigen, stark graphitisch pigmentierten Sideriterzes mit dünnschichtigem Aufbau zeigt nach mündlicher Mitteilung von Prof. BERAN die für die primär sedimentäre Anlage der Lagerstätte Radmer charakteristischen Merkmale und wurde aus diesem Grund für Vergleichszwecke mitgemessen. Leider erlaubte die Feinkörnigkeit bei der Magnetscheidung keine so gute Trennung wie bei den wesentlich grobkörnigeren Erzbergsideriten. Das spiegelte sich in den chemischen Analysen: der hohe Gehalt an K gegenüber relativ niedrigen Fe-Werten läßt auf Glimmerverunreinigung schließen, S deutet auf Pyrit und die Lanthanidenkonzentrationen und -verteilungsmuster kommen denen des Werfener Schiefers sehr nahe. Damit ist diese grundsätzlich interessante Probe nur bedingt zum Vergleich geeignet.

Aufgrund der Analysenergebnisse der unbehandelten und der HClbehandelten Sideriten lassen sich folgende unter Berücksichtigung der Meßgenauigkeit signifikante Vergleiche ziehen:

Die Ca-Gehalte nehmen generell ab, wobei eine positive Korrelation der prozentuellen Ca-Abnahme mit dem ursprünglichen Ca-Gehalt der Proben festzustellen ist. Das resultiert aus der Lösung der in kalter HCl 1 1 wesentlich besser löslichen Ca-reichen Karbonate Calcit und Ankerit. Ce und La, die in den Ca-reichen Karbonaten relativ zum Siderit häufiger sind, nehmen ebenfalls ab. Leicht zunehmende Tendenz zeigen Mg und Mn, was ebenfalls auf die Lösung des an den beiden Elementen sehr armen Calcites und einer damit verbundenen relativen Anreicherung von Mg und Mn im "Löserückstand", also im reinen Siderit, zurückzuführen ist. Gd und Rb ermöglichen wegen zu geringer Datenanzahl keine tendenzielle Aussage. Die übrigen Elemente bleiben im Rahmen der Meßtoleranz gleich.

#### SEE-Verteilungsmuster

Aus dem Vergleich der chondritennormierten SEE-Gehalte der untersuchten Proben (Siderite, Ankerite, Kalk und Werfener Schiefer) konnten unter Berücksichtigung der Meßtoleranzen insgesamt 4 unterschiedliche Verteilungsmuster abgeleitet werden (Abb. 3). (Die SEE-Gehalte der Proben sind in Tab. 6 zusammengestellt.)

Verteilungsmuster 1 zeigt annähernd chondritische Lanthanidengehalte; Sm und Eu sind leicht abgereichert, sodaß sich ein flacher muldenförmiger Kurvenverlauf ergibt. Diese Verteilung scheint für die kompakten Erzsiderite typisch zu sein. (Proben: Sid. Std., Sid. 1, Sid. 21, Sid.-III/4 komp.)

Verteilungsmuster 2 zeichnet sich durch eine leichte Abreicherung der leichten SEE aus, vor allem des La und Ce, wogegen die mittleren und schweren SEE deutlich angereichert sind, letztere meist etwas weniger. Der Kurvenverlauf steigt daher stark an, erreicht bei Eu ein Maximum (manchmal ist eine positive Eu-Anomalie erkennbar) und fällt wieder leicht ab. Diese Verteilung zeigen die meisten Brecciensiderite. Die Ankerite weisen ein ähnliches Verteilungsmuster auf, nur die absoluten SEE-Gehalte liegen deutlich höher als bei den Sideriten. (Proben: Sid. 11, Sid. 20, Sid. –IVA/2, Sid. –III/2, Sid. –III/7, Sid. –III/9, Sid. –III/D1, KlAnk., ZAnk., GAnk.)

Verteilungsmuster 2a: Der Kurvenverlauf der mittleren und schweren SEE ist dem Muster 2 sehr ähnlich, nur La und Ce liegen



Abb. 3: Chondritennormierte SEE-Verteilungsmuster von Sideriten (1, 2 und 2a), Ankeriten (2), Kalk (1) und Werfener Schiefer (3) des Steirischen Erzberges.

deutlich höher (Proben: Sid. 4, Sid. –III/4Br., Sid. A–27, Sid. A–28, Kalk 11).

