

BOHUSLAV CAMBEL\*

## METALLISCHE ELEMENTE IN VERSCHIEDENEN GESTEINEN UND ERZEN DER KLEINEN KARPATEN UND GENESE DER ANTIMONIT- UND PYRITLAGERSTÄTTEN<sup>1</sup>

(Abb. 11, Taf. 4)



**Kurzfassung:** Die Schlussfolgerungen bezüglich der Erörterung der Genese von Pyriterzen der stratiformen Kiesformation und epigenetischen Antimonitlagerstätten des Gebirgszuges Kleine Karpaten (ČSSR), stützen sich auf folgende Gruppen von Argumenten, welche auf der geochemischen Unterschiedlichkeit unter Bedingungen endogener und exogener Prozesse entstehender Erze und Gesteine beruhen: a) Es wurde die Auswertung geochemischer Unterschiede von Mineralen in schichtgebundenen Erzakkumulationen und epigenetischen Gangvererzungen angewendet; b) Durchgeführt wurde eine Isotopenforschung von Schwefel in Sulfiden der Sb-Lagerstätten und Lagerstätten der Kiesformation; c) Gemacht wurde eine Übersicht der Gehalte an Elementen (Zn, Pb, Sb, Hg, Cu, Au, U, Th usw.) in den Gesteinen des Kristallinikums der Kleinen Karpaten und besonders in schichtgebundenen Pyriterzen und in leichten und schweren Fraktionen dieser Erze. Der Autor ist der Meinung, dass die Erzelemente in den Sb-Lagerstätten aus den Gesteinen der produktiven Zonen stammen könnten.

**Резюме:** Выводы относительно объяснения происхождения пиритовых руд своеобразных сульфидных руд и эпигенетических антимонитовых месторождений Малых Карпат (ЧССР) подтверждают следующие данные в зависимости от геохимических различий в образовании руд и горных пород в течение эндогенных и экзогенных процессов: а) оценка геохимических различий минералов в вязанных и слоях и эпигенетических рудных акумуляциях; б) изучение изотопов серы в сульфидах Sb- и пиритовых месторождений; в) содержание элементов (Zn, Pb, Sb, Hg, Cu, Au, U, Th и т. д.) в породах метаморфического фундамента Малых Карпат и сингенетических пиритовых рудах в легких и тяжелых фракциях этих руд. Автор того мнения, что металлические элементы в Sb- месторождениях могут происходить из пород продуктивных зон.

### Einleitung

Da über die Geologie des Kristallinikums der Kleinen Karpaten und die hier vorkommenden Vererzungen bereits mehrere monographische Arbeiten des Autors (C a m b e l, 1959; C a m b e l — J a r k o v s k ý, 1967, 1969) und zahlreiche kleinere im Schrifttum genannte Arbeiten erschienen sind, wird hier nicht detaillierter auf die Geologie und die Lagerstättenprobleme eingegangen.

In dem Pezinok—Pernek—Kristallin der Kleinen Karpaten befinden sich verschiedene Vererzungsarten, deren genetische Probleme und Beziehungen schon seit langem im Mittelpunkt wissenschaftlicher Bemühungen stehen und die bis heute nicht geklärt wurden.

\* Akad. B. C a m b e l, DrSc., Geologisches Institut der Slowakischen Akademie der Wissenschaften, Dúbravská cesta 9, 814 73 Bratislava.

<sup>1</sup>Text des 1981 Bukarest anlässlich der Karpatobalkanischen geologischen Assoziation gehaltenen Vortrages.

Die Geologen befassten sich in der Vergangenheit oft mit der Frage nach den Ursachen des gemeinsamen Vorkommens von Pyrit und Antimonit in den Lagerstätten des Kristallins der Kleinen Karpaten.

### *Lagerstätten und Probenmaterial*

Die Pyriterze bilden kompakte, konform lokalisierte Bänke und Linsen in paläozoischen amphibolitischen Gesteinen (Metatuffen und Metatuffiten) oder in dunklen, kohlenstoffhaltigen Schiefern. Die Antimonite auf der anderen Seite, bilden epigenetische gangförmige Vererzungen, Äderchen, Imprägnationen oder Anreicherungszonen in verschiedenen Typen von Gesteinen des Kristallins der Kleinen Karpaten, vor allem in den intensiv gefalteten, hydrothermal veränderten, dunklen Phylliten oder auch in kompakten Pyriterzen, bzw. granitoiden Gesteinen.

Im Jahre 1953 hat der Autor (C a m b e l, 1953) auf Grund folgender Erkenntnisse zwei selbständige metallogenetische und zeitlich unabhängige Prozesse für Kieslagerstätten und Antimon-, resp. polymetallische Vererzungen behandelt:

Die Mineral-Assoziationen der Kies- und Antimonitvererzung sind völlig unterschiedlich. Die hydrothermalen Vererzungen weisen in verschiedenen Lagerstätten der Kleinen Karpaten folgende Mineralparagenese auf:

1. Gold, Quarz, Arsenopyrit; 2. Galenit, Sphalerit, Sb-Sulfosalze,  $\pm$  Baryt;
3. Antimonit, Berthierit, Gudmundit, Pyrit, Arsenopyrit, Karbonate.

Die Lagerstätten der hydrothermalen Antimonvererzung sind deutlich epigenetisch und postgranitisch. Die Granite und Schiefer werden von einer intensiven hydrothermalen Veränderung begleitet und zeugen von einer nachträglichen Zufuhr von Antimon. Der Ursprung der schichtgebundenen Kieserze ist hingegen vorgranitisch, weil sie von Granitintrusionen metamorphosiert wurden und ein Teil des Pyrits sich zu Pyrrhotin umwandelt oder der Pyrit wurde lokal in Form von kurzen Adern und Konkretionen umgelagert.

Die Kiesvererzung ist mineralogisch monoton und vor allem durch Pyrit und Pyrrhotin, sowie auch durch geringe Mengen von Sphalerit und Chalkopyrit gekennzeichnet.

Es handelt sich um einen submarinen exhalations- oder auch hydrothermal-sedimentogenen Ursprung der Kiesvererzung der Kleinen Karpaten, genetisch geknüpft an basischen geosynkinalen Vulkanismus.

Aus den bislang veröffentlichten Arbeiten von M a u c h e r (1965), M a u c h e r und H ö l l (1968) ergab sich die Notwendigkeit, die Genese der Sb-Lagerstätten im Rahmen der ganzen Westkarpaten neu zu beurteilen. M a u c h e r und H ö l l (1968) haben die Meinung geäussert, dass die Sb-Lagerstätten der Kleinen Karpaten und im Zips-Gömörer Erzgebirge zum Typus der paläozoischen „zeit- und schichtgebundenen Lagerstätten“ (time and strata bound) gehören.

Es ging hierbei um die Durchführung einer geochemischen Charakteristik der Erze, Erzminerale und Gesteine, besonders der Schwarzschiefer, die Teil erzführender Zonen sind, in denen sich Kies- und Antimonitlagerstätten befinden. Die Ergebnisse wurden mit der geochemischen Charakteristik von Schwarzschiefern von ausserhalb der erzführenden Zonen verglichen. Die Frage der geochemischen Charakteristik von Schwarzschiefern wird in der Weltliteratur intensiv behandelt. Von der zahlreich vorhandenen Literatur haben vor allem

die Arbeiten von Wedepohl (1969), Tourtelot — Vine (1970) Grundbedeutung.

