

## ZUR MINERALOGIE UND GENESE VON FLUORIT-VORKOMMEN IN KARBONATGESTEINEN DES ‚METAMORPHEN MESOZOIKUMS‘ IN ÖSTERREICH

Stefan Koss, Michael A. Götzinger & Anton Beran\*

Institut für Mineralogie und Kristallographie, Universität Wien, Josef-Holaubek-Platz 2, 1090 Wien

\*email: anton.beran@univie.ac.at

### Abstract

The occurrences of fluorite from the localities *Weißeck-Riedingsee*, *Vorderkrimml* (incl. *Falkenstein*), *Gnadenalm*, and *Steirische Kalkspitze*, which belong to the 'Metamorphic Mesozoic' of the 'Unterostalpin', especially to the Radstädter and Krimmler Trias, and from the localities of *Obernberg am Brenner* and *Erlacher Bock*, which belong to the Brenner- and Stangalm-Mesozoic have been investigated by trace element analyses (ICP-MS), FTIR-spectroscopy, REM-EDX analyses, transmitted-light microscopy, and by the fluorine-sensitive electrode, with respect to their genetic positions. Considering the trace element contents of the rare-earth elements (REE) and their distribution diagrams, a close relation exists between the REE-content of the fluorites and their carbonate host-rocks. The fluorite crystals of the *Weißeck-Riedingsee* region mainly occur in karst cavities of light carbonate-rocks. Calcium is provided by alteration processes of the carbonates in connection with fluid transport. The source of fluorine can be derived from the fluorine content of muscovite-bearing phyllites of a neighboring diaphthorite-zone, where fluorine is released during a retrograde metamorphosis. *Vorderkrimml* shows in view of the fluorite mineralization in light carbonate-rocks and the similarity in the REE-distribution, essential common features with the *Weißeck-Riedingsee* occurrence. However, due to missing phyllites, muscovite-bearing carbonates can be considered as a fluorine source. In addition, the locality *Falkenstein* with fluorites in dark carbonate-rocks, showing a great similarity with the syngenetic 'Type Laussa' fluorites, provides a further fluorine source. The fluorites from the *Gnadenalm* and the *Steirische Kalkspitze* are situated in the same geologic region as the *Weißeck-Riedingsee* fluorites, but they are related to dark carbonates and have no connections with the diaphthorite-zone. Both fluorites show very low REE-contents and can be clearly related to the fluorites of the 'Type Laussa', which is also true for the fluorite from *Erlacher Bock*. The fluorites from *Obernberg* belong to a hydrothermal gangue mineralization.

### Zusammenfassung

Die dem ‚Metamorphen Mesozoikum‘ des Unterostalpins, bzw. der Radstädter und Krimmler Trias zugehörigen Fluorit-Vorkommen von *Weißeck-Riedingsee*, *Vorderkrimml* (mit Lokalität *Falkenstein*), *Gnadenalm* und *Steirische Kalkspitze*,

sowie die zum Brenner- und Stangalm-Mesozoikum zählenden Lokalitäten *Obernberg am Brenner* und *Erlacher Bock* wurden mittels Spurenelement Analytik (ICP-MS), FTIR-Spektroskopie, REM-EDX Analytik, Dünnschliff-Mikroskopie und Fluor-sensitiver Elektrode in Hinblick auf ihre genetische Position untersucht. Wie aus den Spurengehalten der Seltenen Erden-Elemente (SEE) und deren Verteilungsmustern hervorgeht, besteht ein eindeutiger Zusammenhang zwischen den SEE-Gehalten der Fluorite und ihren karbonatischen Nebengesteinen. Die in den hellen Karbonat-Gesteinen des *Weißbeck-Riedingsee*-Gebietes vorkommenden Fluorit-Kristalle finden sich innerhalb zahlreicher Karst-Hohlräume, wobei das Calcium über einen an Alterationsvorgänge der Karbonate gebundenen Fluid-Transport zur Verfügung gestellt wird. Als Fluor-Quelle kommen die im Zuge einer retrograden Metamorphose freigesetzten Fluor-Gehalte von Muskovit-führenden Phylliten einer benachbarten Diaphthorit-Zone in Frage. *Vorderkrimml* zeigt mit der Fluorit-Mineralisation in hellen Karbonaten und seiner Ähnlichkeit im SEE-Verteilungsmuster deutliche Parallelen mit den Vorkommen des *Weißbeck-Riedingsee*-Gebietes. Allerdings können hier auf Grund von fehlenden Phylliten, Muskovit-führende Karbonate als Fluor-Quelle angenommen werden. Außerdem zeigt die Lokalität *Falkenstein* mit Fluoriten in dunklen Kalken eine große Ähnlichkeit mit den syngenetisch gebildeten ‚Typ Laussa‘-Fluoriten, die als weitere Fluor-Quelle in Betracht gezogen werden können. Die Fluorite von der *Gnadenalm* und der *Steirischen Kalkspitze* liegen im selben Gebiet wie die Fluorite von *Weißbeck-Riedingsee*, sind aber an dunkle Kalke gebunden und stehen in keinem Zusammenhang mit den Phylliten der Diaphthorit-Zone. Beide Fluorite weisen sehr niedrige absolute SEE-Gehalte auf und sind den Fluoriten vom ‚Typ Laussa‘ zuzurechnen, was auch für den Fluorit vom *Erlacher Bock* zutrifft. Bei den Fluoriten von *Obernberg* handelt es sich um eine hydrothermale Gangmineral-Bildung.

### Einleitung

Fluorit (Flussspat),  $\text{CaF}_2$ , ist ein häufig vorkommendes und ein durch seine Vielfalt an Farbvarietäten bekanntes kubisches Mineral. Ebenso zeigt er auf Grund von eingebauten Spurenelementen in auffälliger Weise die optische Erscheinung der namensgebenden ‚Fluoreszenz‘. Er ist in unterschiedlichen geologischen Umgebungen zu finden; sowohl in magmatischen und metamorphen Gesteinen wie auch in hydrothermalen Ganglagerstätten, oft zusammen mit Bleiglanz und Zinkblende. Ebenso findet er sich als syn- bis epigenetische Bildung in sedimentären Gesteinen. Fluorit ist neben dem F-Apatit praktisch die einzige industrielle Quelle für Fluor. So wird Fluorit zur Herstellung von Fluorwasserstoff (Flusssäure HF), von Fluorverbindungen (z.B. synthetischer Kryolith  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  kub) und den bekannten fluorierten Kunststoffen (z.B. ‚Teflon‘) verwendet. Einkristalle von Fluorit als optisches Material (niedrige Lichtbrechung, hohe Durchlässigkeit im IR-Spektralbereich) werden heute meist synthetisch hergestellt.

An den wirtschaftlich interessanten magmatisch-hydrothermalen und diagenetisch-metamorph-hydrothermalen Vorkommen und Lagerstätten sind zahlreiche Untersuchungen durchgeführt worden (z.B. PALMER & WILLIAMS-JONES, 1996; SIZARET et al., 2004). Die vorliegende Arbeit soll an Hand einiger

österreichischer Vorkommen einen Beitrag zu genetischen Fragestellungen von an niedrig-metamorphe karbonatische Gesteine gebundene Fluorit-Vorkommen liefern.

### Geographischer Überblick

Es wurden sechs an das ‚Metamorphe Mesozoikum‘ gebundene Fluorit-Vorkommen untersucht. Dabei handelt es sich um die Lokalitäten *Weißbeck-Riedingsee*, *Vorderkrimml* (mit *Falkenstein*), *Gnadenalm* und *Steirische Kalkspitze*, sowie *Obernberg am Brenner* und *Erlacher Bock*. Das *Weißbeck* ist ein 2711 m hoher Berggipfel westlich von Mauterndorf im Lungau, Salzburg. Der *Riedingsee* liegt in 2200 m Seehöhe etwas westlich des *Weißbeck*-Gipfels. Direkt im Gipfelbereich des *Weißbecks* und im nördlichen Randbereich des *Riedingsees* liegen einander entsprechende Fluorit-Mineralisationen in teilweise Dolomit-führenden Kalken (vgl. MEIXNER, 1973).

Die Fluorite von *Vorderkrimml* bei Wald im Pinzgau, Salzburg finden sich in den hellen Karbonatgesteinen des *Rehrköpfls*, eines Hügels westlich des Ortsteiles Lahn, der an der Straße nach Krimml liegt. Die Kalke zeigen starke Ähnlichkeiten mit den Fluorit-führenden Einheiten des *Weißbeck*-Gebietes. Im Westteil des *Rehrköpfls* finden sich am Weg zum Falkenstein violette Fluorite in dunklen Karbonaten, die an die violetten Fluorite vom *Laussa Platzl* bei St.Gallen, Steiermark erinnern (vgl. GÖTZINGER & SEEMANN, 1990).

Das Vorkommen *Gnadenalm* befindet sich direkt an der westlichen Seite der Bundesstraße B99, auf einer kleinen Anhöhe, etwa auf halbem Weg zwischen Unter- und Obertauern, Salzburg. Auch hier sind violette Fluorite in dunklen Karbonaten zu finden. Die *Steirische Kalkspitze* (2471 m) liegt in östlicher Richtung etwa 10 km von der *Gnadenalm* entfernt.

Der ehemalige Bergbau *Obernberg* befindet sich etwa 500 m westlich der Ortschaft *Obernberg am Brenner*, Tirol. Große Halden zeugen vom Abbau von Bleiglanz, Zinkblende und Fahlerz, mit den Gangmineralen Fluorit, Baryt und Calcit. Dieses Vorkommen wurde lediglich zu Vergleichszwecken untersucht. Ebenso eine Fluorit-Probe aus den Kärntner Nockbergen mit dem Fundort *Erlacher Bock* (1997 m).

### Geologischer Überblick

Die Fluorit-Vorkommen *Weißbeck-Riedingsee*, *Vorderkrimml* und *Gnadenalm* mit *Steirische Kalkspitze* sind dem ‚Metamorphen Mesozoikum‘ des Unterostalpins zuzuordnen und gehören der Radstädter bzw. Krimmler Trias an. Die Lokalitäten *Obernberg am Brenner* und *Erlacher Bock* können ebenso dem ‚Metamorphen Mesozoikum‘ zugeordnet werden, liegen aber im Brenner- bzw. im Stangalm-Mesozoikum.

Die violetten, grünlichen bis farblosen Fluorite (mit Würfel-Kantenlängen bis zu 4 cm) von *Weißbeck-Riedingsee* sind an die Karst-Hohlräume der triadischen (Anis), gelblichweißen Kalke der Radstädter Tauern gebunden, die teilweise stark Dolomit-führend sind. Sie liegen dem Nordrahmen des Tauernfensters auf und befinden sich damit im Grenzbereich vom Unterostalpin zum Penninikum. Dabei ist das Auftreten einer Diaphthorit-Zone als oberste Einheit des Twenger Kristallins von Interesse (EXNER 1983).