Verteilungsmuster 3 ist durch eine extrem starke Anreicherung der leichten SEE charakterisiert, die Kurve fällt zu Beginn steil ab und wird schließlich flacher. Dieses Verteilungsmuster zeigt der Werfener Schiefer und auch der Radmer-Siderit (Sid.RaD).

# C-O-Isotopenanalyse

An 15 Sideriten und einer Kalkprobe wurden Kohlenstoff- und Sauerstoffisotopenverhältnisse bestimmt. Dazu wurden die Sideritproben durch Magnetscheidung gereinigt, mit HCl 1 1 zur Befreiung von Calcit behandelt und anschließend analysenfein gemahlen. Von diesem Konzentrat wurden etwa 100 mg in evakuierten zweischenkeligen Glasgefäßen mit absolutierter Phosphorsäure zur Reaktion gebracht. Die Kalkprobe wurde außer der Aufmahlung keiner weiteren Vorbehandlung unterzogen. Das bei der Behandlung mit Phosphorsäure freigesetzte CO<sub>2</sub> wurde unter Vakuum in ein anderes Probenröhrchen überführt und gleichzeitig in einer Kältemischung aus Trockeneis und Aceton ausgefroren. Der Inhalt dieses Probenröhrchens wurde schließlich massenspektrometrisch untersucht (Tab. 7). Die Isotopenwerte wurden nach der Vorschrift von GONFIANTINI (1970) zur Reduzierung des Meßfehlers, der sich aufgrund der <sup>17</sup>O-Gehalte des natürlichen Isotopengemisches ergibt, korrigiert.

Probe	δ <sup>13</sup> C‰	δ18Ο9	‰
	PDB	PDB	SMOW
Sid. 11 HCl	-7,22	-13,19	17,26
Sid. 20 HCl	-6,76	-13,11	17,35
Sid. –IVA/2 HCl	-6,75	-13,15	17,30
(Sid. Std. HCl)	-4,82	-12,40	18,08
(Sid. A-28 HCl)	-4,81	-12,32	18,17
Sid. 21 HCl	-4,66	-12,82	17,64
(Sid. 1 HCl)	-4,60	-12,59	17,88
Sid.—III/4 HCl	-4,59	-11,58	18,92
Sid.—III/2 HCl	-4,56	-11,44	19,07
Sid. 4 HCl	-4,55	-11,87	18,62
Sid.—III/9 HCl	-4,46	-11,80	18,70
(Sid. A-27 HCl)	-4,41	-11,21	19,30
Sid.–III/D1 HĆ1	-4,33	-11,95	18,54
Sid.—III/7 HCl	-4,23	-10,96	19,56
(Sid. RaD HCl)	-4,23	-11,15	19,37
Kalk 11	+1,38	-13,93	16,50

 $\delta^{18}O_{SMOW} = 1.03086\delta^{18}O_{PDB} + 30,86\%$  (GONFIANTINI, 1984)

Tab. 7: C-O-Isotopenverhältnisse einiger Siderite und eines Kalkes vom Steirischen Erzberg normiert auf PDB- und SMOW-Standard; geordnet nach steigenden δ<sup>13</sup>C-Werten.

In Tab. 7 erkennt man innerhalb der Siderite 2 Datengruppen: Die Mehrzahl der Siderite weist ein  $\delta^{13}$ C zwischen -4,8 und -4,2 bei  $\delta^{18}$ O-

Werten zwischen -12,8 und -10,9 (PDB). 3 Sideritproben fallen durch ihre niedrigen  $\delta^{13}$ C um -7 auf, die  $\delta^{18}$ O liegen bei -13,2 (PDB), darunter der Siderit aus Probe 11, aus der auch die Kalkprobe 11 entnommen wurde. Der Kalk zeigt als einzige Probe einen positiven  $\delta^{13}$ C-Wert von  $+1,4, \delta^{18}$ O liegt dagegen mit -13,9 (PDB) niedriger als alle gemessenen Siderite. Die Isotopenanalyse gestattet anscheinend keine eindeutige Zuordnung zu Kompakt- oder Brecciensideriten. Interessant ist die isotopische Ähnlichkeit des Radmer-Siderites mit der Mehrheit der Erzbergsiderite.