Zum Zwecke der Straffung des Textes wählte der Autor die Form einer Diskussion zu den Abbildungen und Tabellen, als Darbietung von Informationen über Ergebnisse der geochemischen Ermittlungen.

Die Gehalte an Ni und Co in Pyriten und Pyrrhotinen studierten Cambel und Jarkovský (1967, 1969) und stellten fest, dass die inhaltliche Gleichmässigkeit dieser Elemente für eine genetische Interpretation von Bedeutung ist.

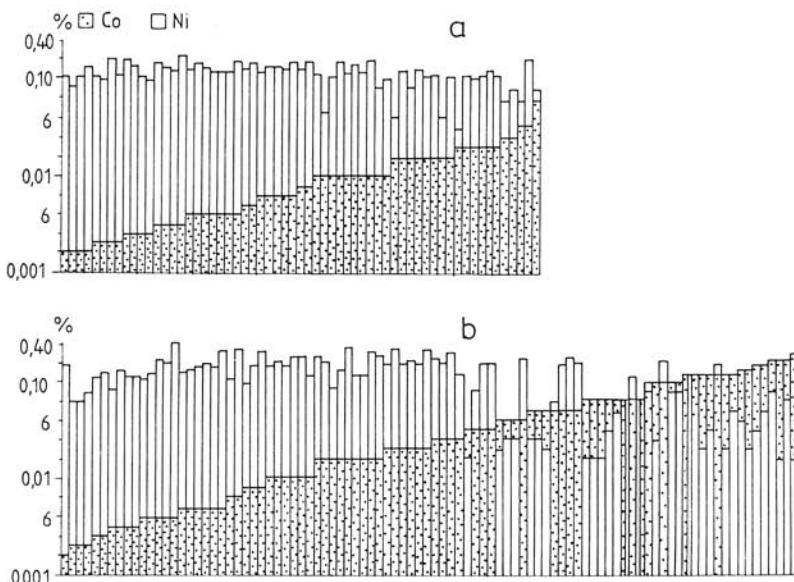


Abb. 1 a. Gehalte an Co und Ni in Pyriten aus Kieserzen annähernd gleichermassen metamorphosiert (kohlenstoffhaltige quarzsulfidische Erze ohne Pyrrhotin). Die einzelnen analysierten Proben sind nach dem steigenden Gehalt von Co (nach dem steigenden Grad der Metamorphose) angeordnet.

Abb. 1 b. Gehalte an Ni und Co in Pyriten aus höher metamorphosierten Erzen, am meisten mit Pyrrhotingehalt.

Die Bilder Nr. 1—2 bestätigen die Unterschiedlichkeit der Verteilung von Ni und Co in schichtgebundenen und epigenetischen hydrothermalen Pyriten, welche die Sb-Vererzung begleiten. Die Gleichmässigkeit der Ni- und Co-Gehalte in Pyriten bestätigen (Abb. 1) deren schichtgebundenen Ursprung (stabile p.t-Bedingungen während der Sedimentation im Meer) und demgegenüber eine Ungleichmässigkeit (Abb. 2), eine durch plutogene Prozesse beeinflusste, mit im Verlaufe der Periodisation der Lösungen veränderlichen Entstehung. Die metamorphe Rekristallisation der Kieserze (Abb. 1 b) bewirkt unter bestimmten thermodynamischen Bedingungen die Entstehung von Pyrrhotin und die Migration von Ni in dessen Gitter, wobei der Ni-Gehalt des Pyrites unter das Niveau des Co-Gehaltes sinkt.

Besondere Bedeutung vom Standpunkt der Metallogenese hat die Bestimmung von Gold in Pyriten aus hydrothermalen, Antimonit begleitenden Erzen (Abb. 3). Mit dieser Frage befassten sich separat die Autoren C a m b e l — S t r e š k o — Š k e r e n č á k o v á (1980). Hier werden die Goldgehalte in Pyriten verschiedener Genese angeführt und die anhand verschiedener methodischer Verfahren gewonnenen Ergebnisse verglichen. Den konkreten Ergebnissen nach ist es

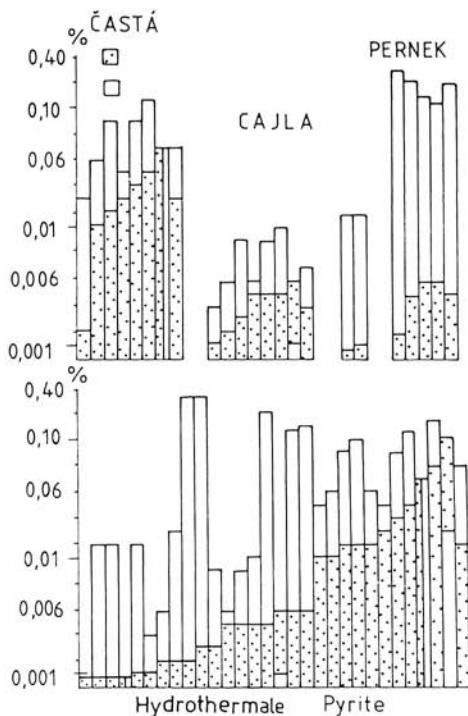


Abb. 2. Ungleichmässige Gehalte an Ni und Co in hydrothermalen Pyriten der Sb-Mineralisation der Kleinen Karpaten. Lagerstätten: Pernek, Pezinok, Cajla, Castá. (C a m b e l und J a r k o v s k ý, 1967).

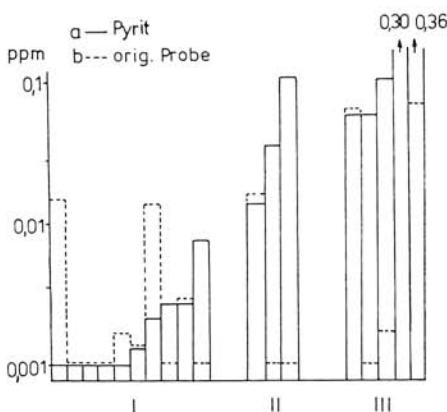
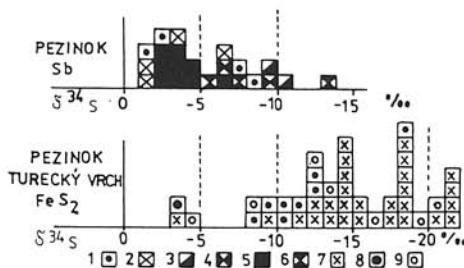


Abb. 3. Goldgehalte (in ppm) in Pyriten und Erzproben aus den Kleinen Karpaten, aus denen Pyrite aussepariert wurden. a = Pyrit; b = ursprüngliche Probe; I = schichtgebundene Pyrite; II = metamorph umgelagerte Pyrite; III = hydrotermale Pyrite. (C a m b e l — S t r e š k o — Š k e r e n č á k o v á, 1967).

klar, dass in hydrothermalen Pyriten (III) der Goldgehalt 100-fach höher ist als in schichtgebundenen Pyriten (I). (Schichtgebundene Pyrite haben Goldgehalte reihenmäßig in tausendstel ppm, hydrothermal in zehntel ppm). Die Erforschungen der Goldgehalte in Pyriten schichtgebundenen Ursprungs beweisen, dass auch hier Unterschiedlichkeiten, verursacht durch primäre aber auch sekundäre Faktoren bestehen; z. B. konkretionäre Pyrite, wie auch Pyrite, welche umgelagert sind (II), haben annähernd 10-fach erhöhten Goldgehalt gegenüber Pyriten aus geläufigen sedimentären kohlenstoff-quarz-sulfidischen

Erzen. Die Ergebnisse deuten an, dass es auf Grund der Goldgehalte möglich ist, ähnlich wie anhand der Gehalte an Co und Ni, auch die genetischen Aspekte der erforschten Pyritaggregate zu studieren. Konkrete Angaben über Goldgehalte in Gesteinen und Erzen der Kleinen Karpaten sind in Tabelle 3 zu finden.