Das Fluorit-Vorkommen von *Vorderkrimml* wird der Krimmler Trias zugerechnet. In meist schlauchförmigen Karst-Hohlräumen des hellen Karbonatgesteins (Dolomite und Kalke) findet sich dunkelblauer Fluorit (mit Kantenlängen bis zu 7 mm), der zur Hohlraummitte hin, über blaugrün zu farblos ausblasst. Die Lokalität *Falkenstein* zeichnet sich durch das Auftreten kleiner violetter Fluorit-Kristalle in dunklen Karbonatgesteinen aus, die in ihrem Aussehen den Fluoriten vom syngenetischen ‚Typ Laussa‘ in den oberostalpinen Gutensteiner Kalken (Anis) vergleichbar sind (GÖTZINGER, 1985; GÖTZINGER & WEINKE, 1984).

Die Fluorit-Vorkommen *Gnadenalm* und *Steirische Kalkspitze* (mit *Kranzhöhe* und *Akarscharte*) liegen, wie die Lokalität *Weißbeck-Riedingsee*, in Einheiten der Mitteltrias der Radstädter Serie. Die violetten Fluorite finden sich allerdings nicht in den Hohlräumen von hellen Karbonaten, sondern innerhalb weißer Calcit-Bänder in dunklen Karbonaten, ähnlich den violetten Fluoriten vom ‚Typ Laussa‘. Die *Steirische Kalkspitze* bildet einen östlichen Ausläufer der Radstädter Trias. Fluorit findet sich nur in lokal begrenzten, wenig überprägten dunkelgrauen Karbonaten.

Die Lokalität *Obernberg am Brenner* liegt nach TOLLMANN (1977) in den obersten Horizonten des Wetterstein-Dolomits. Die Haldenfunde violetter und farbloser Fluorite gehören einer hydrothermalen Ganglagerstätte an und wurden wegen ihrer Zugehörigkeit zu metamorphen Einheiten des Mesozoikums zu Vergleichszwecken untersucht, was auch beim Vorkommen vom *Erlacher Bock* im Stangalm-Mesozoikum zutrifft.

### Probenvorbereitung und Arbeitsmethoden

Es wurden von jedem der Fundpunkte repräsentative Fluorit-Proben sowie Proben von einigen Träger- und Nebengesteinen genommen. Für das Vorkommen *Weißbeck* standen 43 Proben zur Verfügung, für *Riedingsee* 30, für die Lokalität *Vorderkrimml* 23, für *Gnadenalm* 9 und für die *Steirische Kalkspitze* 4. Für *Obernberg am Brenner* waren es 6 und für den *Erlacher Bock* 1 Probe. Die Probennummern für *Weißbeck* sind W1-W40, für *Riedingsee* R1-R37, für *Vorderkrimml* VK1-VK31, für *Gnadenalm* G2-G11, für *Steirische Kalkspitze* S1-S4, für *Obernberg* OB3-OB9 und für *Erlacher Bock* EB1; dazu ergänzend bedeutet B blaue Farbe, F farblos, G grün, V violett, K und NG stehen für Kalk bzw. Nebengestein (beispielsweise ist die Probe W15-2G ein grüner Flussspat vom *Weißbeck*, R9-NG eine Nebengesteinsprobe vom *Riedingsee*). Von diesen vorhandenen Proben erfolgte eine weitere Auswahl für die jeweils eingesetzten Untersuchungsmethoden. Auf Grundlage einer umfangreichen Dissertation mit detaillierter Angabe von Analysendaten und verwendeten Methoden gibt KOSS (1998) einen kurzen Überblick über die an den angeführten Fluoriten durchgeführten Untersuchungen.

Für die Analyse der zu erwartenden niedrigen Spurenelement-Konzentrationen, wurden sowohl die Methode der *Neutronenaktivierungs-Analyse (INAA)*, als auch die Methode der *Plasmaemissions-Massenspektrometrie (ICP-MS)* angewendet. Für die Analysen mittels *INAA* wurden kleine reine Fluorit Bruch- und Spaltstücke ausgewählt, die in Bestrahlungs-Kapseln eingebracht und luftdicht verschweißt wurden. Die entsprechend vorbereiteten Proben wurden im *Triga Mark II-Forschungsreaktor* des Atominstututs der Österreichischen Universitäten mit thermischen Neutronen bestrahlt. Es wurden HpGe-Detektoren (High-purity

Germanium) von *EG&G ORTEC* verwendet (KOEBERL, 1993). Die über *INAA*-Daten erfolgte Abschätzung der zu erwartenden Element-Konzentrationen, dienten als Grundlage für die *ICP-MS*-Analysen. Dafür wurden Aufschluss-Lösungen mit den entsprechenden Verdünnungsgraden hergestellt. Das mikroskopisch auf Reinheit überprüfte, gepulverte Fluorit-Material wurde in Teflon-Tiegeln eingewogen (100 bis 200 mg), mit ( $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ ) sowie HF aufgeschlossen und der Rückstand mit ( $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ) aufgenommen. Der Aufschluss der karbonatischen Nebengesteine erfolgte ausschließlich mit  $\text{HNO}_3$ . Verdünnungsfaktoren von 2500 für Fluorite und 1250 für die Nebengesteine lieferten optimal reproduzierbare Ergebnisse. Die Messungen erfolgten mit einem *Perkin-Elmer ELAN 5000 ICP-Massenspektrometer* und wurden am Österreichischen Forschungs- und Prüfzentrum Arsenal durchgeführt. Letztlich erwies sich die *ICP-MS* als ideale Methode für die angestrebten Analysen, insbesondere für die Bestimmung der Seltenen Erden-Elemente (vgl. KOSS & GÖTZINGER, 1996).

Für die Untersuchung von Einschlüssen in den Fluoriten sind die Methoden der *Fourier-Transform-Infrarot (FTIR)-Spektroskopie*, der *Mikrothermometrie* sowie der *REM-EDX-Analytik* von außerordentlicher Bedeutung. Mit Hilfe der *FTIR-Spektroskopie* können vor allem flüssige und gasförmige Einschlüsse (‘Fluid Inclusions’, FIs) mit hoher Empfindlichkeit nachgewiesen werden. Es lassen sich aber auch submikroskopische Mineraleinschlüsse bestimmen. Diese Methode ist gerade bei Fluoriten besonders gut geeignet, da  $\text{CaF}_2$  für IR-Strahlung im Wellenzahl-Bereich größer als  $1200 \text{ cm}^{-1}$  vollkommen transparent ist. Gemessen wurden Spaltplättchen mit verschiedener Dicke (0,2 bis 3,0 mm), die auf Messing-Platten mit unterschiedlichen, die Messfeldgröße bestimmenden Bohrungen, befestigt wurden. Die Messungen wurden mit einem *Perkin-Elmer FTIR-Spektrometer 1760 X* im Spektralbereich  $4500$  bis  $1100 \text{ cm}^{-1}$  durchgeführt.

Zur weiteren, *mikrothermometrischen Untersuchung* der in den Fluoriten enthaltenen Fluid-Einschlüsse wurde ein mit einem *Linkam Heiz-/Kühltisch* kombiniertes *Olympus* Mikroskop verwendet. Die Abkühlung der Proben zur Bestimmung der Einschluss-Salinitäten erfolgte im  $\text{LN}_2$  Fluss, zur Feststellung der Homogenisierungs-Temperaturen lässt sich die Temperatur bis auf  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  erhöhen. Es wurden Spaltplättchen hergestellt, deren Dicke zwischen 0,1 und 0,8 mm lag. Die Bestimmung der  $\text{NaCl}$ -Salinität erfolgt dabei über die Bestimmung des Schmelzpunktes ( $T_M$ ) der gefrorenen  $\text{H}_2\text{O}$ -Phase. Die Gefrierpunkts-Erniedrigung wurde über ein von POTTER et al. (1978) entwickeltes Diagramm in einen Salinitäts-Wert übergeführt, der sich auf eine reine  $\text{NaCl}$ -haltige Lösung bezieht und in Gew.%  $\text{NaCl}$ -Äquivalent angegeben wird. Beim Aufheizen der Probe wird die Homogenisierungs-Temperatur ( $T_H$ ) bestimmt, bei der die  $\text{H}_2\text{O}$ -Gasphase in die flüssige Phase übergeht, und die als ungefähre Bildungstemperatur der Fluorite interpretiert werden kann.

Mit der *REM-EDX Analytik* lassen sich nicht nur Mineraleinschlüsse bestimmen, sondern es können auch die Kristallisate eingeschlossener Lösungen chemisch charakterisiert werden (vgl. GÖTZINGER, 1994). Die entsprechenden Untersuchungen wurden mit einem *JEOL JSM 6400 Scanning Electron Microscope* durchgeführt. Die Einrichtungen zur Energie-dispersiven Röntgen-Analytik stammten von *Link Analytical*.

*Tabelle 1: ICP-MS Analysen der Seltenen Erden-Elemente ausgewählter Fluorite von Weißbeck (W), Riedingsee (R) und Vorderkrimml (VK). Spurenelement-Gehalte in ppb.*

	<i>W15-2G</i>	<i>W34-1V</i>	<i>R10-2G</i>	<i>R11-1F</i>	<i>VK1-1B</i>	<i>VK2-1B</i>
<i>La</i>	4190	1300	2790	3020	1470	908
<i>Ce</i>	9410	2530	6190	5710	4950	3450
<i>Pr</i>	1420	420	969	768	1020	797
<i>Nd</i>	6690	2110	4750	3310	6710	5330
<i>Sm</i>	1580	550	1120	462	2520	2270
<i>Eu</i>	415	146	307	91	585	511
<i>Gd</i>	2090	800	1670	575	3620	3000
<i>Tb</i>	440	166	333	86	862	748
<i>Dy</i>	2520	1040	2130	481	6000	4990
<i>Ho</i>	520	227	451	103	1370	1160
<i>Er</i>	1260	540	1120	253	3710	3180
<i>Tm</i>	133	51	112	23	440	372
<i>Yb</i>	630	270	540	106	2280	1910
<i>Lu</i>	65	31	56	12	248	211

*Tabelle 2: ICP-MS Analysen der Seltenen Erden-Elemente ausgewählter Fluorite von Gnadenalm (G), Steirische Kalkspitze (S), Obernberg am Brenner (OB) und Erlacher Bock (EB). Spurenelement-Gehalte in ppb.*

	<i>G5-1V</i>	<i>G7-1V</i>	<i>S1-3F</i>	<i>OB4-F</i>	<i>OB8-V</i>	<i>EB1-V</i>
<i>La</i>	47	128	83	489	277	681
<i>Ce</i>	36	93	105	724	496	883
<i>Pr</i>	13	17	27	113	98	115
<i>Nd</i>	18	59	118	541	542	457
<i>Sm</i>	11	26	48	152	286	93
<i>Eu</i>	3	40	14	75	359	36
<i>Gd</i>	11	27	87	241	488	133
<i>Tb</i>	2	3	17	44	96	21
<i>Dy</i>	13	15	127	252	507	112
<i>Ho</i>	4	5	31	45	93	20
<i>Er</i>	10	11	87	88	177	43
<i>Tm</i>	1	3	10	8	13	4
<i>Yb</i>	6	19	52	30	59	18
<i>Lu</i>	1	6	6	3	11	1