#### Genetische Interpretation

Die Fe-Abnahme innerhalb der Breccie in den Aufschlußprofilen mit der Entfernung vom Erzkörper legt die Vermutung nahe, daß hydrothermale Lösungen vom Kompakterz aus in die hangende Breccie eingedrungen sind und diese metasomatisch verändert haben. Das zeigt sich zuerst in einer "Vergrünung" (Chloritbildung, Ankeritbildung) der Breccienmatrix und anschließend in der Siderit-Neubildung. Beobachtungen am Handstück und im Dünnschliff bestätigen das in eindrucksvoller Weise. Die Dünnschliffbilder zeigen deutlich, wie es durch Zufuhr von Fe-hältigen Lösungen am Rand und in Rissen der Kalkkomponenten zur Sideritneubildung kommt.

Durch die Metasomatoselösung wurden Fe, Mn und Mg zugeführt; in den gemessenen Spurenelementen unterscheidet sich hingegen der ursprüngliche Kalk mit Ausnahme der leichten SEE nicht signifikant von den Brecciensideriten. Das Verhältnis Mg/Mn der Brecciensiderite entspricht dem der kompakten Siderite (vgl. BERAN, 1979b) woraus geschlossen wird, daß die erzbringenden Lösungen aus einem bereits bestehenden Erzkörper stammen. Das hydrothermal-metasomatische Vererzungsereignis verlief in zwei unmittelbar aufeinanderfolgenden oder gleichzeitigen Ereignissen: Der erste Schub zeigt sich in der vollständigen oder teilweisen Sideritisierung der Kalkkomponenten der Breccie durch eine Fe-Mn-Mg-hältige Lösung. Dabei wird Ca freigesetzt, das mit dem in der Lösung nun relativ angereicherten Mg und restlichen Fe in einem zweiten Schub die Fe-reichen Ankerite (Typ III nach BERAN, 1979a) bildet, die als diskordante Gänge oder als zentrale Füllung innerhalb vieler Sideritkomponenten auftreten.

Kalk 11 und Sid. 11, die aus derselben Brecciekomponente in unmittelbarer Nachbarschaft entnommen wurden, haben eine sehr ähnliche SEE-Verteilung. Die mittleren und schweren Lanthaniden weisen praktisch dieselben Gehalte auf, nur La und Ce sind im Siderit abgereichert. Ähnliche Beobachtungen beschreiben BAU & MÖLLER (1991) von Calciten und Sideriten des Hüttenberger Erzberges. Diese beiden Elemente, die von den SEE am schlechtesten in das Sideritgitter passen (MORGAN & WANDLESS, 1980), wurden offensichtlich teilweise mobilisiert. Von einer Zufuhr der SEE mit der vererzenden Lösung kann nicht ausgegangen werden, da in diesem Fall mit einer Erhöhung der SEE-Gehalte zu rechnen wäre (BAU & MÖLLER, 1991); hier ist jedoch bereits der Kalk an SEE gegenüber anderen marin-sedimentären Kalken verarmt (WEDEPOHL, 1978). Der Siderit scheint vielmehr das ursprüngliche SEE-Verteilungsmuster des Kalkes mit Ausnahme der leichten SEE zu übernehmen.

Da eine Mobilisation der leichten SEE erst bei Temperaturen ab etwa 200°C unter Beteiligung einer fluiden Phase stattfindet (mündl. Mitt. Prof. KIESL), kann man auf eine hydrothermale Umwandlung des Kalkes in den Siderit (Sideritmetasomatose) schließen, die in diesem Handstück (Probe 11) auch aufgrund von mikroskopischen Untersuchungen klar zu erkennen ist. Aus diesem Grund könnte man das Verteilungsmuster 2, dem die überwiegende Zahl der Brecciensiderite gehorcht, auch als hydrothermale SEE-Verteilung bezeichnen. Auffällig ist, daß auch zwei Kompakterzsiderite (Sid. A-27 und Sid. A-28) im Gegensatz zu den übrigen eine der hydrothermalen ähnliche SEE-Verteilung besitzen. Diese ist dadurch charakterisiert, daß, im Gegensatz zur Verteilung 2, La und Ce nicht so stark abgereichert ist, woraus man auf eine etwas niedrigere Entstehungstemperatur schließen könnte.

Ein weiteres Indiz für die hydrothermal-metasomatische Entstehung der Sideritbreccien des Steirischen Erzberges ist die gute Übereinstimmung der SEE-Verteilungsmuster mit den von BAU & MÖLLER (1991) als hydrothermal-metasomatisch beschriebenen Sideriten des Hüttenberger Erzberges/Kärnten.