4 a



4 b

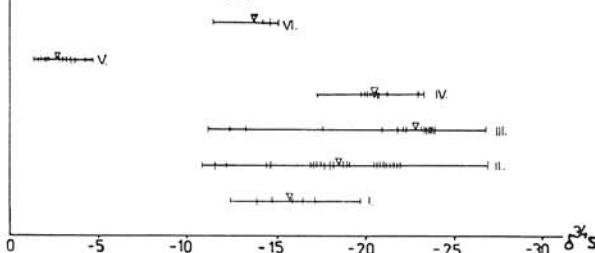


Abb. 4 a.  $\delta^{34}\text{S}_{\text{‰}}$ -Werte bei Pyrit und Sb-Mineralen. Oberer Teil (4 a) Minerale aus der Antimonitlagerstätte Pezinok.

1 = Pyrite; 2 = Arsenopyrite; 3 = Bertierit; 4 = Bertierit + Antimonit; 5 = Antimonit; 6 = Gudmundit; 7 = Pyrite Turecký vrch; 8 = Pyrite von den Antimonithalden; 9 = Pyrite von anderen Stellen der produktiven Zone. (Kantor, 1974 b).

Unterer Teil (4 b): schichtgebundene Pyrite aus der Lagerstätte Turecký vrch.

Abb. 4 b.  $\delta^{34}\text{S}_{\text{‰}}$ -Werte aus verschiedenen Pyritert-Typen der Kiesformation — Lagerstättenzone Augustin — Čmeľa (Kleine Karpaten).

I = eingestreute Pyrite in dunklen Schiefern und Metapeliten ( $\bar{x} = -15,9$ ); II = hoch kohlenstoffhaltige Pyriterze, bzw. vererzte dunkle Schiefer ( $\bar{x} = -18,7$ ); III = metamorph rekristallisierte quarz-sulfidische bis amphibol-sulfidische Erze mit geringerer Kohlenstoffkomponente ( $\bar{x} = -22,9$ ); IV = massive und kompakte Pyrite und Pyrit-Pyrrhotinerze ( $\bar{x} = -20,7$ ); V = Pyrite aus Granitoiden der Kleinen Karpaten ( $\bar{x} = -2,6$ ); VI = Pyrite aus amphibolitischen Metatuffiten und Metatuffen ( $\bar{x} = -13,9$ ). (Schukov — Savtschenko in: Cambel — Schukov — Savtschenko, 1980.)

Mit der Frage der Isotopen des Schwefels in Sulfiden aus den Kleinen Karpaten befasste sich Kantor, 1972 (in Cambel — Kantor, 1972), Kantor (1974 b), Kantor (1974 c) und Cambel — Žukov — Savčenko (1980).

Die Abbildung 4 gibt Auskunft über die Unterschiedlichkeit von  $\delta^{34}\text{S}_{\text{‰}}$  in den einzelnen Erztypen. Die hydrothermalen Minerale der Sb-Vererzung haben

einen  $\delta^{34}\text{S} \text{ ‰}$ -Wert bis -5. Es handelt sich um Fe-Sb-Sulfide (mit Gehalten an Fe), deren Isotopenzusammensetzung wahrscheinlich das Resultat von Kontamination von plutogenem und exogenem Schwefel ist. Dies trifft vor allem bei den Mineralen Berthierit, Gudmundit und Pyrit zu. Diese bilden Äderchen und epigenetische Imprägnationen in Gesteinen und älteren Pyriterzen der Kiesformation. Hier hat  $\delta^{34}\text{S} \text{ ‰}$  einen Wert zwischen -5 und -10. Deviations-

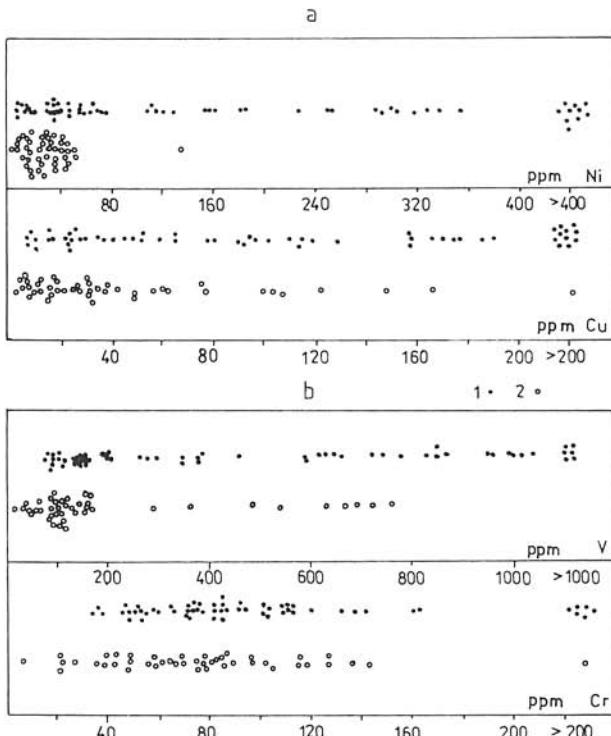


Abb. 5. Gehalte an Ni, Cu, V und Cr (in ppm) im Proben aus Schiefern produktiver Zonen (dunkle Punkte) und aus Schiefern ausserhalb der Zonen (Kreise). (Cambel — Kuhn, 1979).

werte  $\delta^{34}\text{S} \text{ ‰}$  zwischen -10 und -28 sind charakteristisch für schichtgebundene Pyrite und andere Sulfide, die bei der Genese stark bakteriell beeinflusst wurden. Die festgestellten Durchschnitte an  $\delta^{34}\text{S} \text{ ‰}$  sind verschieden und sind abhängig vom Erztyp, was aus Abb. 4 b resultiert. Interessant ist die Übereinstimmung von  $\delta^{34}\text{S} \text{ ‰}$  bei Pyriten aus Granitoiden und aus Sb-Sulfiden (besonders des Antimonits), was etwa vom Tiefen-, bzw. endogenen Ursprung des Schwefels in diesen Sulfiden zeugt. Pyrite in Granitoiden können akzessorischen Ursprungs sein oder sie können Imprägnationen darstellen, die während einer nachträglichen hydrothermalen Aktivität entstanden.

