

FREIBERGER
FORSCHUNGSHEFTE

C 143

MINERALOGIE - LAGERSTÄTTENLEHRE

INGRID SCHRAGE

**Schwefelisotopenuntersuchungen
an einigen Lagerstättenbezirken**

unter besonderer Berücksichtigung der kiesig-blendigen Bleierzformation
der Erzlagerstätte von Freiberg



FFH

C 143

ADEMIE-VERLAG BERLIN

1962

Deutsches
Brennstoffinstitut
Hauptbibliothek
692

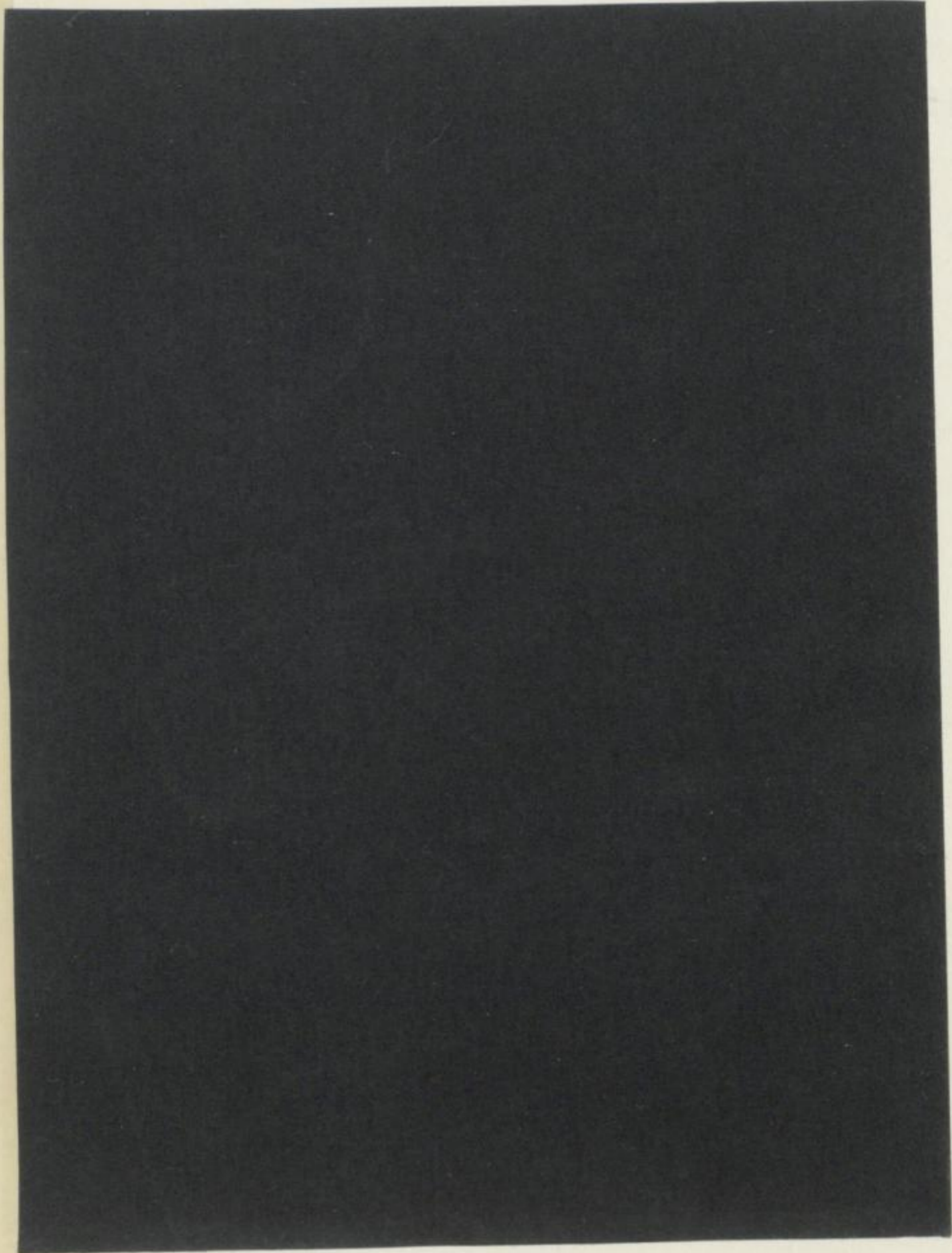


TU BERGAKADEMIE FREIBERG



XVI 1142 . C1436 3 8

FREIBERGER FORSCH
C 143



THE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CHICAGO

1911

FREIBERGER FORSCHUNGSHEFTE

Herausgegeben vom Rektor der Bergakademie Freiberg

C 143

MINERALOGIE - LAGERSTÄTTENLEHRE

Schwefelisotopenuntersuchungen an einigen Lagerstättenbezirken

unter besonderer Berücksichtigung
der kiesig-blendigen Bleierzformation
der Erzlagerstätte von Freiberg

Von

INGRID SCHRAGE



Akademie - Verlag · Berlin

Freib. Forsch.-H.	C 143	S. 1—107	46 Bilder	20 Tabellen	Berlin, November 1962
-------------------	-------	----------	-----------	-------------	-----------------------

Von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Bergakademie
Freiberg am 21. 5. 1962 genehmigte Dissertation zur Erlangung der Würde
eines Dr. rer. nat.