Mit Hilfe der in Tab. 7 angegebenen C-O-Isotopendaten und dem aus der Literatur bekannten Fraktionierungsfaktor des Systems Wasser/ Calcit (AHARON, 1988) kann unter einer Reihe von Annahmen die Bildungstemperatur des Kalkes (Probe 11) abgeschätzt werden. Aus geologischen Befunden kann als gegeben vorausgesetzt werden, daß es sich bei den Kalkkomponenten der Basisbreccie des Steirischen Erzberges um devonischen, marin-sedimentären Sauberger Kalk handelt. Unter der Annahme, daß der Kalk in einem Isotopengleichgewicht mit dem Meerwasser entstanden ist, das in seiner isotopischen und chemischen Zusammensetzung dem heutigen ähnlich ist (MUEHLENBACHS, 1986), so kommt man mit dem in dieser Arbeit gefundenen  $\delta^{18}$ O von 16,5 ‰ nach der Formel

 $\delta_{Cc} - \delta_W = 2,78 \times 10^6/T^2 - 2,89$  (FAURE, 1977 und AHARON, 1988) auf eine Entstehungstemperatur des Kalkes von rund 100°C. Diese hohe Temperatur kann bei der marinen Sedimentation natürlich nicht geherrscht haben. Folglich muß man annehmen, daß das ursprüngliche Sauerstoff-Isotopenverhältnis des Sauberger Kalkes verlorengegangen ist. Dafür kann das hydrothermale Vererzungsereignis verantwortlich sein; in Dünnschliffen von Kalkkomponenten erkennt man eine deutliche Kornvergröberung in der Nähe der vererzten Breccie. Das  $\delta^{11}$ C entspricht jedoch mit rund +1,4 ‰ (PDB) etwa den marin-sedimentären Kalken (HOEFS, 1973). Rechnet man im System Siderit-Wasser nach der Gleichung  $\delta_{Sid} - \delta_W = 2.9 \times 10^6/T^2 - 2.8$  (ZACHMANN & JUNGMANN, 1984) zu verschiedenen Gleichgewichtstemperaturen  $\delta^{18}$ O-Werte des bei der Sideritbildung beteiligten "Wassers" (besser: der fluiden Phase), wobei jeweils die Extremwerte der Sauerstoffisotopenverhältnisse des Sideritis bezogen auf SMOW aus Tab. 7 zur Anwendung kommen, dann erhält man folgende Resultate:

°C	$\delta^{_{18}}O_{H2O}$ (SMOW)
20	-13,7 bis -11,4
100	- 0,7 bis + 1,6
200	+ 7,1 bis + 9,4
300	+11,3 bis +13,3
400	+13,7 bis +16,0

Zur Interpretation der Ergebnisse dieser Modellrechnung ist es wichtig, sich die Sauerstoffisotopenverhältnisse von Wässern verschiedener Herkunft vor Augen zu führen. Durch Verdunstung aus Meerwasser entstandene meteorische Wässer sind stets an <sup>16</sup>O angereichert, ihr  $\delta^{18}$ O ist daher negativ im Verhältnis zum Meerwasser (SMOW); in der Literatur (VALLEY et al. 1986) werden Werte bis -10% für die mengenmäßig bedeutendsten meteorischen Wässer angegeben. Deutlich positive Werte treten bei hydrothermalen und magmatischen Wässern auf, wobei selten mehr als +10% erreicht werden (VALLEY et al. 1986). Die oben berechneten Sauerstoffisotopenverhältnisse der Wässer, die mit den vorliegenden Sideriten im Gleichgewicht stehen können, zeigen, daß eine marin-sedimentäre Sideritbildung aufgrund der hohen Temperatur von rund 100°C nicht wahrscheinlich ist. Eine Süßwasserbildung bei 20°C wäre zwar aufgrund der Isotopenrechnung möglich, sie ist allerdings wegen der stratigraphischen Position der Basisbreccie auszuschließen.