Die Ursachen der Unterschiedlichkeit der Isotopenzusammensetzung des Schwefels in Sb-Sulfiden, als auch im Pyrit aus granitoiden Gesteinen, können im Vergleich mit Pyriten der Kiesformation nicht eindeutig erörtert werden.

Schwererer Schwefel kann in Antimoniten etwa auch für durch bakterielle Eingriffe auf nicht kontaminierten Schwefel betrachtet werden, zum Unterschied von Schwefel in Verbindung mit Eisen. Dieser Schwefel kann von submarinem Vulkanismus stammen. Es ist möglich, dass gerade der an Sb gebundene Schwefel während der Sedimentation und bei nachträglichen metamorphen und hydrothermalen Prozessen isotopenmäßig wenig verändert wurde und dann vulkanogenen Schwefel darstellt. Dann könnte die Isotopenzusammensetzung des Schwefels der Sb-Sulfide und der Pyrite aus granitoiden Gesteinen

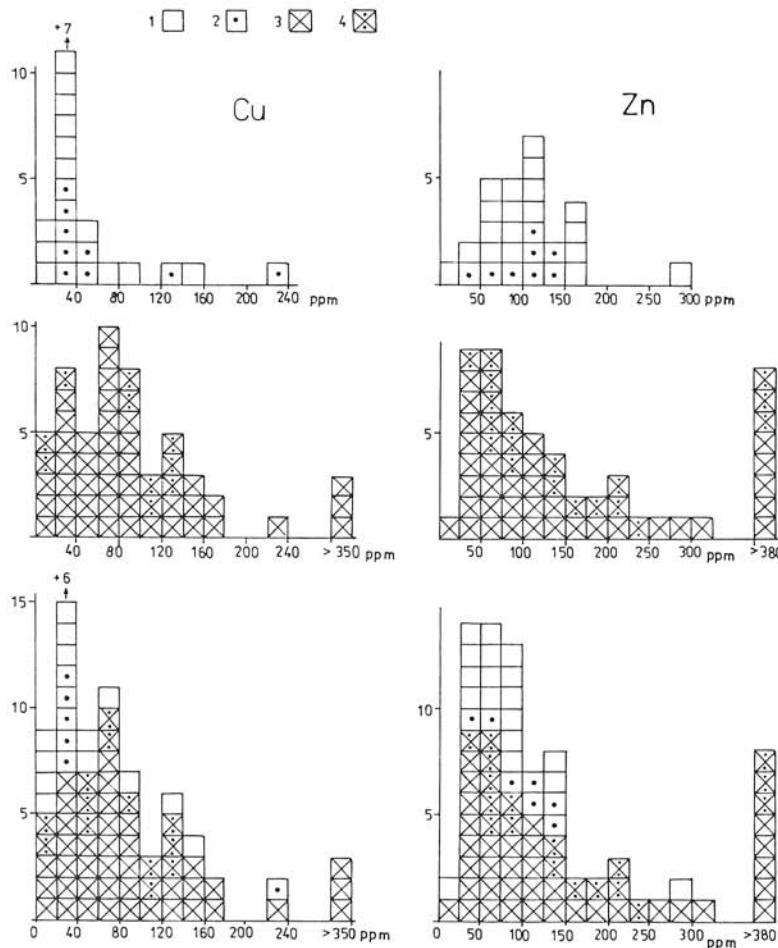


Abb. 6. Gehalte an Cu und Zn gewonnen anhand der AAS, in dunklen Schiefern des Kristallinikums der Kleinen Karpaten.

1 = dunkle Schiefer ausserhalb der erztragenden Zonen; 2 = dunkle Schiefer der Harmonia-Serie (Oberes Devon, Unteres Karbon); 3 = dunkle Schiefer aus produktiven Zonen; 4 = vererzte Schiefer und Pyriterze der Kiesformation. (Cambel — Streško — Mičudá, 1981).

keine genetische Verknüpfung aufweisen, selbst bei gleichen Permilledeviationswerten.

Beim Vergleich der Gehalte an ökonomisch bedeutsamen Erzelementen in Schwärzschiefern aus produktiven Zonen und solchen von ausserhalb der Zonen, zeigen an Ni, Cu und V erhöhte Konzentrationen in Schiefern aus Vererzungszonen (Abb. 5 bis 7). Auf diese Tatsache weisen die Autoren Cambel —

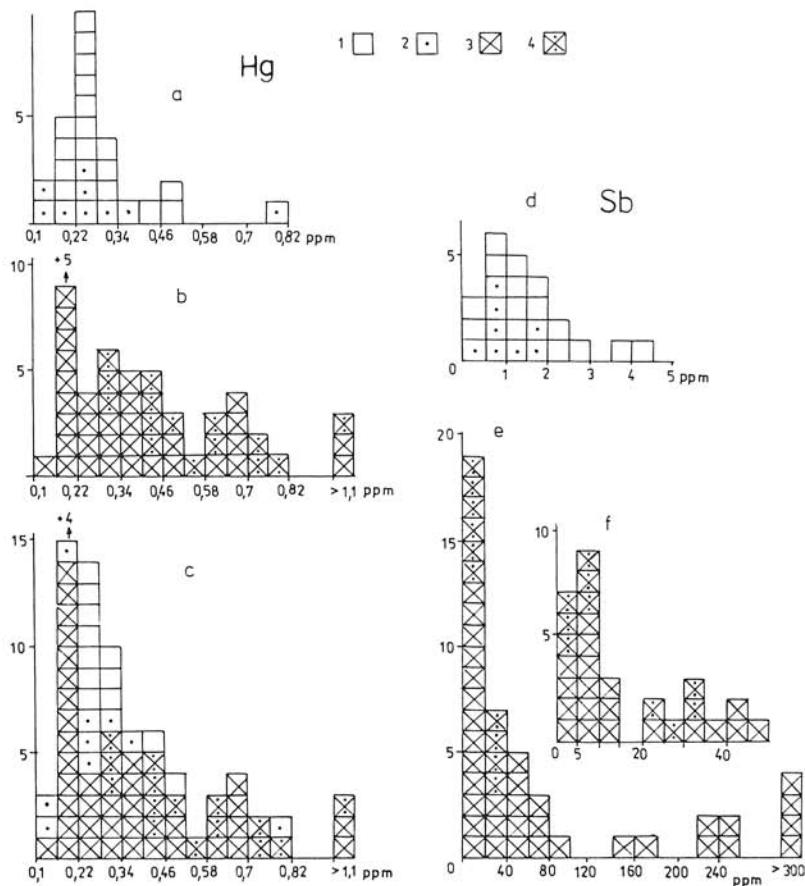


Abb. 7. Gehalte an Hg und Sb. Erläuterungen wie bei Abb. 6. Das Histogramm „f“ stellt die ausgewerteten analytischen Angaben im Intervall von 0 bis 40 ppm dar, geordnet nach dem geringeren Intervall. (Cambel — Střeško — Mičuda, 1981).