Abs. Häufigkeiten (ppm)

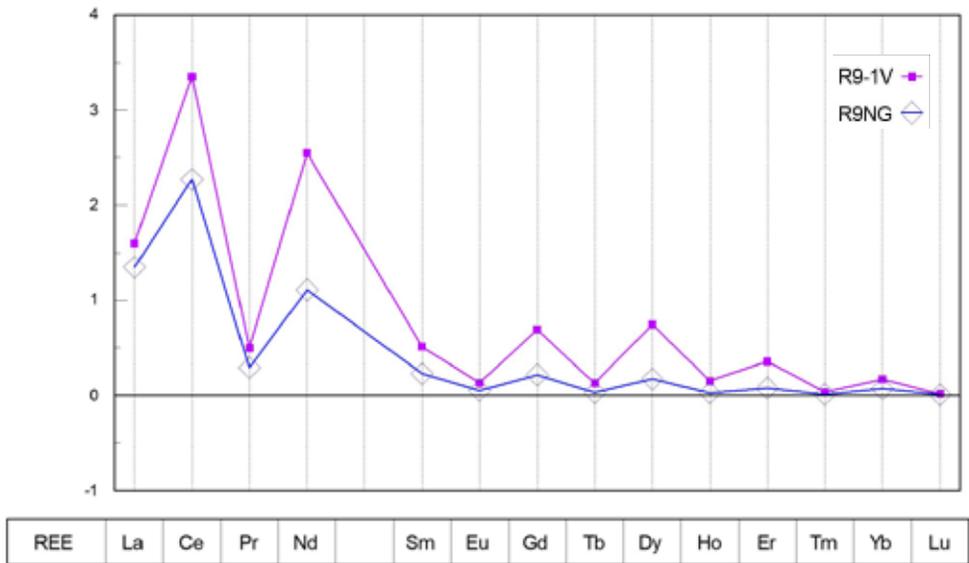


Abb. 1: Absolute SEE-Häufigkeiten in ppm (ICP-MS Daten) eines violetten Fluorits (R9-1V) und des zugehörigen karbonatischen Nebengesteins (R9-NG) vom Vorkommen Riedingsee.

Die Untersuchung von *Dünnschliffen* erfolgte an einem Schliffmaterial mit 100 bis 500  $\mu\text{m}$  Schliffdicke. Neben Dünnschliffen von Fluorit-Kristallen und Fluorit-führenden Gesteinen handelte es sich auch um Dünnschliffe von Nebengesteinen der Fluorit-Vorkommen. Ebenso wurden Proben von Nebengesteinen mit der *F-sensitiven Elektrode* untersucht, wobei auf Proben von angrenzenden Diaphthorit-Zonen besonderes Augenmerk gelegt wurde.

## Ergebnisse

### Spurenelement-Analytik

In den folgenden Tabellen sind ausgewählte ICP-MS Analysendaten von Fluorit-Proben der oben angeführten Vorkommen zusammengefasst. Tabelle 1 enthält die Spurengehalte der Seltenen Erden von den Fluoriten der Vorkommen *Weißbeck*, *Riedingsee* und *Vorderkrimml*, Tabelle 2 von den Vorkommen *Gnadenalm*, *Steirische Kalkspitze*, *Obernberg* und *Erlacher Bock*. In Tabelle 3 sind die Spurengehalte der Elemente Th, Sc und Y angegeben. Außerdem sind die SEE-Spurengehalte von ausgewählten Nebengesteins-Proben der Fluorite von den Vorkommen *Riedingsee*, *Vorderkrimml*, *Gnadenalm* und *Steirische Kalkspitze* in Tabelle 4 angeführt. Wie den graphischen Darstellungen der SEE-Spurengehalte in Abb. 1 und Abb. 2 zu entnehmen ist, zeigt sich ein eindeutiger Zusammenhang zwischen den SEE-Gehalten der Fluorite und den entsprechenden karbonatischen Nebengesteinen.

### Fluid Einschlüsse (Fluid Inclusions ,FIs‘)

Nach orientierenden mikroskopischen Untersuchungen zur Abschätzung der Konzentration an Fluid Einschlüssen, erfolgten die oben angeführten Untersuchungen auf Grundlage der FTIR-Spektroskopie, der Mikrothermometrie sowie der REM-EDX Analytik.

*Tabelle 3: ICP-MS Analysen der Spurenelemente Th, Sc und Y ausgewählter Fluorite von Weißeck (W), Riedingsee (R), Vorderkrimml (VK), Gnadenalm (G), Steirische Kalkspitze (S) und Obernberg am Brenner (OB). Spurenelement-Gehalte von Th und Sc in ppb, von Y in ppm.*

	W15-2G	R9-1V	VK1-1B	G5-1V	S1-3F	OB4-1F
Th <sub>ppb</sub>	42	43	1120	59	16	127
Sc <sub>ppb</sub>	200	78	116	97	97	98
Y <sub>ppm</sub>	39,2	17,4	110,0	0,8	4,2	4,9

*Tabelle 4: ICP-MS Analysen der Seltenen Erden-Elemente ausgewählter karbonatischer Fluorit-Nebengesteine von Riedingsee (R), Vorderkrimml (VK), Gnadenalm (G) und Steirische Kalkspitze (S). Spurenelement-Gehalte in ppb.*

	R37-NG	R10-NG	VK28-K	VK27-K	G10-NG	S3-K
La	2640	1110	1050	1220	415	3490
Ce	5580	1800	2130	2320	828	4360
Pr	713	225	235	273	93	732
Nd	2710	815	986	1010	397	2870
Sm	612	148	193	204	67	516
Eu	173	34	38	39	19	112
Gd	677	155	191	186	100	630
Tb	104	20	29	32	13	96
Dy	622	103	157	158	84	481
Ho	122	20	30	31	18	96
Er	342	58	78	90	48	265
Tm	47	7	12	12	6	34
Yb	334	41	71	79	28	225
Lu	46	6	10	10	4	30

### *FTIR-Spektroskopie*

Die FTIR-Spektren der Fluorite vom *Weißeck-Riedingsee*-Gebiet zeigen große Unterschiede in den Intensitäten der H<sub>2</sub>O Streckschwingungs-Bande bei etwa 3400 cm<sup>-1</sup> und der H<sub>2</sub>O Knickschwingungs-Bande bei etwa 1640 cm<sup>-1</sup>, was auf Unterschiede in den FI-Gehalten hinweist. Gleiches gilt für die generell geringen CO<sub>2</sub> Gehalte, die sich durch starke Schwankungen der Streckschwingungs-Bandenintensität bei 2350 cm<sup>-1</sup> bemerkbar machen (siehe Abb. 3). Durch das Auftreten der anti-symmetrischen Streckschwingung einer (CO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup> Gruppe bei etwa 1460 cm<sup>-1</sup>, ergibt sich ein Hinweis auf vorhandene Calcit-Einschlüsse. Wie Abb. 4 zeigt, liefern die FTIR-Spektren auch Hinweise auf die Anwesenheit feinst

Abs. Häufigkeiten (ppm)

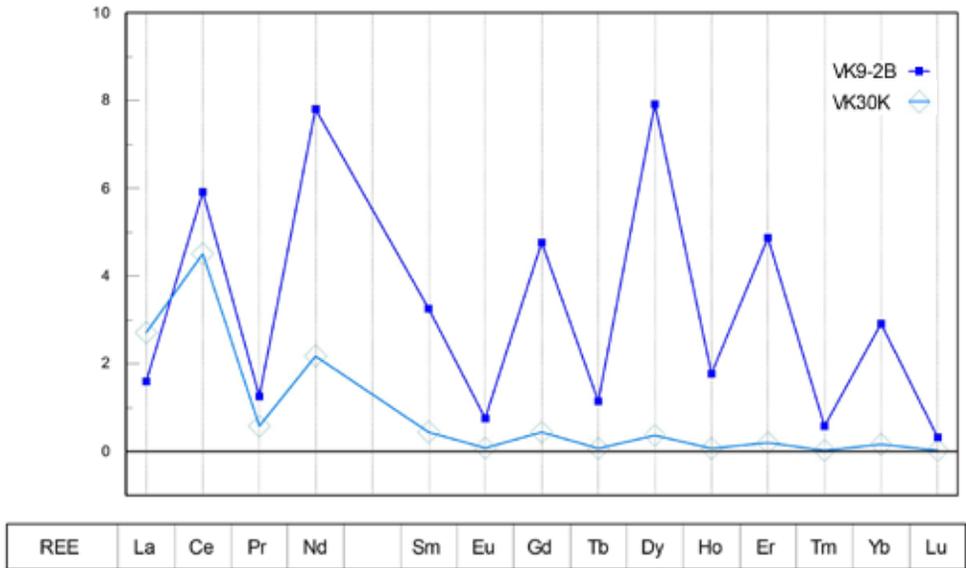


Abb. 2: Absolute SEE-Häufigkeiten in ppm (ICP-MS Daten) eines blauen Fluorits (VK9-2B) und des zugehörigen hellen karbonatischen Nebengesteins (VK30-K) vom Vorkommen Vorderkrimml.

verteilter, submikroskopischer OH-haltiger Mineral-Einschlüsse. Eine Nebenbande bei  $3620\text{ cm}^{-1}$  auf der höher-energetischen Seite der  $\text{H}_2\text{O}$  Streckschwingungs-Bande (oft nur als Bandenschulter beobachtbar) entspricht der OH-Streckfrequenz von Muskovit (BERAN, 2002). Das Vorkommen von feinst-körnigem Muskovit (Sericit) macht sich häufig als partielle Trübung von Kristallen bemerkbar. Auffällig ist das Auftreten von relativ starken Banden bei  $1540$ ,  $1410$  und  $1220\text{ cm}^{-1}$  eines gelbgrünen Fluorits vom *Riedingsee*, die auf ‚Farbzentren‘ zurückzuführen sind (Abb. 5). Nach BILL & CALAS (1978) sind diese Banden für gelbe Fluorite charakteristisch (‚yellow centers‘), treten aber auch in Abhängigkeit vom Gelb-Anteil in grünen Fluoriten auf. Wie bei den Fluoriten von *Weißbeck-Riedingsee* sind auch bei den *Vorderkrimml*-Fluoriten vereinzelt (OH) Banden und ( $\text{CO}_3$ ) Banden mit dem Hinweis auf kleinste Muskovit- und Calcit-Einschlüsse zu beobachten. Die FTIR-Spektren der FIs von farblosen Fluoriten der *Steirischen Kalkspitze* zeigen lediglich die  $\text{H}_2\text{O}$  Banden und liefern keine Hinweise auf signifikant vorhandenes  $\text{CO}_2$ . Die FIs der farblosen Fluorite von *Obernberg am Brenner* sind äußerst  $\text{H}_2\text{O}$ -reich und arm an  $\text{CO}_2$ ; die Lage des  $\text{H}_2\text{O}$  Banden-Maximums bei  $3435\text{ cm}^{-1}$  lässt auf eine erhöhte NaCl-Salinität schließen (GÖTZINGER, 1990). Allgemein soll darauf hingewiesen werden, dass die FTIR-Spektren der Fluorite keine Hinweise auf einen möglichen Ersatz von F- Ionen durch (OH)- Gruppen liefern, wie es z.B. im Sellait  $\text{MgF}_2$  tetr (Rutil-Struktur) durch eine bei  $3615\text{ cm}^{-1}$  auftretende OH Bande von BERAN & ZEMANN (1985) beobachtet wurde.