Am wahrscheinlichsten ist aus der obigen Modellrechnung eine Sideritbildung unter hydrothermalen Bedingungen bei Temperaturen um 200°C. CAMBEL et al. (1984) erhalten aus einer ähnlichen Modellrechnung  $\delta^{18}$ O-Werte von +7,7‰ und daraus Bildungstemperaturen von 150–200°C für die hydrothermal gebildeten Sideritgänge im Lagerstättenbezirk Rudnany/CSFR. Aus der Sauerstoff-Fraktionierungsberechnung in den Systemen Siderit-Wasser und Calcit-Wasser erhält man eine Gleichgewichtstemperatur zwischen Calcit und Siderit der Probe 11 von rund 150°C. Die eben angeführten Interpretationen gelten nur unter der Voraussetzung, daß sich das Isotopenverhältnis seit der Bildung der Siderite nicht verändert hat und daß sich während der Bildung ein Isotopengleichgewicht einstellen konnte. Die Temperaturen sind als Mindesttemperaturen aufzufassen, weil der Equilibrierungsvorgang auch noch während der Abkühlung des Systems andauern kann (FAURE, 1977). Die Ergebnisse der Isotopenberechnungen müssen als grobe Abschätzungen betrachtet werden, weil in ihnen keinerlei Informationen über die chemischen Bedingungen (pH, Eh, Konzentrationen der Lösungen, Art der Lösungen) enthalten ist; auch der herrschende Druck wird nicht berücksichtigt.

Im Literaturvergleich der Isotopendaten zeigte sich eine große Ähnlichkeit sowohl der Kohlenstoff- als auch der Sauerstoffisotopenverhältnisse der Siderite der Basisbreccie des Steirischen Erzberges (aber auch der kompakten Erzsiderite!) mit den hydrothermalen Gangsideriten des Lagerstättenbezirkes Rudnany/ČSFR (CAMBEL et al., 1984). Die Autoren finden ein mittleres  $\delta^{13}$ C von -4,2 % (PDB), was mit dem Mittel von -5,2 der in dieser Arbeit untersuchten Siderite gut übereinstimmt. Ähnliches gilt für Sauerstoff: CAMBEL et al. –11,7 ‰ (PDB), diese Arbeit -12,2. CAMBEL et al. geben als wahrscheinlichste Bildungstemperatur der Siderite 150-200°C an; die hydrothermalen Lösungen würden der Tiefe entstammen, meteorischer Einfluß sei auszuschließen. BECKER & CLAYTON (1972) finden in Sideriten der westaustralischen Banded Iron Formation wesentlich tiefere  $\delta^{13}$ C-Werte um -10 % (PDB), Sauerstoffisotopendaten werden nicht angegeben. In diagenetischen Süßwassersideriten innerhalb oberdevonischer Eisensteinformationen (Wadi Shatti-Distrikt, Libyen) fanden HANGARI et al. (1980) ein durchschnittliches Sauerstoffisotopenverhältnis von 18,6 ‰ (SMOW), das durchaus mit den Erzbergsideriten vergleichbar ist. Die  $\delta^{ij}C$  liegen jedoch mit -12 bis -30 ‰ (!) extrem tief. Eine bemerkenswerte Übereinstimmung des mittleren δ<sup>13</sup>C-Wertes von oberkarbonen Süßwassersiderit-Knollen mit den Erzbergsideriten ist bei WEBER et al. (1964) zu finden. Die Streuung der Einzelwerte ist jedoch wesentlich größer. Zum genaueren Vergleich fehlen die Sauerstoffisotopenverhältnisse. STAHL (1971) fand in 7 hydrothermalen Gangsideriten des Siegerlandes ein mittleres 818O von -12,4 ‰, was mit der vorliegenden Arbeit sehr gut übereinstimmt; die  $\delta^{13}$ C-Werte liegen allerdings mit rund -11 ‰ deutlich tiefer.

# Zusammenfassende Beobachtungen zur zeitlichen Einstufung des Metasomatoseereignisses:

Da die Werfener Schiefer betroffen sind (Ankeritbildung in der Matrix, teilweise "Ausbleichung" und Chloritneubildung), ist die Metasomatose sicher jünger als Skyth; da die Ausbleichung die Schieferung der Werfener Schichten diskordant schneidet, ist ein hydrothermales Ereignis anzunehmen, das jünger ist als diese Schieferung.

Nimmt man nun an, daß die Schieferung der Werfener Schichten ein Produkt der im Zusammenhang mit der alpidischen Orogenese stehenden Überlagerungsmetamorphose ist, so ergibt sich ein Vererzungsalter der Basisbreccie des Steirischen Erzberges, das jedenfalls nicht älter als alpidisch ist.