Kuhn (1979) hin. Die bei den Gehalten an Spurenelementen durchgeföhrten Diskriminationsanalysen beweisen, dass es mit 80%iger Sicherheit möglich ist, auf Grund des erhöhten Gehaltes an Ni, Cu V und auch Sb zu bestimmen, ob es sich um ein der produktiven Zone zugehöriges Gestein handelt (d. i. mit potentieller Möglichkeit der Existenz von Lagerstättenakkumulationen) oder nicht. In der Arbeit Cambel — Střeško — Mičuda (1981) verfolgen die

Autoren die Gehalte an Erzen der Gruppe der polymetallischen Elemente in Gesteinen und Erzen der Kleinen Karpaten, einschliesslich der schweren Fraktionen der vererzten Gesteine.

Die Verteilung von Cu, Hg, Sb, Zn in Schwärzschiefern der Kleinen Karpaten beweist, dass Schwärzschiefer aus produktiven Zonen dermassen erhöhte Gehalte an Sb, Cu, und Zn haben, dass genannte Schwärzschiefer für eine po-

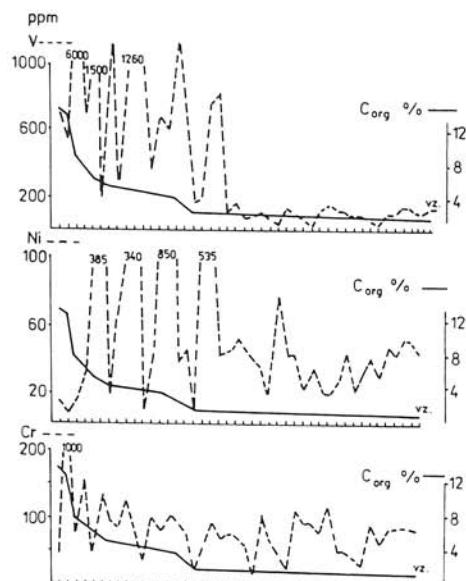


Abb. 8. Das Verhältnis der Gehalte an Cr, V, Ni zum organischen Kohlenstoff in Gesteinen und Erzen. (C a m b e l — K u n, 1979).

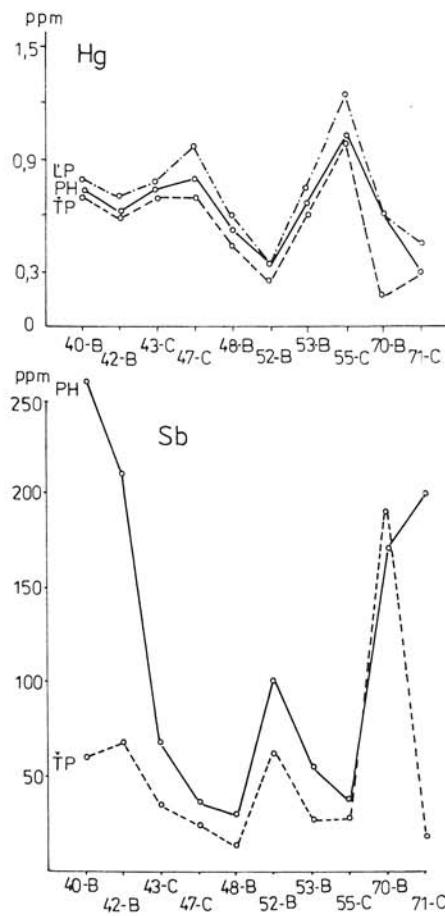


Abb. 9. Gehalte an Hg und Sb in der leichten /LP/ und schweren /TP/ Fraktion und im ursprünglichen Gesteinen und Erzen /PH/. Die Sb-Analysen wurden anhand der INAA gemacht. (C a m b e l — S t r e š k o — M i ć u d a, 1981).

tentielle Quelle von Elementen betrachtet werden können, aus welcher bei jüngeren metallogenetischen Prozessen Metalle in derzeitige Lagerstättenakkumulationen mobilisiert werden konnten.

Abbildung 8 bestätigt die positive Abhängigkeit der Steigerung der Gehalte an Cr, V und Ni vom Gehalt des Kohlenstoffes im Gestein. Kupfer zeigt eine solche Abhängigkeit nicht. Die Steigerung an Ni hängt mit der Steigerung der Pyritmenge in Schwärzschiefern zusammen, welche Trägerin der Ni-Gehalte ist.

T a b e l l e 1

Durchschnittsgehalte der Elemente Sb, Au, Pb, Zn, Hg in unvererzten und vererzten dunklen Schiefern der erzführenden Schichtenfolge und der Pyriterze der Kiesformation, als auch in Schiefern ausserhalb der produktiven erztragenden Zonen

	Produktive Zonen					Ausserhalb d. Zonen	Zusammen
	A, B, C	A	B, C	TP	LP		
Sb/INAA III.	30,2/46	27,9/31	34,9/15	57,10	—	0,7/18	26,64/74
Sb/AAS I.	23,6/34	22,6/21	25,3/13	—	—	1,5/23	16,14/58
Cu/SPA I.	90,7/36	97,0/27	72,2/9	143,1/6	89,6/7	41,6/38	65,5/74
Cu/AAS I.	76,0/47	72,8/32	82,9/15	175,5/10	122,2/10	36,8/25	62,4/72
Pb/SPA I.	14,5/43	11,3/29	21,1/14	16,0/10	13,6/10	4,9/38	9,99/81
Zn/AAS I.	102,74/42	90,3/27	125,1/15	174,9/10	161,5/10	86,9/26	97,7/68
Hg/AAS I.	0,40/41	0,32/29	0,56	0,50/9	0,67/9	0,30/15	0,37/56

*Erläuterungen:* INAA — Neutronenaktivationsanalyse; OAS — Atomabsorptions-Spektralanalyse; SPA — Spektralanalyse. Die Werte werden in ppm angegeben; MAS — Molekular-Absorptions-Spektrometrie (Ozerova, Moskau, IGEM; chemische Methoden, ebendort).

Proben: A = dunkle Schiefer ohne sichtbaren Gehalt an Sulfiden. B = dunkle vererzte Schiefer mit sichtbarem Gehalt an Pyrit. C = Pyrit-, resp. Pyrit-Pyrrhotinerze schichtgebundenen Ursprungs. Die Zahlen im Nenner gegeben die Anzahl der Analysen dar.

LP = leichter Anteil; TP = schwerer Anteil; PH = ursprüngliches Gestein (Erz); Gedankenstrich = nicht analysiert. Dienststellen und deren Bezeichnung in den Tabellen: I = Geologisches Institut der Natur-wissenschaftlichen Fakultät der Komenský Universität in Bratislava (GÚ PFUK); III = Zentrales Laboratorium der Tschechoslowakischen Uranindustrie (ÜL ČSUP).

Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, welche Elemente sich in Erzen und Schiefern aus produktiven Zonen anhäufen oder in solchen von ausserhalb der Zonen, weiters in schweren und leichten Erzfaktionen. Diese Umstände erörtert die Abbildung 9. In Tabelle 2 sind die Durchschnittsgehalte an Sb, Cu, Pb und Ni in Gesteinen des Kristallinkums der Kleinen Karpaten angeführt.