Referent: Prof. Dr.-Ing. habil. *O. Oelsner*

Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. habil. *H. Rösler*

Mitbegutachter: Prof. Dr. rer. nat. *W. Burkhardt*



XVI M42

C143 g

Das Manuskript Teil I u. II wurde am 7. 8. 1961, Teil III am 19. 2. 1962, der Redaktion der
Bergakademie Freiberg zur Veröffentlichung übergeben.

„Freiberger Forschungshefte“, Schriftenreihe für alle Gebiete der Montanwissenschaften. Herausgeber: Der
Rektor der Bergakademie Freiberg, Prof. Dr.-Ing. G. Hollweg. — Chefredakteur: Dr. rer. nat. M. Wolf,
Freiberg, Klubhaus der Bergakademie, Aug.-Bebel-Str. 5 (Fernruf 2497, Telex 0578535). — Verlag: Akademie-
Verlag GmbH, Berlin W 8, Leipziger Str. 3—4 (Fernruf 220441, Telex 011773), Postscheckkonto 35021. — Die
Freiberger Forschungshefte erscheinen in zwangloser Folge in den Reihen A, B, C und D. Ausführliches Ver-
zeichnis aller lieferbaren Hefte von der Redaktion der Bergakademie oder dem Akademie-Verlag. — Vertrieb:
In der Deutschen Demokratischen Republik durch den Buchhandel; in Westdeutschland durch den Buchhandel
(Auslieferung KUNST UND WISSEN, Erich Bieber, Stuttgart S, Wilhelmstr. 4—6); im gesamten Ausland
durch eine Importbuchhandlung, den Deutschen Buch-Export und -Import, GmbH, Leipzig C 1, Postschließ-
fach 276, oder den Verlag. — Gesamtherstellung: VEB Druckerei „Thomas Müntzer“ Bad Langensalza. —
Lizenz-Nr. 202 · 100/688/62. — Printed in Germany. Alle Rechte vorbehalten. Kartengen.: Mdl der DDR
Nr. 7806/62. Bestell-Nr. 2062/C 143. ES 18 F 3. Preis dieses Heftes: 16,— DM.

INHALT

Einleitung	7
Teil I	
Gerätebeschreibung	11
Methoden der Isotopen-Häufigkeitsbestimmung	14
Registrieren der Massenspektren	14
Bestimmung der Isotopenhäufigkeiten durch Kompensationsmessung nach dem Einzel- auffängerverfahren	17
Der Einfluß des Störungsuntergrundes auf die Meßresultate	19
Massenspektrogrammauswertefehler	21
Meßtechnische Schwierigkeiten	23
Probenverarbeitung	24
Abröstvorgang	24
Teil II	
Massenspektrometrische Isotopenhäufigkeitsbestimmung	26
Untersuchung verschiedener Pyritproben	26
Bestimmung des $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ -Verhältnisses von Proben gleichen Materials	26
Untersuchung von mehreren Abfüllungen der gleichen Gasprobe	27
Prüfung des Schwefelisotopenverhältnisses bei unterschiedlichen Einwaagen der glei- chen Ausgangssubstanz	30
Quantitative chemische Versuche zur Überprüfung der Sulfidabröstung	32
Festlegung der zur Verbrennung erforderlichen Sauerstoffmenge	32
Überprüfung der Verbrennungstemperatur	34
Untersuchung der Adsorptionseffekte	36
Ermittlung der geeigneten Bedingungen für die Durchführung der Verbrennung	36
Untersuchung des Untergrundes im Bereich der Massen 48—50 und 64—66	40
Messungen mit formierter Wolframkathode	40
Messungen mit Rheniumkathode	46
Isotopenhäufigkeitsbestimmung äquivalenter Gasproben nach unterschiedlichen Abpump- zeiten	46
Schwefelisotopenverhältnisse in Abhängigkeit von der Gaseinlaßzeit	48
Verfolgen der $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ -Werte über einen längeren Zeitraum	49
Massenspektrometrische Kontrolle des Adsorptionseinflusses in der Verbrennungsappa- tur auf das $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ -Verhältnis	52
Adsorption an Glaswolle und Kieselgur	52
Adsorption an Glaswandungen	53
Quantitative Ausbeutebestimmung an zwei Verbrennungsapparaturen kleineren Ausmaßes	56
Zusammenfassung	56