### Literatur

- AHARON, P. (1988): A stable isotope study of magnesites from the Rum Jungle uranium field, Australia: Implications for the origin of strata-bound massive magnesites – Chemical Geol. 69, 127–145.
- ANGEL, F. (1939): Lehrfahrt auf den Steirischen Erzberg Sonntag, 29. August 1938 – Fortschr. Miner. 23, LIV–LXXVI.
- ANGEL, F. & TROJER, F. (1953): Der Ablauf der Spatmagnesit-Metasomatose Radex-Rdsch. 7/8, 315–334.
- BAU, M. & MÖLLER, P. (1991): Rare earth element fractionation in metamorphogenic calcite, magnesite and siderite – Tschermaks Min. Petr. Mitt. (im Druck).
- BAUMGARTNER, W. (1976): Zur Genese der Erzlagerstätten der östlichen Grauwackenzone und der Kalkalpenbasis (Transgressionsserie) zwischen Hirschwang/Rax und Neuberg/Mürz – Berg- u. Hüttenm. Mh. 1976, 51–54.
- BECKER, R. H. & CLAYTON, R. N. (1972): Carbon isotopic evidence for the origin of a banded iron-formation in Western Australia – Geochim. Cosmochim. Acta 36, 557-595.
- BERAN, A. (1975): Mikrosondenuntersuchungen von Ankeriten und Sideriten des Steirischen Erzberges – Tschermaks Min. Petr. Mitt. 22, 250–265.
- BERAN, A. (1979a): Die Stellung der Ankeritgesteine im Rahmen der Genese von Sideritlagerstätten der östlichen Grauwackenzone – Tschermaks Min. Petr. Mitt. 26, 217–233.
- BERAN, A. (1979b): Die Mineralogie von Ankerit- und Sideritgesteinen der östlichen Grauwackenzone – Ein Beitrag zur Genese alpiner Sideritlagerstätten – Habilitationsschrift Universität Wien, 1979.
- BERAN, A. (1983): Gibt es in der Grauwackenzone mobilisierte sedimentäre Sideritlagerstätten? – in PETRASCHEK W. E.: Ore mobilisation in the Alps and in SE-Europe – Springer, Wien – New York, 1983.
- BERAN, A. & THALMANN, F. (1978): Der Bergbau Radmer-Buchegg ein Beitrag zur Genese alpiner Sideritlagerstätten – Tschermaks Min. Petr. Mitt. 25, 287–303.
- CAMBEL, B., ZUKOV, F. I., SAVCENKO, L. T. & SMEJKAL, V. (1984): Isotopic composition of sulfur, carbon and oxygen in minerals of the Rudnany siderite-barite polymetallic ores Geol. Zbornik, Geologica Carpathica 35/1, 21-37.
- CIPRIANI, C., SASSI, F. P. & BASSANI, C. V. (1968): La compositione delle miche chiare in rapporto con le constanti reticolari e col grado metamorphico – Rend. Soc. Ital. Miner. Petr. 24, 153–187.
- ERNST, W. G. (1963): Significance of phengitic micas from low-grade schists Am. Miner. 48, 1357–1373.
- FAURE, G. (1977): Principles of isotope geology Wiley & Sons, New York Santa Barbara – London – Sydney – Toronto, 1977.
- FRIMMEL, H. (1988): Strontium isotopic evidence for the origin of siderite, ankerite and magnesite mineralisations in the Eastern Alps – Mineral. Deposita 23, 268-275.
- FRONDEL, C., BIEDL, A. & ITO, J. (1966): New type of ferric iron tourmaline Am. Miner. 51, 1501–1505.