### Mikrothermometrie

Es wurden relativ FI-reiche Partien verschieden gefärbter Fluorite von *Weißbeck* ausgewählt und mit dem Heiz-/Kühltisch untersucht, wobei auf eine deutliche Abgrenzung der  $\text{H}_2\text{O}$  Gasblasen gegenüber der flüssigen Phase von primären FIs

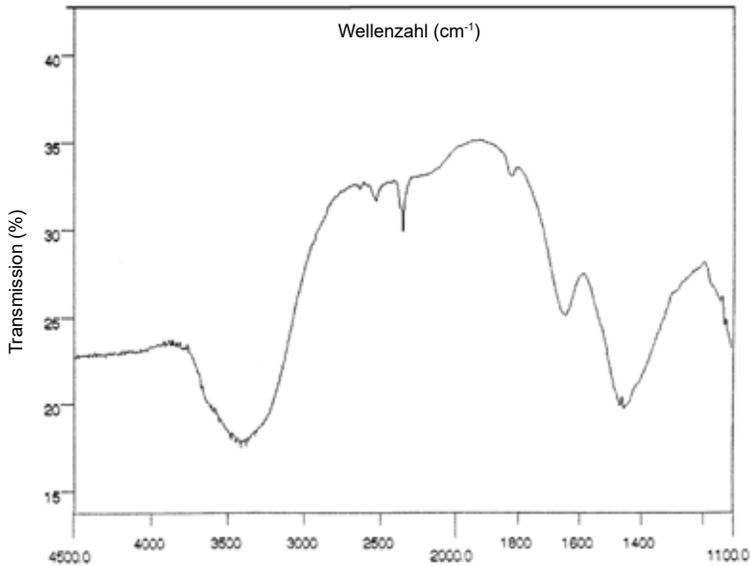


Abb. 3: FTIR-Spektrum eines blauen Fluorits von Weißbeck im Bereich 4500-1100  $\text{cm}^{-1}$ . Neben den beiden  $\text{H}_2\text{O}$  Banden bei etwa 3400  $\text{cm}^{-1}$  und 1640  $\text{cm}^{-1}$ , ist die schwache, scharfe  $\text{CO}_2$  Bande bei 2350  $\text{cm}^{-1}$ , Fluid-Einschlüssen zuzuordnen. Daneben findet sich eine relativ starke Bande bei 1460  $\text{cm}^{-1}$ , die von feinsten Calcit-Einschlüssen im Fluorit herrührt.

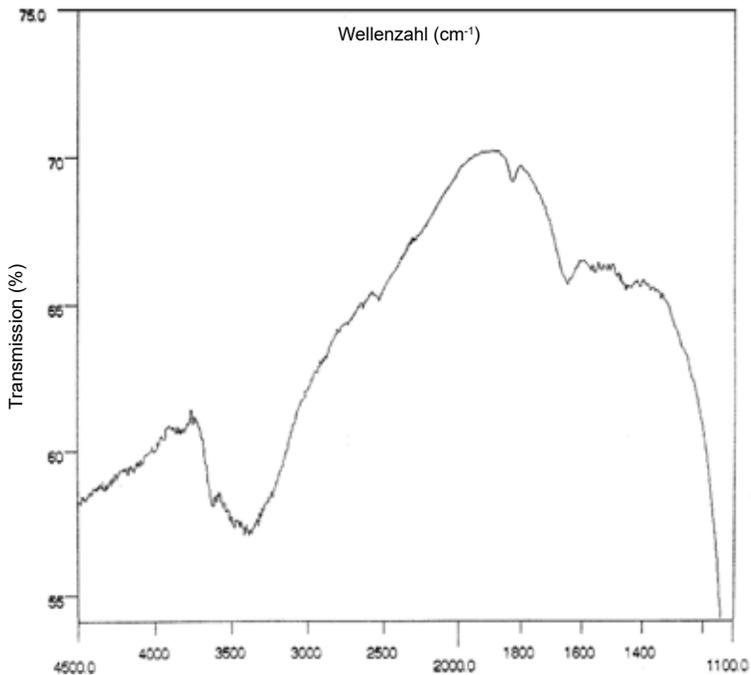


Abb. 4: FTIR-Spektrum eines grünen Fluorits von Weißbeck, der neben den beiden  $\text{H}_2\text{O}$  Banden des Fluid-Einschlusses eine deutliche Nebenbande bei 3620  $\text{cm}^{-1}$  zeigt, die der OH Streckschwingungs-Bande von Muskovit-Einschlüssen im Fluorit zuzuordnen ist.

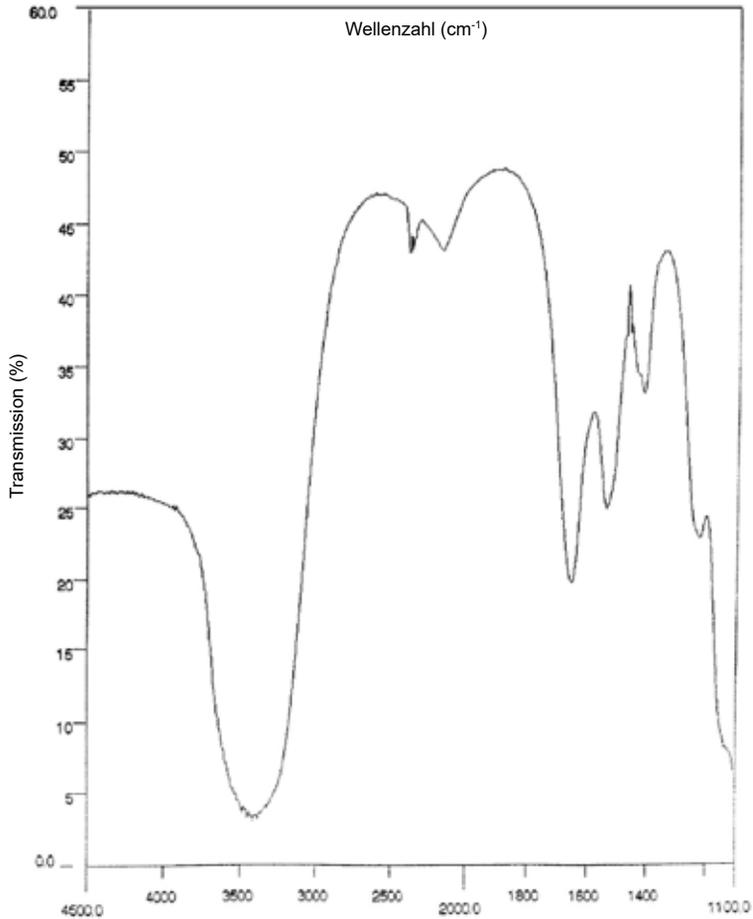


Abb. 5: FTIR-Spektrum eines gelbgrünen Fluorits von Riedingsee, der neben den von Fluid-Einschlüssen herrührenden  $H_2O$  und  $CO_2$  Banden, zusätzliche Banden bei 1540, 1410 1220  $cm^{-1}$  zeigt, die von gelben ‚Farbzentren‘ (‚yellow centers‘ nach BILL & CALLAS, 1978) herrühren.

geachtet wurde. In Abb. 6 sind die im Bereich von etwa 145-185 °C liegenden Homogenisierungs-Temperaturen ( $T_H$ ) der violetten, grünen, farblosen und blauen Fluorite von *Weißbeck* dargestellt. Die Schmelzpunkte ( $T_M$ ) betragen für die violetten, grünen und farblosen Fluorite -1,6 °C, für die blauen Fluorite -2,5 °C, was Salinitäts-Werten von 2,6 und 4,1 Gew.%  $NaCl_{\text{äquiv}}$  entspricht. Für die violetten, grünen und farblosen Fluorite von *Riedingsee* wurden  $T_H$  Werte von 140-160 °C gemessen. Die Salinitäts-Werte für die violetten Fluorite wurden mit 1,6-2,8 und für die grünen und farblosen Fluorite mit 1,4-1,7 Gew.%  $NaCl_{\text{äquiv}}$  bestimmt. Die  $T_H$  Werte von den FIs der blauen Fluorite von *Vorderkrimml* liegen zwischen 124 und 142 °C, die Salinitäten liegen im Bereich von 1,7 bis 3,0 Gew.%  $NaCl_{\text{äquiv}}$ .

#### REM-EDX Analytik

Das charakteristische Beispiel eines mit Silikat-Phasen teilweise gefüllten

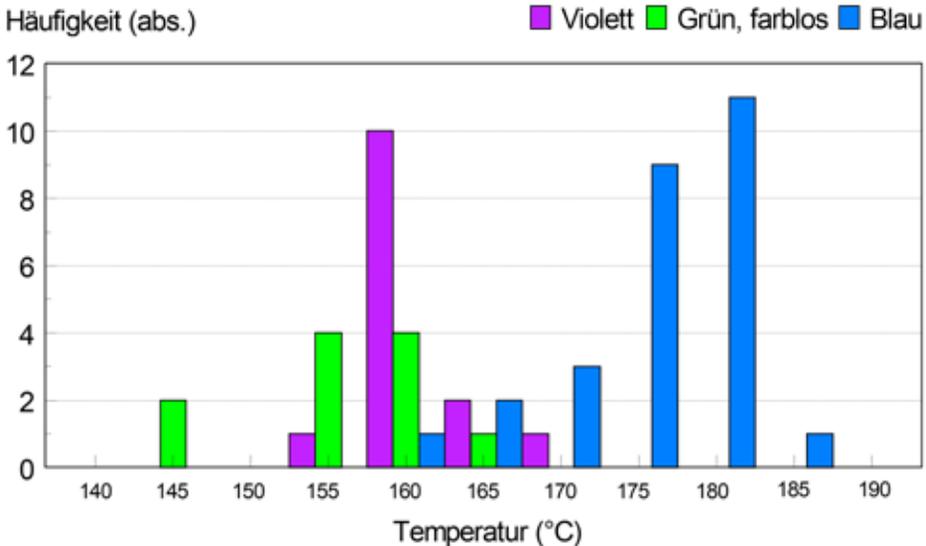


Abb. 6: Graphische Darstellung der mikrothermometrisch bestimmten Homogenisierungstemperaturen ( $T_h$ ) von Fluid Einschlüssen verschieden gefärbter Fluorite von Weißbeck.