Teil III

A. Die Schwefelisotopenverteilung in einigen Lagerstätten des Erzgebirges	58
Geologisch-lagerstättenkundliche Übersicht	58
Der Freiburger Bezirk	60
Die kiesig-blendige Bleierzformation im Freiburger Bezirk	60
Probenahme	60
Geochemische Untersuchung der Sulfide	65
Analysenmethodik	65
Diskussion der Meßergebnisse.	65
Massenspektrometrische Isotopenanalyse	73
Methodik	73
Diskussion der Meßergebnisse.	73
Vergleichende Betrachtung von $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ -Werten und Spurenelementgehalten.	77
Die kb-Formation im Marienberger Gebiet.	81
Diskussion der Isotopenverhältnisse von kb-Sulfiden aus Marienberg.	81
Spurenelementgehalte der Marienberger Proben.	83
Schwefelisotopenuntersuchung an einigen umkristallierten Mineralen der edlen Brauns- spatformation in Freiberg	84
Isotopenhäufigkeitsbestimmung an einigen Sulfiden aus dem Gangfolge eines Essexits .	85
fba-Formation Freiberg	87
Lagerstättenkundliche Situation	87
Herkunft des Probenmaterials	87
Ergebnisse der massenspektrometrischen Analysen	89
Diskussion der Meßresultate	89
Hypothese eines Granitnachsches aus dem Stammagma	89
Mobilisationshypothese	91
Hypothese eines Lösungsnachsches aus dem Freiburger Pluton.	94
Schlußbetrachtung	95
B. Südeuropäische Blei-Zink-Lagerstätten	95
Geologische Situation	95
Diskussion der Isotopenhäufigkeitswerte	99
C. Allgemeine Schlußfolgerungen und Zusammenfassung.	103
Literatur	106

Einleitung

Die Kenntnis der Genese von Lagerstätten nutzbarer Minerale spielt bei ihrer Erschließung eine wesentliche Rolle. So gibt sie Auskunft darüber, ob eine Fortsetzung der Lagerstätte über den bisherigen Aufschluß hinaus überhaupt möglich ist, und wenn dieses zu bejahen ist, in welchem Maße und mit welchen Metallvorräten eine derartige Fortsetzung vorauszusagen ist.

Im Augenblick ist die Diskussion über die Entstehung gewisser sulfidischer Lagerstätten noch nicht abgeschlossen und die Frage „magmatische oder sedimentäre Bildung“ oft ungeklärt. Zwar erfolgt die Sulfidabscheidung meistens — primär oder sekundär (mobilisiert) — aus wäßrigen Lösungen, die oft eine erhöhte Temperatur haben, doch können diese Lösungen ganz verschiedener Herkunft sein. So werden sie z. B. beim Erstarren sialisch palingener Intrusivkörper abgespalten oder sind Restlösungen simatisch hybrider Schmelzen, stellen rein tektonisch erwärmte Hydrothermen dar, können im Zuge der Regionalmetamorphose freigemacht worden sein oder als sekundäre Hydrothermallösungen, d. h. als wäßrige Lösungen jüngerer steriler Magmen, die ältere Lagerstätten mobilisierten, auftreten.

Die Klärung genetischer Fragen kann auf verschiedene Weise erfolgen, beispielsweise durch Überprüfung der Abscheidungsfolge, der Paragenese, der Spurenmetallverteilung (die u. a. Aussagen über die relativen Temperaturen der Lösungen gestattet), der Zusammensetzung des Erzes (heterogen oder homogen), der Reliktstrukturen, des Chemismus, der Einschlüsse (als Geothermometer) etc. — Sedimentäre Lagerstätten sind z. B. durch ihre Lagerungsformen gekennzeichnet. —

In neuester Zeit kommt hierzu als wichtiges Kriterium die Art und Verteilung der stabilen Isotope.

Ein Element, das auf vielen Erzlagerstätten anzutreffen ist, ist der Schwefel. Somit lag es nahe zu versuchen, die Schwefelisotopenverhältnisse als Indikatoren für die Entstehung der Erzabscheidungen heranzuziehen.

Verfolgt man die umfangreiche Literatur über die Verbreitung der Isotope des Schwefels auf Lagerstätten aller Art, so fällt auf, daß die Häufigkeitswerte außerordentlich stark streuen. Zwar scheint im allgemeinen die Tendenz vorhanden zu sein, daß in magmatischen Bildungen ^{34}S etwas angereichert anzutreffen ist, doch läßt sich das aus den zur Verfügung stehenden Werten nicht eindeutig nachweisen. Denkbare Ursachen für die starke Streuung wären:

1. Die in der Natur vorhandenen Schwefelisotopenverhältnisse sind tatsächlich dispers und von den genetischen Bedingungen der Lagerstätten, in denen sie auftreten, unabhängig.
2. Die untersuchten Proben werden nicht richtig definiert.

3. Bei den Verfahren zur Gewinnung des Schwefels aus dem Mineral tritt eine verfahrens- und apparaturbedingte Isotopenfraktionierung ein.