Es ist ersichtlich, dass Sb und Cu ihre Gehalte von Granitoiden an, über Gneise und Phyllite zu basischen Gesteinen hin, erhöhen. Diesen Elementen steigern ihre Gehalte, bis auf einige Ausnahmen, in Metasedimenten bei jenen Gesteinstypen, welche metamorph rekristallisiert wurden, und dies in der Reihenfolge Gneis — glimmerschieferiger Phyllit — Schwärzschiefer.

Die Tabelle 1 und 3, wie auch die graphische Darstellung 9, beleuchten die Frage von der Stellung der Metallelemente in den analysierten Proben, welche am gravitativen Separationstisch in leichte und schwere unterteilt wurden. Es kann konstatiert werden, dass ausser Ni, Cu und Zr alle übrigen Elemente (Hg,

Tabelle 2

Durchschnittsgehalte an Sb, Cu, Pb, Ni in magmatischen und metamorphierten Gesteinen des Kristallinikums der Kleinen Karpaten in ppm

	Granite		Gneise	Phyllite	Amphibolite
	doppelglimmerige	biotitische			
Sb/INAA III.	0,55/33	0,39/20	0,8/7	1,99/12	1,74/12
Cu/SPA I.	5,5/26	11,1/18	63,6/7	71,0/12	72/10
Pb/SPA I.	23,3/26	21,5/18	18,6/7	20,9/12	18,9/21
Ni/SPA I.	2,9/26	6,6/18	58,7/7	43,7/11	143/70 <sup>+</sup>

Erläuterungen: SPA — Analyse, durchgeführt von M. Medved /GÚ SAV/; INAA — durchgeführt von P. Kotás /ÚL ČSUP/. Die mit Kreuzchen markierten Zahlen übernommen aus Cambel und Kupčo (1965). Weitere Erläuterungen wie bei Tab. 1.

Tabelle 3

Tabelle der Gehalte an Au und Sb in Kieserzen und vererzten dunklen Schiefern, als auch in aus diesen Erzen ausseparierten Pyriten in deren schweren und leichten Fraktionen

Lokalität	N. d. Probe	Au						Sb	
		PH		TP		LP	Pyrite	PH	TP
		AAS	AAS	INAA	INAA	AAS	AAS	INAA	INAA
		I.	V.	III.	III.	V.	I.	III.	III.
Karol h.	40-B	0,001	0,0055	0,004	0,008	0,0090	0,001	26,60	11,00
Karol d.	42-B	0,903	0,0022	0,004	0,015	0,0015	0,001	22,00	11,70
Karol b.	43-C	0,002	0,0014	0,005	0,010	0,0090	0,002	35,50	5,80
Ján III.	47-C	0,001	0,0067	0,036	0,037	0,0030	0,001	5,40	4,15
Ján III.	48-B	0,001	0,0065	0,031	0,027	0,0104	—	3,30	2,57
Pernek	52-B	0,021	0,0147	0,006	0,026	0,0145	0,004	10,70	12,90
August. h.	53-B	—	0,0075	0,025	0,034	0,0052	—	4,50	4,15
August. h.	55-C	0,001	0,0022	0,023	0,026	0,0056	0,001	3,70	3,15
Kolár. v.	70-B	—	0,0062	0,029	0,350	0,0930	—	15,40	515,00
Kolár. v.	71-C	—	0,0090	0,023	0,029	0,0024	—	25,50	2,82
	Ȑ	0,0043	0,0062	0,019	0,056	0,0164	0,002	15,26	56,32

Erläuterungen: Bestimmbarkeitschwelle von Au anhand der INAA ND = 0,01 ppm. 40-B, 42-B, 48-B, 53-B, 70-B = dunkle Schiefer mit Pyrit; 43-C, 47-C, 55-C, 71-C = Kieserz, reich an Pyrit. Übrige Erläuterungen wie bei Tab. 1.

T a b e l l e 4

Übersichtstabelle der durchschnittlichen Werte an Th, U, K. und des Verhältnisses Th/U in Gesteinen des Kristallinkums der Kleinen Karpaten

	Produktive Zonen			Ausserhalb d. Zonen		Dunkle Schiefer Zusammen	Gneise bis Phillite	Granitoide
	Typ B + C	Typ A	Zusammen	Harm. Serie	Zusammen			
	N=26	N=36	N=62	N=17	N=40	N=102	N=27	N=242
Th	$\bar{x}$	3,58	3,07	3,23	9,20	7,66	4,98	8,4
	S	3,23	2,72	2,94	2,70	2,84	2,91	1,2
	R <sub>min</sub>	0,3	0,3	0,3	2,8	1,4	0,3	5,7
	R <sub>max</sub>	11,1	9,0	11,1	13,0	13,0	13,0	10,7
U	$\bar{x}$	19,69	12,46	15,15	4,30	4,27	11,10	2,3
	S	17,00	15,16	16,23	2,19	2,56	9,87	0,7
	R <sub>min</sub>	2,8	0,2	0,2	1,3	1,3	0,2	0,7
	R <sub>max</sub>	49,5	63,5	63,5	8,7	10,8	63,5	4,4
K	$\bar{x}$	1,28	1,10	1,18	2,79	2,68	1,77	2,4
	S	1,10	0,88	0,97	1,21	1,36	1,02	0,5
	R <sub>min</sub>	0,1	0,1	0,1	0,53	0,53	0,1	1,3
	R <sub>max</sub>	3,79	3,51	3,79	4,94	7,29	7,29	4,5
Th/U	$\bar{x}$	0,37	1,35	1,15	2,59	2,42	1,63	3,9
	S	1,25	1,95	1,70	1,35	1,45	1,50	1,3
	R <sub>min</sub>	0,1	0,1	0,1	0,7	0,1	0,1	1,3
	R <sub>max</sub>	5,3	9,2	9,2	5,4	6,6	9,2	10,9

*Erläuterungen:*  $\bar{x}$  = arithmetisches Mittel; S = mittlere Abweichung; R = Variationskoeffizient; N = Anzahl der Proben. Die Gammaspektrometrischen Analysen wurden von V. Kátlovs ký durchgeführt.

Sb, Ba, Cr, Pb) in den leichten Fraktionen vorkommen. Eindeutig kann jedoch nicht entschieden werden, ob dies mit der Separationsmethode im Zusammenhang steht, bei der die Erze in Fraktionen unterteilt werden. Es könnte aber auch sein, dass dies mit der Bindung der studierten Elemente an leichte Silikat- bzw. Kohlenstoffmineralbestandteile zusammenhängt. Dies könnte als Sorbens einer feinen Dispersion, resp. als isomorphe Komponente von Silikatmineralen geschehen (besonders Pb, Ba, V und andere). Schliesslich muss aber auch eine wechselseitige Beteiligung beider Möglichkeiten zugelassen werden. Die Elemente Sb und Hg bilden in Schwärzschiefern auch eine verteilte Komponente, die nicht in grösseren Aggregaten sulfidischer Minerale vorkommt. Das gleiche gilt auch für Gold in Gesteinen und Sulfiden (Tab. 3). Den Analysen zufolge ist die disperse Verteilung von Gold der Hauptgrund, für sein unschein-

bares Vorkommen in Gesteinen, Erzen und Pyrit, wo es sich nicht zu grösseren Anhäufungen und Goldplättchen konzentriert.