Hohlraums in einem Fluorit von *Riedingsee* ist in Abb. 7 dargestellt. Die EDX-Analysen zeigen, dass hier Mg-haltiger Muskovit und Chlorit mit unterschiedlichen Fe-Gehalten als Einschluss-Mineraie vorkommen. Im Hinblick auf die Frage nach der F-Quelle ist das Vorkommen einer Diaphthorit-Zone an der Basis der Radstädter Trias im unmittelbaren Verband mit den Fluorit-führenden Karbonaten von Bedeutung. Phyllite und Grünschiefer, die wesentliche Bestandteile der Diaphthorite bilden, setzen sich neben Quarz und Calcit aus Mg-haltigen, F-armen Muskoviten und Chloriten (Pennin-Klinochlor) zusammen und entsprechen damit den in den kleinsten Fluorit-Hohlräumen festgestellten Schichtsilikaten. Die Bestimmung der FI-Residuate zeigt die Anwesenheit von K, Ca, Cl und S, wobei kleinste Kristalle von KCl nachgewiesen werden konnten, vorhandenes  $\text{CaSO}_4$  lässt sich vermuten. In Fluoriten von *Vorderkrimml* wurde NaCl als FI-Kristallisat festgestellt. In Hohlräumen der Fluorite von *Obernberg* wurden kleinste Zinkblende-Kristalle nachgewiesen.

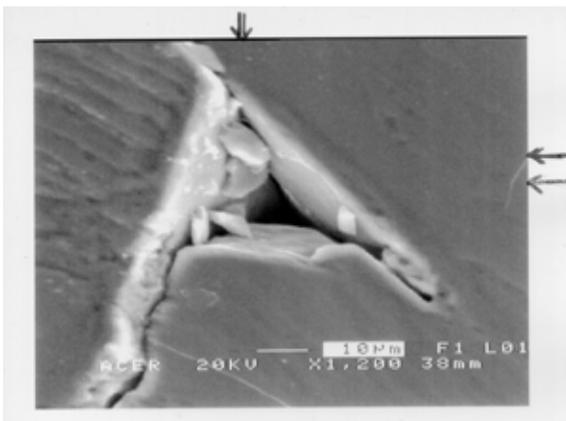


Abb. 7: REM-Aufnahme eines mit Muskovit (dunkle Pfeile) und Chlorit (helle Pfeile) teilweise gefüllten, relativ großen Hohlraums (10er  $\mu\text{m}$ -Bereich) eines Fluorit-Kristalls von Riedingsee.

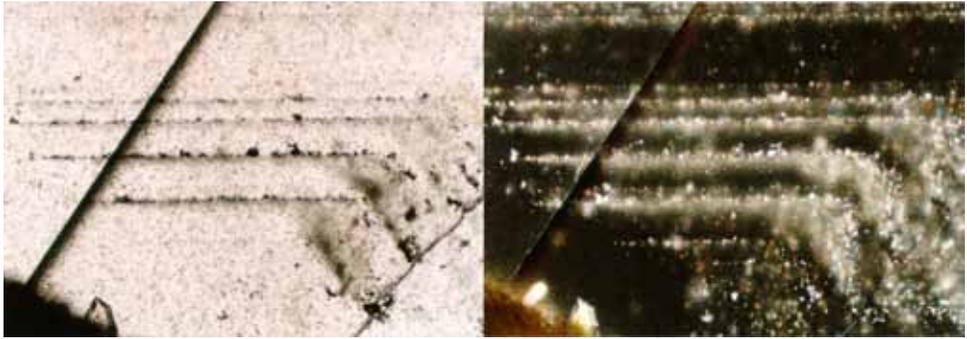


Abb. 8: Dünnschliff-Bild eines Fluorits von Weißbeck mit von Calcit-Einschlüssen herrührenden zonierten Wachstumsstrukturen; (linkes Bild: einf. Pol., rechtes Bild: +Pol., 40-fache Vergr.).

### Durchlicht-Mikroskopie

Abb. 8 zeigt das Dünnschliff-Bild eines Fluorits vom *Weißbeck* mit von Calcit-Einschlüssen abgebildeten zonierten Wachstums-Strukturen. Abb. 9 zeigt im Dünnschliff den etwas aufgearbeiteten Kontakt eines Fluorits zum karbonatischen Nebengestein. Demnach weisen die Dünnschliff-Bilder in Verbindung mit dem Gelände-Befund auf eine epigenetische Bildung der Fluorite von *Weißbeck-Riedingsee* hin. Im Dünnschliff der Abb. 10 ist die enge Verwachsung des Mg-haltigen, F-armen Muskovit mit Chlorit in einem Phyllit der Diaphthorit-Zone zu sehen. Im Zuge einer retrograden Metamorphose kann von einem rekristallisierten ursprünglich F-reichen Muskovit, die Freisetzung von Fluor angenommen werden. Ähnlich den Fluoriten des *Weißbeck-Riedingsee* Gebietes, zeigen die blauen Fluorite von *Vorderkrimml* kleinste Muskovit- und Calcit-Einschlüsse. Auch die karbonatischen Nebengesteine dieser Fluorite sind reich an Muskovit. Bei der hier fehlenden Diaphthorit-Zone, könnten die Karbonate als F-Quelle in Betracht gezogen werden. Allerdings entsprechen die violetten Fluorite der Lokalität *Falkenstein* den Fluoriten vom ‚Typ Laussa‘. Auch die Fluorite von der *Gnadenalm*, der *Steirischen Kalkspitze* und vom *Erlacher Bock* weisen auf genetische Beziehungen zum ‚Typ Laussa‘ hin (GÖTZINGER, 1985; GÖTZINGER & WEINKE, 1984).

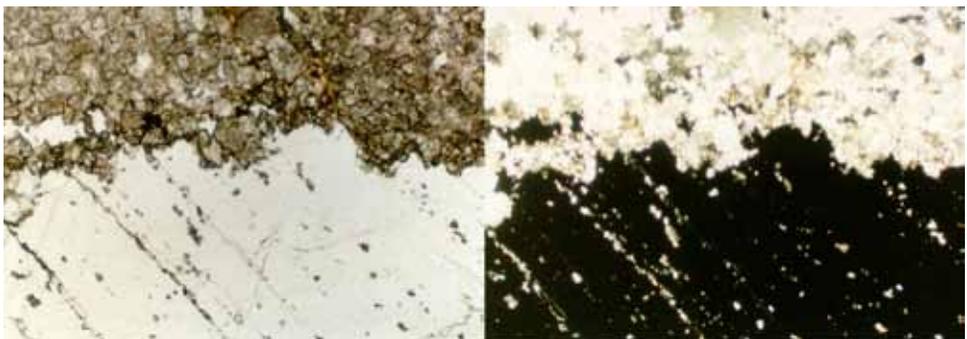


Abb. 9: Dünnschliff-Bild eines im aufgearbeiteten Kontakt zum karbonatischen Nebengestein liegenden Fluorits der Lokalität Weißbeck; (linkes Bild: einf. Pol., rechtes Bild: +Pol., 40-fache Vergr.).

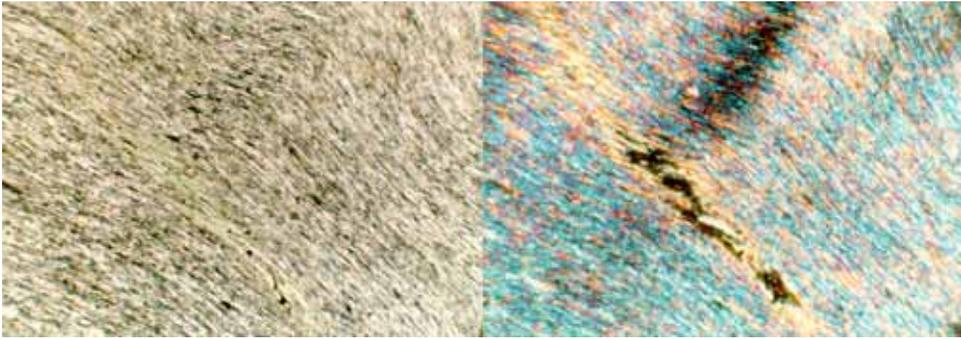


Abb. 10: Dünnschliff-Bild der Muskovit-Chlorit Verwachsung eines Phyllits der Diaphthorit-Zone (Twenger Kristallin) im Bereich des Fluorit-Vorkommens von Riedingsee; (linkes Bild: einf. Pol., rechtes Bild: +Pol., 20-fache Vergr.).

### Fluor-Messung (Fluor-sensitive Elektrode)

Es wurden die F-Gehalte sowohl der Gesteine der Diaphthorit-Zone (Phyllite, Grünschiefer) als auch der karbonatischen Nebengesteine der Fluorite von *Riedingsee* sowie die F-Gehalte der karbonatischen Nebengesteine der Fluorite von *Vorderkrumml* bestimmt. Die hellen, gelblichweißen Karbonate der Fluorite von *Riedingsee* enthalten 550 ppm und jene von *Vorderkrumml* 460 ppm F. Die F-Gehalte der dunklen Karbonate von *Falkenstein* liegen zwischen 170 und 370 ppm. Die F-Gehalte der Diaphthorite von *Riedingsee* liegen im Bereich von 520 bis 940 ppm und sind in Abb. 11 graphisch dargestellt. Die Diaphthorit-Probe R29-K besteht überwiegend aus Quarz und Calcit mit etwa 30 Vol% Muskovit. In der Probe R30-K beträgt der Schichtsilikat-Anteil 80 Vol%, wobei Chlorit gegenüber F-haltigen Muskovit leicht dominiert. In R31-K überwiegt bei gleichem Schichtsilikat-Anteil der Muskovit gegenüber Chlorit. In R32-K dominiert bei einem 60 Vol% Schichtsilikat-Anteil der Muskovit. Vereinzelt, mit einer CAMECA Mikrosonde durchgeführte semi-quantitative F-Bestimmungen von Muskoviten ergaben F-Gehalte im Bereich einiger Hundertstel Gew.%.

### **Diskussion**

Zweifelsfrei wird das für die Bildung der Fluorite notwendige Calcium über Fluid-Transport von den kalkigen Begleitgesteinen zur Verfügung gestellt. Prinzipiell kommen als Quelle des Fluors auch die F-Gehalte der Karbonate in Frage. Vor allem aber sind die F-Gehalte der Muskovit-führenden Phyllite von benachbarten Diaphthoriten zu berücksichtigen, die bei einer retrograden Metamorphose freigesetzt werden. Eine Umbildung von Calcit zu Fluorit beim Kontakt eines F-reichen Fluids mit Karbonaten wurde von GRAYSON (1956) erstmals beschrieben und experimentell durchgeführt.