Es ist das Ziel unserer Untersuchungen, festzustellen, ob Ursache 1 besteht. Ist das der Fall, dann scheidet der fast überall vorhandene und sich als Vergleichsbasis direkt anbietende Schwefel für die Lösung genetischer Probleme aus.

Da es uns möglich war, Ursache 2 auszuschalten, indem wir uns auf streng definiertes Material beschränkten, mußte im ersten und zweiten Teil dieser Ausführungen zunächst nur der Punkt 3 näher untersucht werden, ehe mit den eigentlichen systematischen Studien an der Lagerstätte selbst begonnen werden konnte.

Bei allen Vorgängen, wo Diffusion, Adsorption u. a. eine Rolle spielen und wo Temperaturgefälle bestehen, treten Verschiebungen in der Isotopenzusammensetzung auf. Es mußte deshalb versucht werden, diese Fraktionierungseffekte bei der Präparation der Proben und der massenspektrometrischen Analyse auf ein Minimum herabzusetzen und entsprechend den gegebenen Möglichkeiten eine geeignete Arbeitsmethodik festzulegen, ohne vorerst eine theoretische Begründung der auftretenden Effekte geben zu wollen.

Diese Teilaufgabe konnte befriedigend gelöst und die Verhältniszahlen von $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ auf 0,30/100 reproduzierbar bestimmt werden.

Zur Lösung der Frage 1 wurde im Teil III das Häufigkeitsverhältnis von Schwefelisotopen sulfidischer — genetisch genau eingeordneter — Erzminerale massenspektrometrisch bestimmt. Dabei sollte speziell geklärt werden, ob

1. die Isotopenzusammensetzung während der Dauer der Lagerstättenbildung schwankt, d. h. ob im Magmenherd Thermodiffusionseffekte auftreten,
2. ob die Isotopenverhältnisse von Bildungstemperaturschwankungen der Erzmineralart abhängig sind, d. h., ob Thermodiffusion auch engräumig wirksam ist.

Es wurden daher auf einem ausgedehnten Gangpaar der Freiburger kiesig-blendigen Erzabfolge (etwa Isothermallinien auf der Gangfläche folgend) zwei Reihen von Proben in etwa 700 m senkrechtem Abstand genommen und Isotopenanalysen sowohl

- a) am ältesten Mineral der kiesig-blendigen (kb)-Paragenesen (Pyrit bzw. Arsenkies) als auch
- b) am jüngsten Mineral der gleichen Paragenese (Bleiglanz)

vorgenommen.

— Der Zeitabstand der Bildung der Minerale könnte sich auf einige 10^5 bis 10^6 Jahre belaufen. —

Als Ergänzung zu diesen grundlegenden Studien wurden Isotopenuntersuchungen an einigen anderen Lagerstätten des Erzgebirges sowie an bulgarischen und jugoslawischen Erzvorkommen angeschlossen.

Selbstverständlich liefert die vorliegende Arbeit nur einen kleinen Beitrag zu dem großen Komplex „Schwefelisotope als Indikatoren für die Genese von Lagerstätten“. Es werden in Zukunft noch viele systematische Untersuchungen erforderlich sein, um völlige Klarheit über dieses Problem zu erhalten.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. OELSNER, gilt mein aufrichtiger und herzlicher Dank für meine wissenschaftliche Weiterbildung im Mineralogischen Institut der Bergakademie Freiberg. Durch seine wertvollen Anregungen und sein stetes Interesse vor und während der Untersuchungen und durch lebhaften Meinungsaustausch wurde die vorliegende Arbeit weitgehendst gefördert.

Ebenfalls danke ich Herrn Prof. Dr. BURKHARDT für sein Interesse an der Arbeit. Dem Leiter der Abt. Massenspektrometrie und Spektralanalyse, Herrn Dr. PILOT, ist zu danken für freundliche Unterstützung und Beratung bei den methodischen Problemen.

Zu Dank verpflichtet bin ich auch dem Leiter der Geologischen Abteilung der Bleierzgruben „Albert Funk“, Freiberg, Herrn Dr. BAUMANN, — und damit der Werkleitung — für die zuvorkommende Überlassung von Probematerial aus Grube und Archiv; ferner danke ich seinen Mitarbeitern, die mir bei der Probenahme in der Grube und Aushebung von Sammlungsmaterial aus jetzt nicht mehr befahrbaren Grubenbauen behilflich waren.

Weiterhin gilt mein Dank vor allem Fräulein SEIFERT für die experimentelle Mithilfe und dem Spektrallaboratorium für die Bestimmung der Spurenelemente in den Sulfidproben.

Herrn BARTSCH von der Hochschulbildstelle möchte ich für die wohlgelungenen Photos der Apparaturen und die vorzügliche Wiedergabe der Reproduktionen der vielen Zeichnungen meinen Dank abstaten.