Interessante Ergebnisse erbrachte die Erforschung der Gehalte an U und Th in Gesteinen der Kleinen Karpaten. Die Durchschnittswerte werden in Tab. 4 angeführt, und die Gehalte an U und Th in den einzelnen Gesteinstypen werden durch die Bilder 10 und 11 veranschaulicht.

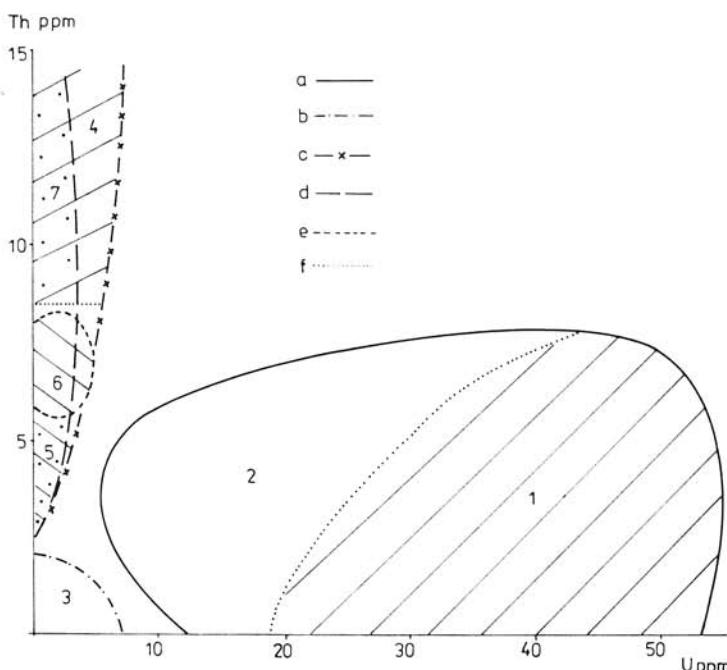


Abb. 10. Aufgliederung der Gruppe dunkler Schiefer, Gneise und Granite aus dem Kristallinikum der Kleinen Karpaten nach Gehalten an U und Th.

a = dunkle Schiefer produktiver Zonen; b = aktinolitische Schiefer — Metatuffite bis Metatuffite; c = dunkle Schiefer ausserhalb der produktiven Zonen; d = Granitoide; e = Gneise und glimmerschieferige Phyllite; f = Grenze der Aufteilung von Feldern in kleinere Gruppen.

Numerische Bezeichnung der Felder: 1 = vererzte dunkle Schiefer bis Erze; 2 = dunkle Schiefer produktiver Zonen ohne sichtbare Vererzung (Typ A); 3 = aktinolitische Schiefer bis Metatuffite; 4 = Schiefer der Harmonia-Serie; 5 = dunkle Schiefer ausserhalb der Vererzungszonen; 6 = Gneise und biotitische glimmerschieferige Phyllite; 7 = Granitoide. (C a m b e l — K á t l o v s k ý — K h u n, 1981).

Für Schwärzschiefer der produktiven Zonen, als auch für Pyriterze der Kiesformation ist spezifisch, dass sie gesteigerte und dabei in der Regel höhere Gehalte an Uran als an Thorium aufweisen, während alle übrigen Gesteine, mit Ausnahme von Metabasiten, höhere Thorium- als Urangehalte haben. Solch ein Verhältnis ist auch für die dunklen Gesteine der Harmonia-Serie (Th-Gehalt  $> 8$ , Th/U  $> 1$ ; siehe Abb. 10) gegeben, was für diese Gesteine charakteristisch ist.

Das Verhältnis des Urangehaltes zu jenem an organischer Materie bietet Beweise vom Zusammenhang von Uran und organischem Kohlenstoff (Abb. 11). Da Thorium zum Kohlenstoff eine negative Korrelation aufweist, kann eine Bindung des Thoriums in Form einer isomorphen Substitution in den gesteinbildenden Mineralen und besonders in den Akzessorien vorausgesetzt werden. Wie dies in Abbildung 11 ersichtlich ist, können die einzelnen Gesteinstypen

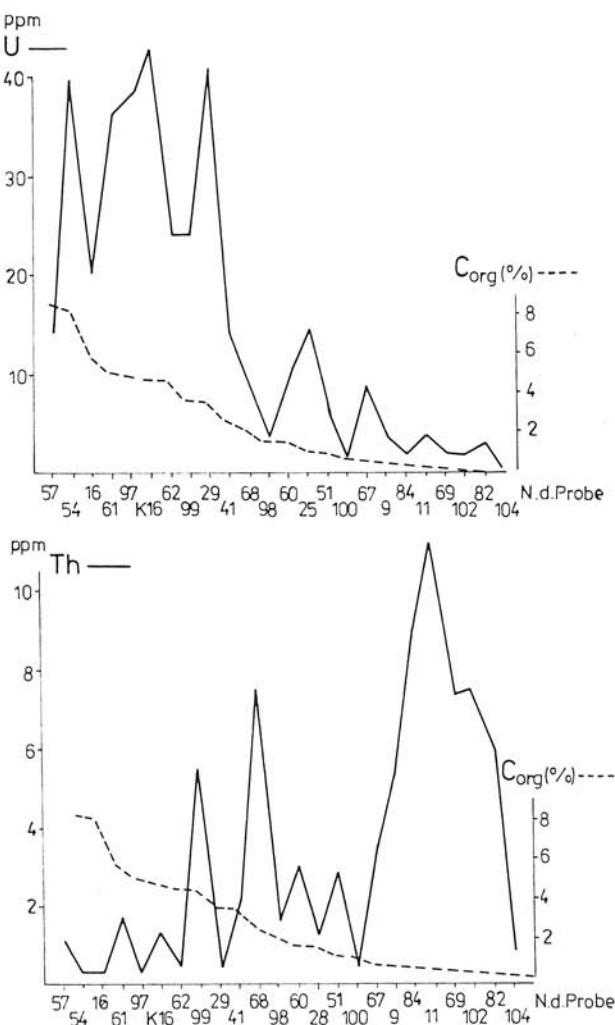


Abb. 11. Verhältniss des Gehaltes an Uran und Thorium zu organischen Substanz. (Cambel — Kátlovský — Khun, 1981).

aus den produktiven Zonen, als auch von ausserhalb, durch das Verhältnis Th/U charakterisiert werden. Vor allem die Schiefer der Harmonia-Serie (das Oberdevon, Unterkarbon) werden durch einen hohen Th- und einen niedrigen

U-Gehalt charakterisiert. Dieses Verhältnis Th/U kann für die Harmonia-Serie als Erkennungsmerkmal gelten. Ein niedriger Wert des Verhältnisses Th/U und ein hoher Urangehalt ist andererseits ein Merkmal von Kieserzakkumulationen in der produktiven Schichtenfolge.