Einen wesentlichen Beitrag zur Klärung genetischer Fragen liefern die Spurengehalte der Seltenen Erden-Elemente (SEE). In Abb. 12 sind ausgewählte Chondrit-normierte charakteristische SEE-Verteilungsmuster von Fluoriten der untersuchten Vorkommen zusammengefasst. Ebenso ist das Verteilungsmuster eines ‚Typ Laussa‘-Fluorits dargestellt. Den Fluoriten gemeinsam ist eine sehr

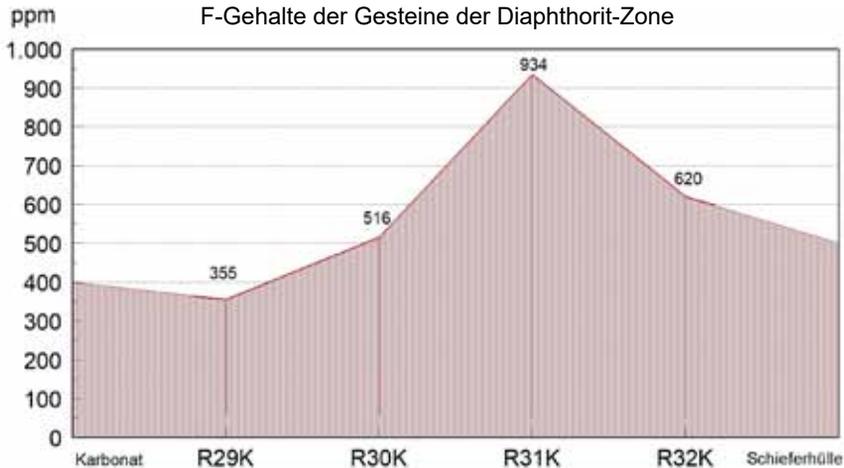


Abb. 11: Graphische Darstellung der Fluor-Konzentrationen in Gesteinen einer Diaphthorit-Abfolge (R29-K bis R32-K), ausgehend vom karbonatischen Nebengestein des Fluorit-Vorkommens von Riedingsee. Erläuterungen dazu siehe Text.

schwach ausgeprägte negative Ce-Anomalie, bei einer sehr deutlichen negativen Eu-Anomalie. Diesbezügliche Ausnahmen stellen die Fluorite von *Obernberg* dar. Auffällige Ähnlichkeiten zum Verteilungsmuster vom ‚Typ Laussa‘ zeigen sich in den Fluoriten der *Gnadenalm* und im *Erlacher Bock*.

Der Vergleich der SEE-Verteilungsmuster der Fluorite mit jenen der hellen kalkigen Nebengesteine zeigt, wie in Abb. 13 am Beispiel des Vorkommens *Riedingsee* zu sehen ist, einen klaren Zusammenhang. Gleiches wird auch beim Vorkommen *Weißbeck* beobachtet, was den Hinweis auf eine SEE-Mobilisierung aus dem kalkigen Nebengesteinen liefert. Die Anreicherung an schweren SEE in den Fluoriten gegenüber den Nebengesteinen kann auf die Komplexbildung der SEE mit Fluor zurückgeführt werden (LÜDERS et al., 1993; MÖLLER, 1991). Auch die Daten der *Vorderkrimml*-Fluorite entsprechen denen von *Weißbeck-Riedingsee* (vgl. dazu Abb. 1 und Abb. 2), womit die genetische Verwandtschaft naheliegend ist. Wie aus den FTIR-spektroskopischen Untersuchungen hervorgeht, zeigen die Fluorite von *Vorderkrimml* die gleichen feinsten Muskovit- und Calcit-Einschlüsse wie die Fluorite von *Weißbeck-Riedingsee*. Ebenso enthalten die Fluid-Einschlüsse dieses Vorkommens sowohl H<sub>2</sub>O als auch CO<sub>2</sub>. Von den mikrothermometrischen Untersuchungen der FIs können Bildungstemperaturen für die *Weißbeck-Riedingsee* Fluorite von 155-175 °C abgeschätzt werden, für die *Vorderkrimml* Fluorite von etwa 135 °C. Mit Salinitäts-Werten der violetten, grünen und farblosen *Weißbeck*-Fluorite von etwa 2,6 Gew.% NaCl<sub>equiv.</sub> sowie der violetten *Riedingsee*-Fluorite von 1,6 bis 2,8 und der grünen und farblosen von etwa 1,5, und ebenso der Fluorite von *Vorderkrimml* mit Salinitäten im Bereich 1,7 bis 3,0, liegen alle Werte in einem annähernd vergleichbaren Bereich.

Im Zusammenhang mit der Frage nach den Fluor-Gehalten der karbonatischen Nebengesteine ergaben die Analysen für die hellen Karbonate der Lokalität *Riedingsee* 550 ppm F. Im speziellen Fall, sind bei dem Vorkommen *Weißbeck-Riedingsee*, die unterhalb der Karbonate liegenden Diaphthorite eine sehr

## Chondrit-normierte Häufigkeiten

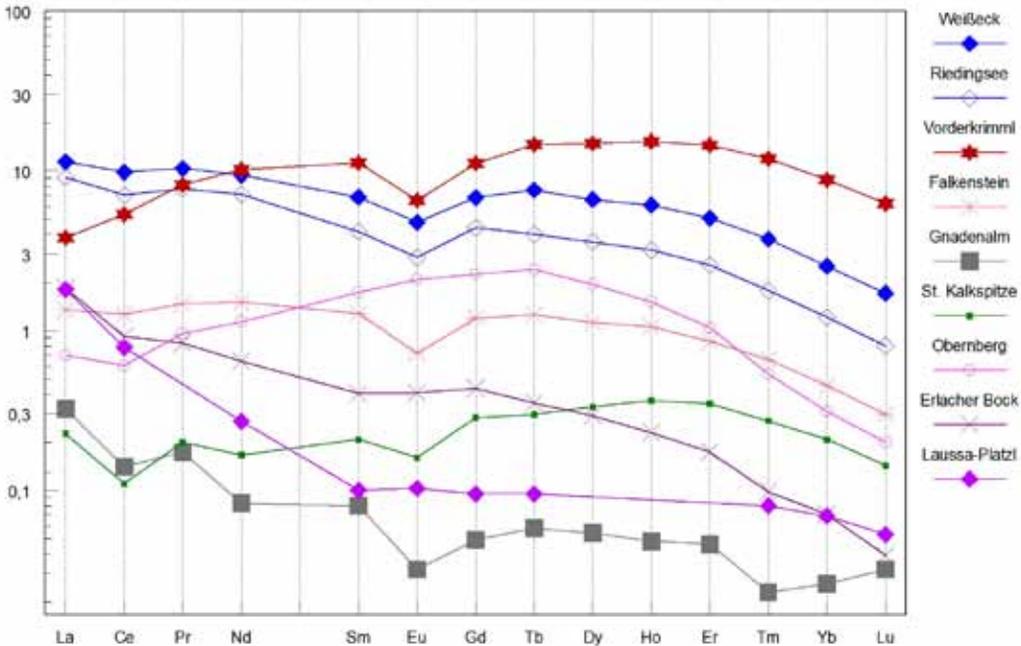


Abb. 12: Ausgewählte, typische Chondrit-normierte SEE-Verteilungsmuster von Fluoriten der untersuchten Lokalitäten. Zum Vergleich ist das Verteilungsmuster eines syngenetisch gebildeten ‚Typ Laussa‘-Fluorits angegeben.

wahrscheinliche Fluor-Quelle. Im Besonderen sind es die F-Gehalte der Muskovite in den Phylliten, die den Diaphthoriten maximale Fluor-Gehalte von 940 ppm verleihen. Diese Muskovite sind neben Chlorit auch als Einschluss-Mineralen in kleinsten Hohlräumen der Fluorite nachweisbar. Ebenso kommt Muskovit auch als submikroskopisches Einschluss-Mineral in Fluorit-Kristallen vor. Ein anderes Verhalten zeigt innerhalb des Fluorit-Vorkommens von *Vorderkrimml* die Lokalität *Falkenstein*. Wenngleich die Fluorite dieser Lokalität in ihrem Aussehen dem ‚Typ Laussa‘ ähnlich sind, entspricht die Häufigkeitsverteilung der SEE dieser Fluorite, bei niedrigeren Absolut-Gehalten, denen von *Vorderkrimml* (siehe Abb. 12). Diese ‚Typ Laussa‘-Fluorite selbst sind als remobilisierte Fluor-Quelle für die Bildung der *Vorderkrimml*-Fluorite in Betracht zu ziehen.

In Abb. 14 ist das SEE-Verteilungsmuster von *Gnadentaln*-Fluoriten dargestellt. Die äußerst niedrigen SEE-Gehalte liegen hier bis zu einem Faktor 100 unter den Konzentrationen der *Weißbeck*-*Riedingsee*- und *Vorderkrimml*-Fluorite. Beispielsweise liegen die La-Werte im Bereich zwischen 50 und 130 ppb, die Lu-Werte zwischen 1 und 6 ppb (vgl. Tabelle 1 und Tabelle 2). Neben ihrem Vorkommen in dunklen Karbonaten, ist das SEE-Verteilungsmuster der *Gnadentaln*-Fluorite etwa mit dem Fluorit vom ‚Typ Laussa‘ vergleichbar (siehe Abb.12). Die SEE-Verteilungsmuster von Fluorit und Nebengestein der *Steirischen Kalkspitze* sind in Abb. 15 dargestellt und zeigen sehr niedrige, etwa der *Gnadentaln* vergleichbare Absolut-Gehalte. Die hydrothermalen gangförmigen Fluorite von *Oberberg am Brenner* weisen keine gemeinsamen geologischen Zusammenhänge mit den anderen Vorkommen auf. Wie Abb. 12 zu entnehmen ist, zeigen dementsprechend

Chondrit-normierte Häufigkeiten

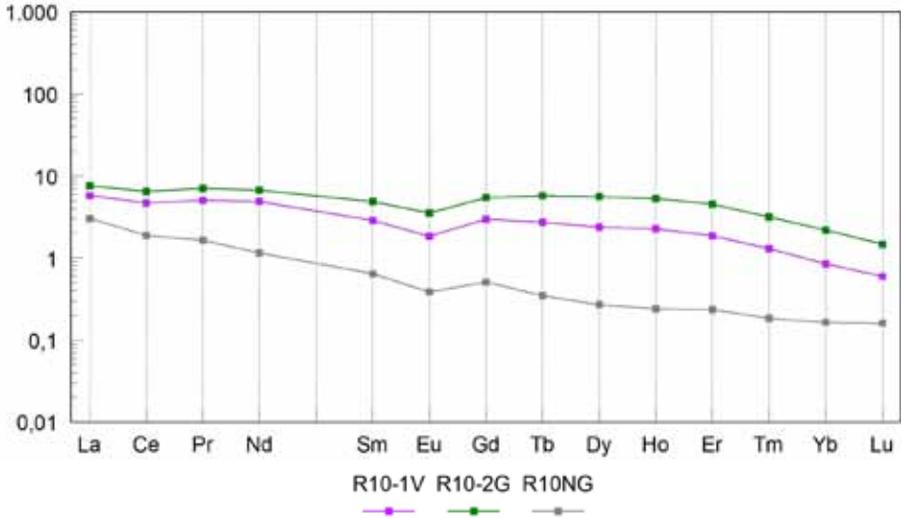


Abb. 13: Chondrit-normierte SEE-Verteilungsmuster eines violetten (R10-1V) und eines grünen Fluorits (R10-2G) mit dem zugehörigen hellen karbonatischen Nebengestein (R10-NG) vom Vorkommen Riedingsee.

die Fluorite ein gänzlich unterschiedliches SEE-Verteilungsmuster. Das in Abb. 12 gezeigte SEE-Verteilungsmuster eines in dunklen Kalken vorkommenden violetten Fluorits vom *Erlacher Bock* entspricht in etwa dem Muster des ‚Typ Laussa‘-Fluorits.