Satzfehlerberichtigung

Auf der Seite 8, Zeile 18 muß es statt

$^{2}\text{S}/^{34}\text{S} = ^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ heißen

Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

Teil I

GERÄTEBESCHREIBUNG

Im Institut für Mineralogie und Lagerstättenlehre der Bergakademie Freiberg stand für die massenspektrometrische Analyse ein handelsübliches Atlas- CH_3 -Gerät zur Verfügung, mit dem normalerweise bei der üblichen Routinemessung Fehler von 1% nicht vermeidbar sind. Bei sorgfältigerem Arbeiten ließen sie sich bestenfalls auf 2—4‰ herabdrücken. Daher zeigten unsere ersten Isotopenbestimmungen stärkere Schwankungen, doch waren sie immerhin für die prinzipielle Klärung einiger Fragen genau genug. Später wurde das Massenspektrometer modernisiert und mit einer Kompensationsmeßbrücke versehen, die es gestattete, wesentlich genauere Kompensationsmessungen nach der Einzelauffängermethode vorzunehmen. Das für Präzisionsuntersuchungen übliche Doppelauffängerverfahren kann z. Z. noch nicht angewendet werden.

Diesen Gegebenheiten mußte bei der Festlegung der für unsere Verhältnisse geeigneten Arbeitsmethodik Rechnung getragen werden.

Das CH_3 -Massenspektrometer ist ein einfach fokussierendes Gerät vom Nier-Typ (60°-Sektorfeld-Ablenkungsmagnet). Bild 1 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines solchen Spektrometers.

Mit Hilfe eines Gaseinlaßsystems wird die zu untersuchende gasförmige Substanz in einen Vorratsbehälter geleitet, von dem aus sie durch eine Einlaßdüse in die Ionenquelle einströmen kann (s. Bild 2).

In der Ionenquelle werden von einem Wolframdraht Elektronen ermittelt, die durch Elektronenlinsen (b) und einen Hilfsmagneten (h) fokussiert in die Ionisierungskammer gelangen, dort durch Stoß die neutralen Moleküle der eingelassenen Probe ionisieren, anschließend auf einen Auffänger treffen und wieder zurück zur Kathode kommen. — Die Kraftlinien des Hilfsmagneten verlaufen in Richtung der Elektronenstrahlen, so daß diese schraubenförmige Bahnen beschreiben und somit nicht so leicht aus der Richtung gedrängt werden. —

Der Gasdruck der Probesubstanz im Ionisierungsraum darf nicht zu groß sein, damit noch eine genügend hohe Ionisierungswahrscheinlichkeit gewährleistet ist und durch eine hinreichend große mittlere freie Weglänge der Molekeln die gegenseitige Beeinflussung und die durch Zusammenstöße unvermeidbare Streuung und Umladung der Ionen auf ein Mindestmaß herabgedrückt werden kann. Zur Herabsetzung der Bildung von isolierenden Adsorptionsschichten und wegen des Temperatureinflusses auf den Dissoziationsgrad wird die Ionenquelle auf hoher, konstanter Temperatur gehalten. Die auf diese Weise durch Elektronenstoß gebildeten positiven Gasionen werden mittels einer Ziehspannung (Blende e) aus dem Ionisierungs-

bereich der Kammer gezogen. Durch ein Ionenblendensystem erhalten sie eine homogene kinetische Energie von 3000 eV und kommen dann durch einen Eintrittsspalt in das Trennrohr.

Im homogenen Feld des Ablenkungsmagneten werden die einzelnen Ionengruppen entsprechend ihrem Ladungs-Masseverhältnis auf Kreisbahnen abgelenkt, deren Radien proportional zu den Wurzeln aus ihren Massen sind.

Nach dem Durchlaufen des Feldes werden durch dessen fokussierende Wirkung trotz gewisser kleiner Divergenzen beim Eintritt ins Trennrohr die zum gleichen $\frac{e}{m}$ -Quotienten gehörigen Teilstrahlen wieder zu einem Bündel vereinigt ($e =$ Ladung, $m =$ Masse).