### *Schlussfolgerung*

In der Arbeit werden geochemische Ermittlungen darüber dargeboten, welche Spurenelemente und deren Gehalte (vor allem Cu, Cr, Ni, V, Co, Sb, Hg, Au, Zn, Pb, U und Th) die einzelnen Gesteinstypen des Kristallinikums der Kleinen Karpaten charakterisieren; dies trifft besonders für schwarze Schiefer paläozischen Alters zu, welche produktive, erzführende Zonen bilden, mit schichtgebundenen Pyritlagerstätten, aber auch für die Erze epigenetischer Antimonitlagerstätten. Schwärzschiefer werden mit solchen des Kristallinikums der Kleinen Karpaten verglichen, die ausserhalb von produktiven Zonen auftreten. Hierher gehören auch die Schiefer der Harmonia-Serie, deren Alter Oberes Devon bis Unteres Karbon ist. Die Untersuchungen zeigten, dass die dunklen Gesteine der produktiven Zonen an metallischen Elementen angereichert sind, so dass diese Schichtenfolge für die potentielle Quelle von Erzen angesehen werden kann, welche sich nachträglich akkumulieren und epigenetische Lagerstätten des Antimonits und anderer polymetallischer Erze bilden können.

In der Arbeit wurde bewiesen, dass Kieserze und Schiefer der produktiven Zonen auch erhöhte Urangehalte haben und dass die einzelnen Typen des Schiefergesteins auch anhand des Verhältnisses Th/U charakterisiert werden können.

Es wird eine Übersicht darüber gegeben, welche metallischen Elemente ihren Gehalt in der schweren, und welche in der leichten Fraktion der Kieserze erhöhen; weiters wird angeführt, welche metallischen Elemente eine positive Korrelation zum organischen Kohlenstoff aufweisen.

Der Verfasser ist der Ansicht, dass die Sb-Lagerstätten am wahrscheinlichsten infolge metamorpher Lösungsumsätze unter hydrothermalen Bedingungen entstanden, welche mit der Intrusion von Granitoiden des variszischen Orogens (Unteres Karbon) im Zusammenhang stehen. Diese gangförmigen Sb-Vererzungen könnte man als „mobilisiert unter hydrothermalen Bedingungen“ bezeichnen. Es kann aber bislang auch anhand von Schwefelitopen nicht entschieden werden, ob nicht ein Teil des Schwefels in Form von direkten, spätmagmatischen wässerigen Lösungen aus Graniten zugeführt wurde. Dies könnte auch für einen Teil der metallischen Elemente gelten. Der Autor ist der Ansicht, dass das Sb und andere Elemente unter hydrothermalen Bedingungen aus Sedimenten produktiver Zonen (Schwärzschiefer) mobilisiert wurden.

Übersetzt von E. Walzel

### SCHRIFTTUM

- BOYLE, R. W., 1965: Geology, Geochemistry and Origin of the Lead-Zinc-Silver Deposits of the Keno Hill-Galena Hill Area, Yukon Territory, Geol. Survey Canada (Ottawa), 260 S.
- CAMBEL, B. — KUPČO, G., 1965: Petrochemie und Geochemie der metamorphen Hornblendegesteine aus der Kleinkarpatenregion. Vyd. SAV, Náuka o Zemi, Geologia (Bratislava), 1, S. 1—104.

- CAMBEL, B. — JARKOVSKÝ, J., 1967: Geochemie der Pyrite einiger Lagerstätten der Tschechoslowakei. Vyd. SAV, Bratislava. 493 S.
- CAMBEL, B. — JARKOVSKÝ, J., 1969: Geochemistry of Pyrrhotites of Various Genetic Types. Univerzita Komenského, Bratislava. 250 S.
- CAMBEL, B. — KANTOR, J., 1972: Srovnenie isotopnogo i geochemičeskogo issledovaniia sulfidov singenetičeskikh kolčedannych mestoroždenij Zapadnykh Karpat. Otčerki sovz. geochim. i analit. chim. Nauka, Moskva. S. 377—389.
- CAMBEL, B. — KHUN, M., 1979: Distribúcia a korelácia stopových prvkov v čiernych bridliciach kryštalinika Malých Karpát. Mineralia slov. (Bratislava), 11, 6, S. 507—520.
- CAMBEL, B. — ŽUKOV, F. J. — SAVČENKO, L. T., 1980: Genetičeskie i izotopno-geochemičeskie osobennosti formirovania kolčedannych rud v Malych Karpatoch. Mineralia slov. (Bratislava), 12, 6, S. 533—540.
- CAMBEL, B. — SPIŠIAK, J., 1980: Microelements Au, As, Sb, U, Th, W, Ta, Zr, Hf, and Sc in the West Carpathians metabasites. Geol. Zborn. — Geol. carpath. (Bratislava), 31, 1—2, S. 91—113.
- CAMBEL, B. — STREŠKO, V. — ŠKERENČÁKOVÁ, O., 1980: The contents of gold in pyrites of various genesis. Geol. Zborn. — Geol. carpath. (Bratislava), 31, 1—2, S. 139—159.
- CAMBEL, B. — KÁTLOVSKÝ, V. — KHUN, M., 1981: Distribúcia uránu, thória, uhlíka a ďalších prvkov v rudnosnom súvrství kryštalinika Malých Karpát. Mineralia slov. (Bratislava), 13, 5, S. 423—441.
- CAMBEL, B. — STREŠKO, V. — MIČUDA, I., 1981: Polymetalické prvky v horninách a rudách rudnosného súvrstvia kryštalinika Malých Karpát. Mineralia slov. (Bratislava), 13, 2, S. 129—144.
- KANTOR, J., 1974 a: Scheelite in the Malé Karpaty Mts., crystalline and its genetic relationship to basic volcanism. Geol. Zborn. — Geol. carpath. (Bratislava), 25, 1, S. 41—52.
- KANTOR, J., 1974 b: Sulphur isotopes of the stratiform pyrite deposit Turecký vrch and stibnite deposit Pezinok in the Malé Karpaty Mts. crystalline, Czechoslovakia. Geol. Zborn. — Geol. carpath. (Bratislava), 25, 2, S. 311—334.
- KANTOR, J., 1974 c: Izotopové zloženie siry na antimonitových ložiskových jadrových pohoriach. Geofond. Archiv GÚ DŠ, Bratislava.
- MAUCHER, A., 1965: Die Antimon-Wolfram-Quecksilber-Formation und ihre Beziehungen zu Magmatismus und Geotektonik. Freiberg. Forsch. (Freiberg), 186. S. 173—188.
- MAUCHER, A. — HÖLL, R., 1968: Die Bedeutung geochemisch-stratigraphischer Bezugshorizonte für die Alterstellung der Antimonlagerstätte von Schleining im Burgenland-Österreich. Mineral. Deposita (Berlin), 3, S. 272—285.
- VINE, J. D. — TOURTELOT, E. B., 1970: Geochemistry of black shale deposits — A Summary report. Econ. Geol. (Lancaster, Pa), 65, S. 253—272.
- WEDEPOHL, K. H., 1964: Untersuchungen am Kupferschiefer in Nordwest-deutschland. Ein Beitrag zur Deutung der Genes bituminöser Sedimente. Geochim. cosmochim. Acta (London), 28, S. 305—364.
- WEDEPOHL, K. H., 1969: In Handbook of Geochemistry (Ed. K. H. Wedepohl), Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.

Zur Veröffentlichung empfohlen  
von J. ILAVSKÝ

Manuskript eingegangen am  
7. September 1982