Für die weitere Diskussion einer genetischen Zuordnung der Fluorite ist das von MÖLLER et al. (1976) erstellte und in Abb. 16 dargestellte Tb/Ca-Tb/La-Diagramm äußerst hilfreich. Es erlaubt eine prinzipielle Einteilung in

Chondrit-normierte Häufigkeiten

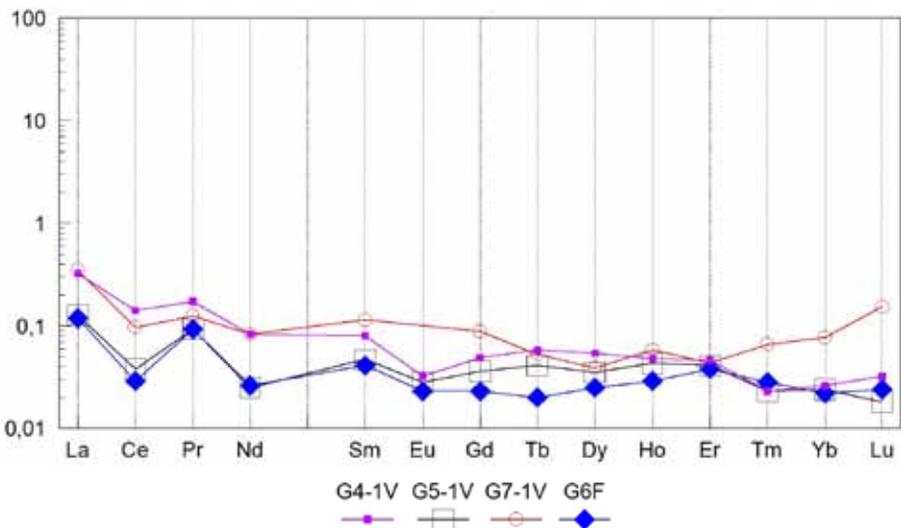


Abb. 14: Chondrit-normierte SEE-Verteilungsmuster von verschiedenen violetten Fluoriten (G4,5,7-1V) und einem farblosen Fluorit (G8-F) vom Vorkommen Gnadenalm.

## Chondrit-normierte Häufigkeiten

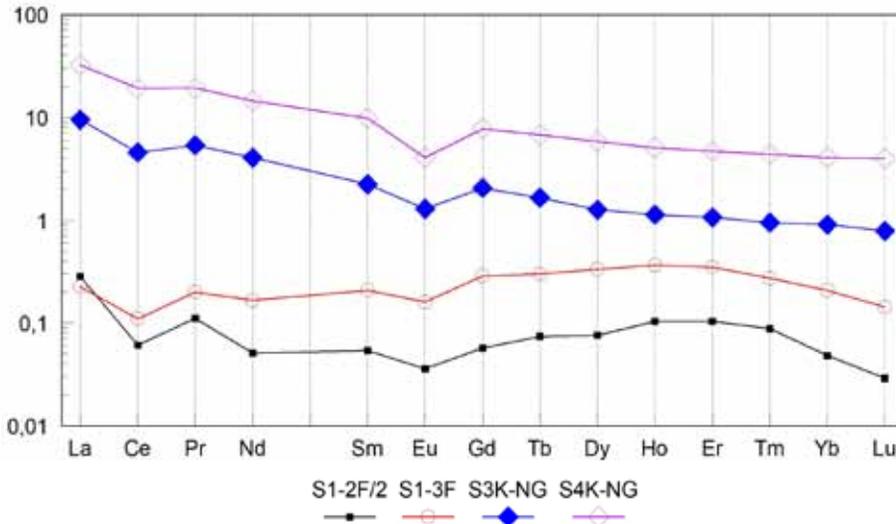


Abb. 15: Chondrit-normierte SEE-Verteilungsmuster von farblosen Fluoriten (S1-2F/2, 1-3F), sowie von dunklen karbonatischen Nebengesteinen (S3K-NG, 4K-NG) vom Vorkommen Steirische Kalkspitze.

,pegmatitisch‘, ‚hydrothermal‘ und ‚sedimentär‘. Das Diagramm beruht auf der unterschiedlichen Stabilität der La- bzw. Tb-Fluorkomplexe, was im Zuge einer ‚fraktionierten Kristallisation‘ eine Zunahme des Tb-Gehaltes der Fluorite bei relativer Abnahme des La zur Folge hat (MÖLLER & MORTEANI, 1983). Die Datenpunkte der untersuchten Fluorit-Proben sind in diesem Diagramm eingetragen. Dabei liegen sämtliche Datenpunkte der Fluorite von *Weißbeck-Riedingsee* im ‚hydrothermalen‘ Feld, ebenso die eng beisammen liegenden Datenpunkte der Fluorite von *Vorderkrimml*, mit Ausnahme eines dem violetten Fluorit von *Falkenstein* zuzuordnenden Datenpunktes, der an der Grenze zum ‚sedimentären‘ Feld liegt. Der Verlauf der Datenpunkte von den *Obernberg*-Fluoriten liegt an der Grenze ‚hydrothermal‘/‚sedimentär‘. Der Datenpunkt des Fluorits vom *Erlacher Bock* kann in Hinblick auf sein SEE-Verteilungsmuster dem sedimentären Feld zugewiesen werden. Die Vorkommen der Fluorite von der *Gnadenalm* sowie der *Steirischen Kalkspitze* sind wie die zum Vergleich angegebenen Datenpunkte der syngenetisch gebildeten Fluorite vom ‚Typ Laussa‘, eindeutig dem ‚sedimentären‘ Feld zuzuordnen.

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, zeigen die Fluorite von *Weißbeck-Riedingsee* die höchsten La-Gehalte, während die *Vorderkrimml*-Fluorite die höchsten Lu-Gehalte aufweisen. In Tabelle 2 sind die auffallend niedrigen REE-Gehalte der *Gnadenalm*-Fluorite ersichtlich, während die Fluorite von *Obernberg* durchschnittliche REE-Gehalte aufweisen. Von den ausgewählten Spurenelementen der Tabelle 3 sind die Y-Gehalte der *Vorderkrimml*-Fluorite mit 110 ppm auffallend hoch. Im Vergleich dazu liegen die Y-Gehalte der *Weißbeck-Riedingsee*-Fluorite zwischen etwa 20 und 40 ppm. Die Fluorite der *Gnadenalm* enthalten nur wenige ppm Y. Die Sc-Gehalte liegen einheitlich im 100 ppb-Bereich. Die höchsten Th-Gehalte im Bereich von einem ppm weisen die Fluorite von *Vorderkrimml* auf, während sich sonst die Th-Gehalte im Zehner ppb-Bereich bewegen. Daneben konnte ein einziger

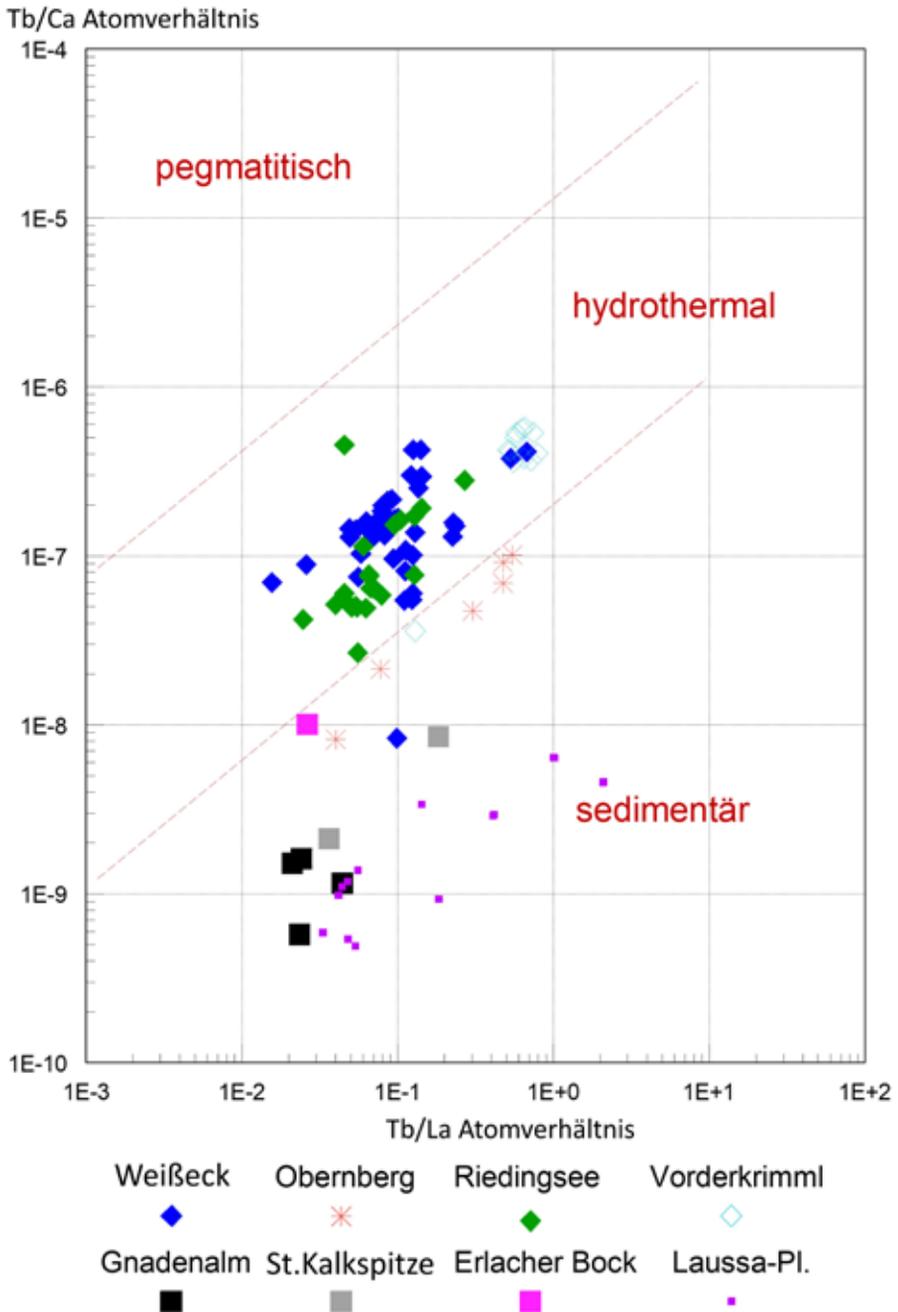


Abb. 16: Tb/Ca-Tb/La-Diagramm nach MÖLLER et al. (1976) mit den eingetragenen Daten der Fluorite von den untersuchten Vorkommen. Das isoliert auftretende Vorderkrimml-Symbol entspricht der Lokalität Falkenstein. Ergänzend dazu sind die Daten von den syngenetischen ‚Typ Laussa‘-Fluoriten im ‚sedimentären‘ Feld angegeben.

auffälliger U-Gehalt von 8 ppm in einem dunkelvioletten Fluorit von *Riedingsee* nachgewiesen werden. Sonst bewegen sich die U-Gehalte im ppb-Bereich. Während die Fluorite von *Weißeck-Riedingsee* und *Vorderkrimml* Sr-Gehalte von

etwa 50 bis 80 ppm aufweisen, liegen sie für die *Gnadenalm*-Fluorite zwischen 200 und 300 ppm. Maximale Mn-Gehalte von 15 ppm konnten in violetten Fluoriten von *Riedingsee* nachgewiesen werden. Die Daten in Tabelle 4 lassen generell die sehr unterschiedlichen SEE-Gehalte der karbonatischen Fluorit-Nebengesteine erkennen.