- GONFIANTINI, R. (1970): Mass spectrometer data treatment for  $\delta^{19}$ O and  $\delta^{13}$ C determination Interner Bericht der IAEA, Wien 1970.
- GONFIANTINI, R. (1984): Advisory meeting for geochemical and hydrological investigations Interner Bericht der IAEA, Wien 1983.
- GUIDOTTI, C. V. (1984): Micas in metamorphic rocks in BAILEY, S. W. (1984): Micas – Reviews in mineralogy Vol. 13, Miner. Soc. Amer. 1984.
- HANGARI, K. M., AHMAD, S. N. & PERRY, E. C. (1980): Carbon and oxygen isotope ratios in diagenetic siderite and magnetite from Upper Devonian ironstone, Wadi Shatti district, Libya – Econ. Geol. 75, 538-545.
- HIESSLEITNER, G. (1929): Zur Geologie der Umgebung des Steirischen Erzberges – Jb. Geol. B-A. 79, 203–240.
- HOEFS, J. (1973): Stable isotop geochemistry Springer, Berlin Heidelberg New York, 1973.
- HOLLEMANN, A. F. (1976): Lehrbuch der Anorganischen Chemie 81.-90. erweiterte Aufl. von E. WIBERG – De Gruyter, Berlin – New York, 1976.
- JOHANNES, W. (1968): Experimentelle Sideritbildung aus Calcit + FeCl<sub>2</sub>-Contr. Mineral. Petrol. 17, 155-164.
- KERN, A. (1927): Zur geologischen Neuaufnahme des Steirischen Erzberges 1925–1926 – Berg.-Hüttenm. Jb. 75, 23–29 und 49–55.
- MEIXNER, H. (1960): Stoffwanderungen bei der Eisenspatmetasomatose des Lagerstättentyps Hüttenberg – Fortschr. Miner. 38, 152–154.
- MORGAN, J. W. & WANDLESS, G. A. (1980): Rare earth element distribution in some hydrothermal minerals: evidence for crystallographic control – Geochim. Cosmochim. Acta 44, 973–980.
- MOSTLER, H. (1984): An jungpaläozoischen Karst gebundene Vererzungen mit einem Beitrag zur Genese der Siderite des Steirischen Erzberges – Geol. Paläontol. Mitt. Innsbruck 13-4, 97–111.
- MUEHLENBACHS, K. (1986): Alteration of the oceanic crust and the <sup>18</sup>O history of seawater – in RIBBE, P. H. (1986): Reviews in Mineralogy Vol. 16 – Miner. Soc. Amer. 425–444.
- RAMDOHR, P. (1975): Die Erzmineralien und ihre Verwachsungen, 4. Aufl. Akademie-Verlag, Berlin 1975.
- REDLICH, K. A. & PRECLIK, K. (1930): Zur Tektonik und Lagerstättengenesis des Steirischen Erzberges – Jb. Geol. B-A. Wien 80, 231–260.
- ROEDDER, E. (1962): Studies of fluid inclusions I: Low temperature application of a dual purpose freezing and heating stage – Econ. Geol. 57, 1054–1061.
- ROSENBERG, P. E. (1967): Subsolidus relations in the system CaCO<sub>3</sub> MgCO<sub>3</sub>-FeCO<sub>3</sub> between 350° and 550°C Am. Miner 52 (1), 787–796.
- SASSI, F. P. & SCOLARI, A. (1974): The  $b_o$ -value of the potassic white micas as a barometric indicator in low-grade metamorphism of pelitic schists Contr. Mineral. Petrol. 45, 143–152.
- SCHÖNLAUB, H. P. (1982): Die Grauwackenzone in den Eisenerzer Alpen (Österreich) Jb. Geol. B.-A. 124/2, 361–423.
- SPINDLER, P. (1991): Beiträge zur Mineralogie und Geochemie der Werfener Basisbreccie des Steirischen Erzberges im Hinblick auf die Genese der vererzten Anteile – Dissertation an der Formal- und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Wien, 1991.

- STAHL, W. (1971): Isotopenanalysen an Carbonaten und Kohlendioxidproben aus dem Einflußbereich und der weiteren Umgebung des Bramscher Intrusivs und an hydrothermalen Carbonaten aus dem Siegerland – Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf. 18, 429-438.
- VALLEY, J. W., TAYLOR, H. P. & O'NEIL, J. R. (eds) 1986: Stable isotopes in high temperature geological processes – Reviews in Mineralogy 16, Miner. Soc. Amer.
- VEEN, R. W. van der (1925): Mineragraphie and ore deposition The Hague 1925, Vol. I.
- WEBER, J. N., WILLIAMS, E. G. & KEITH, M. L. (1964): Paleoenvironmental significance of carbon isotopic composition of siderite nodules in some shales of Pennsylvanian age – J. Sed. Petrol. 34/4, 814–818.
- WEDEPOHL, K. H. (1978): Handbook of geochemistry, Vol. II/2 Springer, Berlin – Heidelberg – New York, 1978.
- ZACHMANN, D. & JUNGMANN, R. (1984): C- und O-Isotopenuntersuchungen an sideritischen Konkretionen des Rheinischen Schiefergebirges – N. Jb. Geol. Paläont. Mh. 11, 689–708.

Anschrift des Verfassers: Mag. Dr. PETER SPINDLER, Piaristengasse 25/6/22-23, A-1080 Wien.