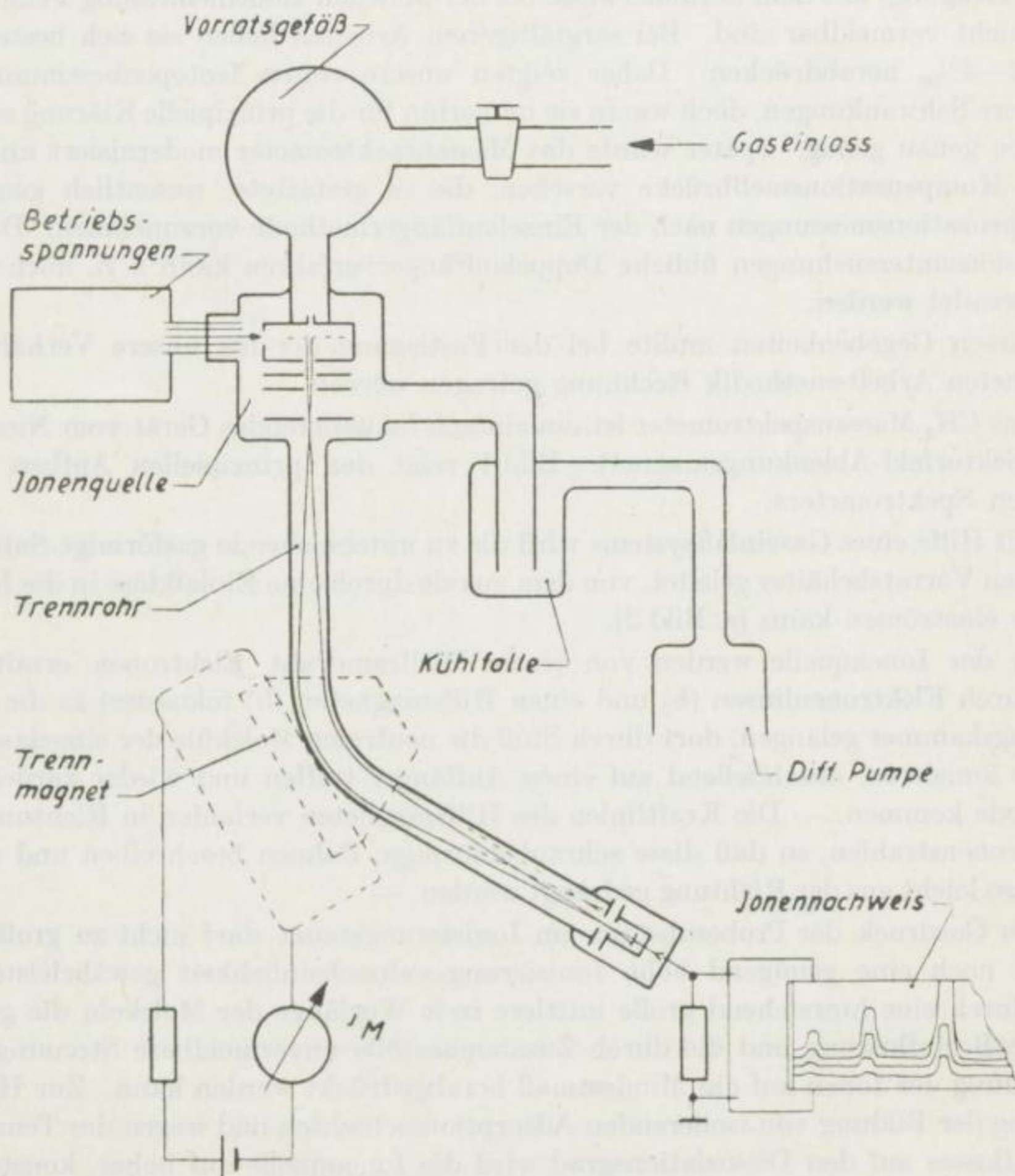


Bild 1. Schematische Darstellung eines einfach fokussierenden Massenspektrometers (entnommen [5])