### Genetische Schlussfolgerungen

Die in den hellen Anis-Karbonaten des *Weißbeck-Riedingsee*-Gebietes vorkommenden Fluorite finden sich in zahlreichen Karst-Hohlräumen. Als Fluorit-bildender Vorgang wird eine Alteration des Karbonats durch F-haltige Fluide angenommen, wobei das freigesetzte Ca mit Fluor reagieren kann. Über die Verteilungsmuster der SEE lässt sich die genetische Beziehung der Fluorite zu den karbonatischen Nebengesteinen eindeutig nachweisen. Neben dem im Zuge einer retrograden Metamorphose Fluor-freisetzenden Prozess bei der Rekristallisation von Karbonaten, stellt auch die stratigraphisch unterhalb der Anis-Karbonate liegende Diaphthorit-Zone eine mögliche Fluor-Quelle dar. Hier kann der Fluor-freisetzende Prozess auf die Rekristallisation der in den Phylliten dieser Zone vorkommenden F-haltigen Muskovite zurückgeführt werden. Feinste Einschlüsse von Muskovit in Fluorit-Kristallen und in kleinsten Fluorit-Hohlräumen bezeugen die Migration F-haltiger Fluide. Bei geringen Salinitäten von etwa 2,6 Gew.% NaCl<sub>äquiv.</sub>, weisen die Fluide auch auf niedrige Bildungstemperaturen von etwa 165 °C hin.

Das Fluorit-Vorkommen *Vorderkrimml* zeigt mit der Fluorit-Mineralisation in Karst-Hohlräumen von hellen Anis-Karbonaten und der Ähnlichkeit im SEE-Verteilungsmuster, deutliche Parallelen mit den Vorkommen des *Weißbeck-Riedingsee*-Gebietes. Auch hier wird Ca durch Alterations-Prozesse der karbonatischen Nebengesteine bereitgestellt. Hinsichtlich der Fluor-Quelle muss abgesehen von den Nebengesteinen, die dem ‚Typ Laussa‘ ähnliche Fluorit-Mineralisation von *Falkenstein* in Betracht gezogen werden. Das bedeutet, dass durch die Mobilisation der Fluorite in den dunklen Kalken, Fluor für die Fluorit-Bildung in den in unmittelbarer Nähe befindlichen Karst-Hohlräumen zur Verfügung gestellt werden kann.

Die Fluorite von der *Gnadenalm* und der *Steirischen Kalkspitze* liegen im geologisch gleichen Gebiet wie die Fluorite von *Weißbeck-Riedingsee*. Allerdings stehen sie in keinem Zusammenhang mit den Phylliten der Diaphthorit-Zone und sie sind beide an dunkle Kalke gebunden. Bei den sehr niedrigen absoluten SEE-Gehalten beider Fluorite (siehe Tabelle 2), wobei vor allem das Verteilungsbild des *Gnadenalm*-Fluorits eine starke Ähnlichkeit mit dem Verteilungsmuster des syngenetischen ‚Typ Laussa‘-Fluorits zeigt (siehe Abb. 12), steht auf Grund der eindeutigen Zugehörigkeit beider Fluorite zu dem vom ‚Typ Laussa‘ bestimmten ‚sedimentären Feld‘ des Tb/Ca-Tb/La-Diagramms nach MÖLLER et al. (1976) ihre genetische Verwandtschaft außer Frage.

### Danksagung

Herrn Peter Spindler, Österr. Forschungs- und Prüfzentrum Arsenal, Wien, danken wir für seine große Hilfe bei der Durchführung der umfangreichen ICP-MS Analysen. Herrn Wolfgang Zirbs haben wir für seine Hilfestellung bei den

Fluor-Bestimmungen zu danken. Herrn Andreas Wagner gilt unser Dank für die Anfertigung der Dünnschliffe. Den Herrn Andreas Kammerlander, Wald im Pinzgau, Walter Postl, Joanneum Graz, sowie Alois Steiner, Bramberg, sind wir für die freundliche Überlassung von Probenmaterial zu Dank verpflichtet. Herrn Eugen Libowitzky danken wir für die kritische Durchsicht des Manuskripts.

### Literatur

- AMES, L.L. (1961): The metasomatic replacement of limestone by alkaline, fluoride-bearing solutions. – *Econ. Geol.*, 56, 730-739.
- BERAN, A. (2002): Infrared spectroscopy of micas. In: MOTTANA, A. et al. (Eds.), *Micas: crystal chemistry and metamorphic petrology*. – *Rev. Mineral. Geochem.*, 46, 351-369.
- BERAN, A. & ZEMANN, J. (1985): Polarized absorption spectra of sellaite from the Brumado Mine, Brazil in the near infrared. – *Bull. Geol. Soc. Finl.*, 57, 113-118.
- BILL, H. & CALAS, G. (1978): Color centers, associated rare-earth ions and the origin of coloration in natural fluorites. – *Phys. Chem. Minerals*, 3, 117-131.
- EXNER, C. (1983): Erläuterungen zur Geologischen Karte der Hafnergruppe. – *Mitt. Ges. Geol. Bergbaustud. Österr.*, 29, 41-74.
- GÖTZINGER, M.A. (1985): Mineralisationen in den Gutensteiner Schichten (Anis) in Ostösterreich. – *Archiv Lagerst.forsch., Geol. Bundesanst.*, 6, 183-192.
- GÖTZINGER, M.A. (1990): Determination of aqueous salt solutions in fluid inclusions by infrared investigations. – *N. Jb. Miner., Mh.*, 1990, 1-12.
- GÖTZINGER, M.A. (1994): Einschluss-Untersuchungen mittels Raster-Elektronenmikroskopie und EDX-Analytik. – *Mitt. Österr. Miner. Ges.*, 139, 159-168.
- GÖTZINGER, M.A. & SEEMANN, R. (1990): Fluoritvorkommen Vorderkrimml, Pinzgau, Salzburg. – *Mitt. Österr. Miner. Ges.*, 135, 119-128.
- GÖTZINGER, M.A. & WEINKE, H.H. (1984): Spurenelementgehalte und Entstehung von Fluoritmineralisationen in den Gutensteiner Schichten (Anis-Mitteltrias), Nördliche Kalkalpen, Österreich. – *Tschermaks Min. Petr. Mitt.*, 33, 101-119.
- GRAYSON, J.F. (1956): The conversion of calcite to fluorite. – *Micropaleont.*, 2, 71-78.
- KOEBERL, C. (1993): Instrumental neutron activation analyses of geochemical and cosmochemical samples: A fast and reliable method for small sample analyses. – *J. Radioanal. Nuclear. Chem., Articles*, 168, 47-60.
- KOSS, S. (1998): Mineralogie, Geochemie und Genese von Fluorit-Vorkommen in Karbonatgesteinen – führen die lokalen Gegebenheiten mehrerer österreichischer Vorkommen des Metamorphen Mesozoikums zu prinzipiellen Bildungsmechanismen? – *Mitt. Österr. Miner. Ges.*, 143, 202-203.

- KOSS, S. & GÖTZINGER, M.A. (1996): Spurenelementbestimmung in Fluoriten des Metamorphen Mesozoikums, Österreich, mittels ICP-MS. – Mitt. Österr. Miner. Ges., 141, 128-129.
- LÜDERS, V., MÖLLER, P. & DULSKI, P. (1993): REE fractionation of carbonates and fluorite. In: MÖLLER, P. & LÜDERS, V. (Eds.), Formation of hydrothermal vein deposits. – Bornträger Berlin, 133-150.
- MEIXNER, H. (1973): Neue Mineralfunde in den Österreichischen Ostalpen XXIV. – Carinthia II, 163/83, 101-139.
- MÖLLER, P. (1991): REE fractionation in hydrothermal fluorite and calcite. In: PAGEL, M. & LEROY, J. (Eds.), Source, transport and deposition of metals. Proceed. SGA. – Balkema A.A. Publ., 91-94.
- MÖLLER, P. & MORTEANI, G. (1983): On the geochemical fractionation of rare earth elements during the formation of Ca-minerals and its application to problems of the genesis of ore deposits. In: AUGUSTITHIS, S.S. (Ed.), The significance of trace elements in solving petrogenetic problems and controversies. – Theophrastus Publ., SA, Athens, 747-791.
- MÖLLER, P., PAREKH, P.P. & SCHNEIDER, H.J. (1976): The application of Tb/Ca-Tb/La abundance ratios to problems of fluorite genesis. – Miner. Deposita, 11, 111-116.
- PALMER, D.A.S. & WILLIAMS-JONES, A.E. (1996): Genesis of the carbonatite-hosted fluorite deposit at Amba Dongar, India: Evidence from fluid inclusions, stable isotopes and whole rock-mineral geochemistry. – Econ. Geol., 91, 934-950.
- POTTER II, R.W., CLYNNE, M.A. & BROWN, D.L. (1978): Freezing point depression of aqueous sodium chloride solutions. – Econ. Geol., 73, 284-285.
- SIZARET, S., MARCOUX, E., JEBRAK, M. & TOURAY, J.C. (2004): The Rossignol fluorite vein, Chaillac France: multiphase hydrothermal activity and intravein sedimentation. – Econ. Geol., 99, 1107-1122.
- TOLLMANN, A. (1977): Geologie von Österreich, Band I, Die Zentralalpen. 7. Das Mittelostalpin westlich des Tauernfensters, a) Stubai und Ötztaler Alpen. – Franz Deuticke Wien, 365-403.