# Danksagung

Den Herren Prof. Dr. BERAN und Prof. Dr. KIESL sei herzlich gedankt für die Betreuung der Dissertation, deren Ergebnisse dieser Arbeit zugrunde liegen. Herrn Dr. PAPESCH von der Bundesversuchsund Forschungsanstalt Arsenal möchte ich für die Durchführung der C-O-Isotopenanalysen meinen Dank aussprechen. Aufrichtigen Dank auch der Rohstoff-Kommission der österreichischen Akademie der Wissenschaften für die finanzielle Förderung. Herr Prof. Dr. MÖLLER, Berlin, hat mir freundlicherweise das Manuskript der Arbeit BAU, M. & MÖLLER, P. (1991) vor der Veröffentlichung zur Verfügung gestellt.

# Anhang: Probenverzeichnis

Die Proben sind nach Abbau-Etagen geordnet. Proben in Klammern stammen nicht aus einer Karbonatbreccie. Durch Magnetscheidung angereicherte Sideritproben sind durch vorangestelltes "Sid." gekennzeichnet. Die mit HCl behandelten Siderite sind durch den Anhang "HCl" an die entsprechenden Probennummern zu erkennen. Ein "\*" am Ende der Probenbezeichnung kennzeichnet Löserückstände aus HCl 1:10 der zugehörigen Ausgangsproben. In den Tabellen werden folgende Abkürzungen verwendet:

#### 26 PETER SPINDLER, Neue Untersuchungen der Basisbreccie .

- KlAnk. - Kluftankerit
- ZAnk. - Ankerit aus dem Zentrum von Komponenten der Sideritbreccien
- GAnk. - Gangankerit aus einer Karbonatbreccie

# Etage Dreikönig

(Std.)	: kompaktes Sideriterz
(1)	: kompaktes Sideriterz
4	: Sideritbreccie mit dunkelgrüner, chloritreicher Matrix
4a	: Sideritbreccie mit blaßgrüner Matrix
5	Kalkbreccie mit blaßroter Matrix
6	: Kalkbreccie mit dunkelroter Matrix
(7)	: rotvioletter Werfener Schiefer mit vereinzelten Karbonat-
	komponenten (Übergang zur Breccie)
(8)	: violetter Werfener Schiefer
9	: Ankeritgang in einer Kalkbreccie
10	: Sideritbreccie mit hellen Zentren in den Sideritkomponenten
11	: teilweise sideritisierte Kalkbreccie; Übergang Kalk – Siderit innerhalb einer Komponente
20	: teilweise sideritisierte Kalkbreccie
21	: Sideritbreccie mit grüner Matrix; helle Zentren in den Sideritkomponenten
30	: Kalkbreccie mit grobspätigem Calcit/Ankerit-Gang
Etage –	III
(-III)/-	3) : Übergang violetter-grüner Werfener Schiefer im Handstück

- (-111/-3): Ubergang violetter-grüner Werfener Schiefer im Handstück -III/2 : Sideritbreccie mit grüner Matrix
- : Sideritbreccie mit grüner Matrix
- (-III/ : kompaktes Sideriterz

4 komp.)

- -III/4Br. : Sideritbreccie mit grüner Matrix unmittelbar über Sideriterz der Probe –III/4 komp.
- -III/7Übergang von einer Sideritbreccie mit grüner Matrix in grünen und schließlich roten Werfener Schiefer
- : teilweise sideritisierte Kalkbreccie –III/9
- -III/D1 : Sideritbreccie mit dunkel rotvioletter Matrix

Einzelproben aus verschiedenen Etagen

- -IVA/2 : Sideritbreccie mit chloritreicher Matrix (Etage -IV)
- Palmer 1 : Ankeritbreccien mit teils blaßroter teils blaßgrüner Matrix und 2 (Etage Palmer)
- (A-27) : Sideriterz aus frischer Sprengung (Etage Schiller)
- : Sideriterz aus frischer Sprengung (Etage Polster) (A - 28)
- : feinkörniges, lagiges, stark graphitisch pigmentiertes, sedi-(RaD) mentärtes Sideriterz (Bergbau Radmer/Steiermark)

# **ZOBODAT - www.zobodat.at**

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: <u>Sitzungsberichte der Akademie der</u> Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1991/1992

Band/Volume: 199

Autor(en)/Author(s): Spindler Peter

Artikel/Article: <u>Neue Untersuchungen zur Mineralogie und Geochemie</u> der Basisbreccie des Steirischen Erzberges, Österreich. <u>1-26</u>