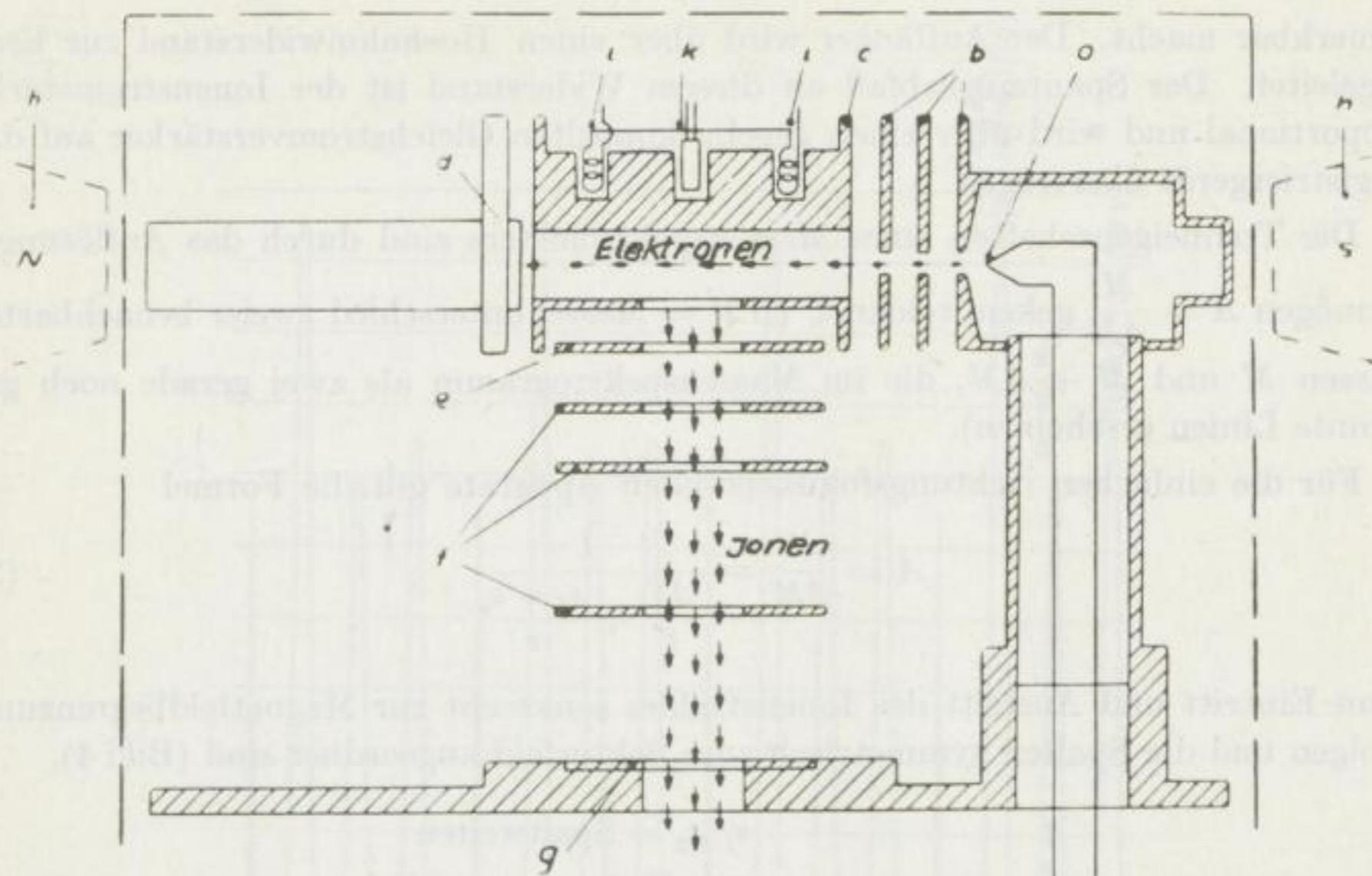


Bild 2. Schematische Darstellung einer Ionenquelle (entnommen [5])

Bild 3 zeigt die Fokussierungswirkung bei einem 180° -Sektorfeld.

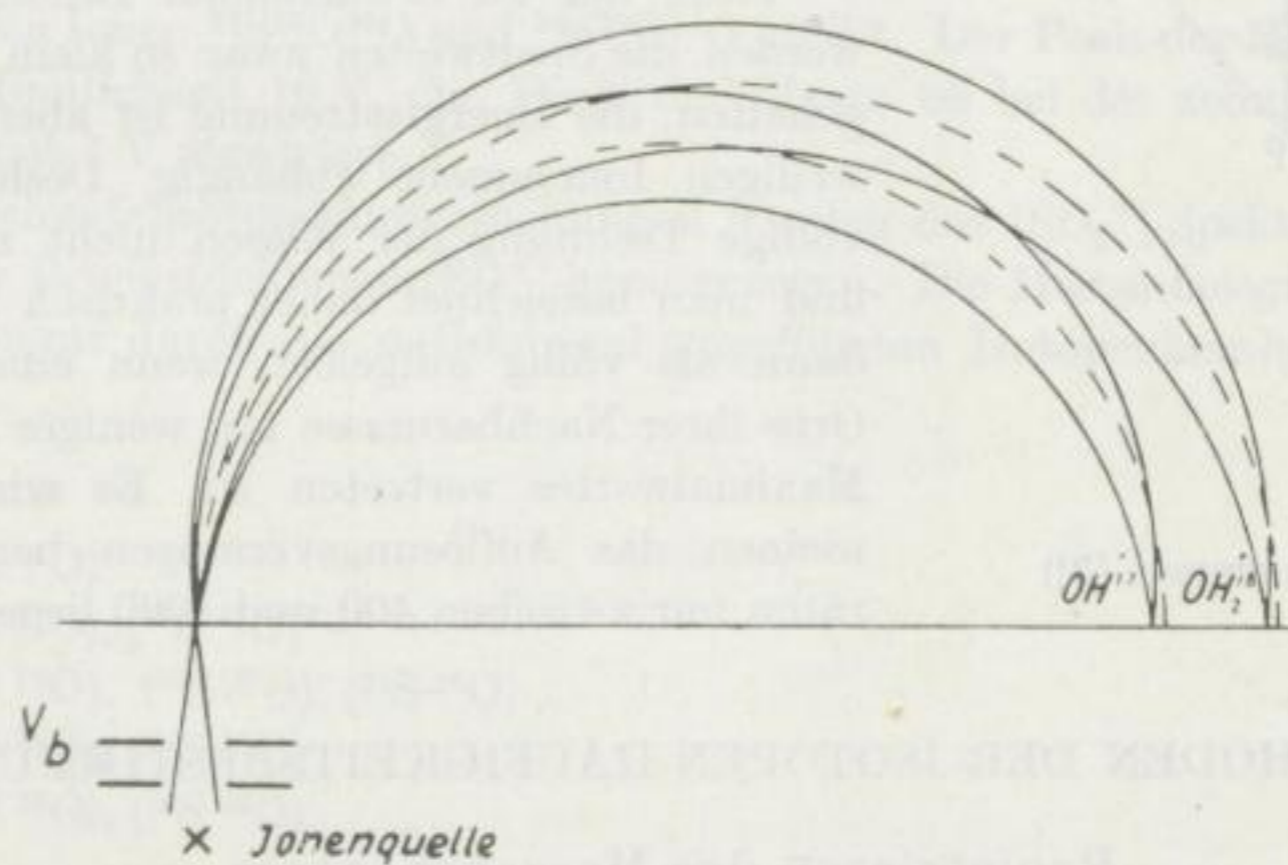


Bild 3. Ablenkung von Ionenstrahlen im 180° -Sektorfeld
(entnommen [5])

Man kann die einzelnen Ionenstrahlbündel nacheinander durch Verändern des Magnetfeldes oder der Ionenbeschleunigungsspannung über einen Austrittsspalt zu einem Auffänger (Faraday-Käfig) bewegen, wo sie ihre Ladung abgeben. Das Verändern des Magnetstromes bietet gegenüber einer Änderung der Beschleunigungsspannung den Vorteil, daß sich die Spannungsabhängigkeit der Ionenausbeute in diesem Falle durch das Konstanthalten der Spannung an der Ionenquelle nicht

bemerkbar macht. Der Auffänger wird über einen Hochohmwiderstand zur Erde abgeleitet. Der Spannungsabfall an diesem Widerstand ist der Ionenstromstärke proportional und wird über einen gegengekoppelten Gleichstromverstärker auf das Registriergerät übertragen.

Die Trenneigenschaften eines Massenspektrometers sind durch das Auflösungsvermögen $A = \frac{M}{\Delta M}$ gekennzeichnet ($\Delta M =$ Massenunterschied zweier benachbarter Massen M und $M + \Delta M$, die im Massenspektrogramm als zwei gerade noch getrennte Linien erscheinen).

Für die einfachen richtungsfokussierenden Apparate gilt die Formel

$$A = \frac{M}{\Delta M} = \frac{1}{\frac{\Delta V}{V} + \frac{s_1 + s_2}{r}}, \quad [3]$$

wenn Eintritt und Austritt des Ionenstrahles senkrecht zur Magnetfeldbegrenzung erfolgen und die Spalten symmetrisch zum Sektorfeld angeordnet sind (Bild 4).

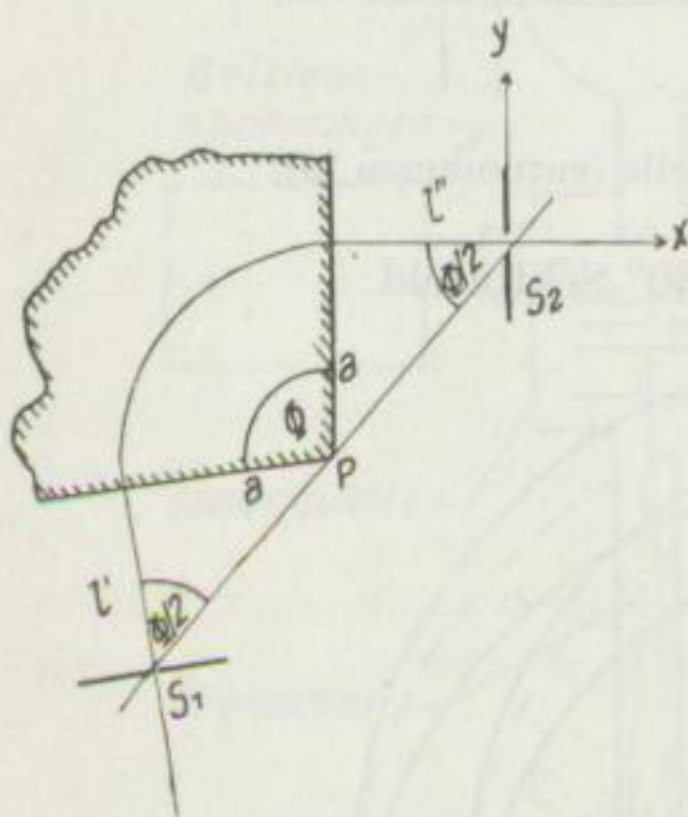


Bild 4 (entnommen [3])

$s_1, s_2 =$ Spaltweiten

$r =$ Krümmungsradius

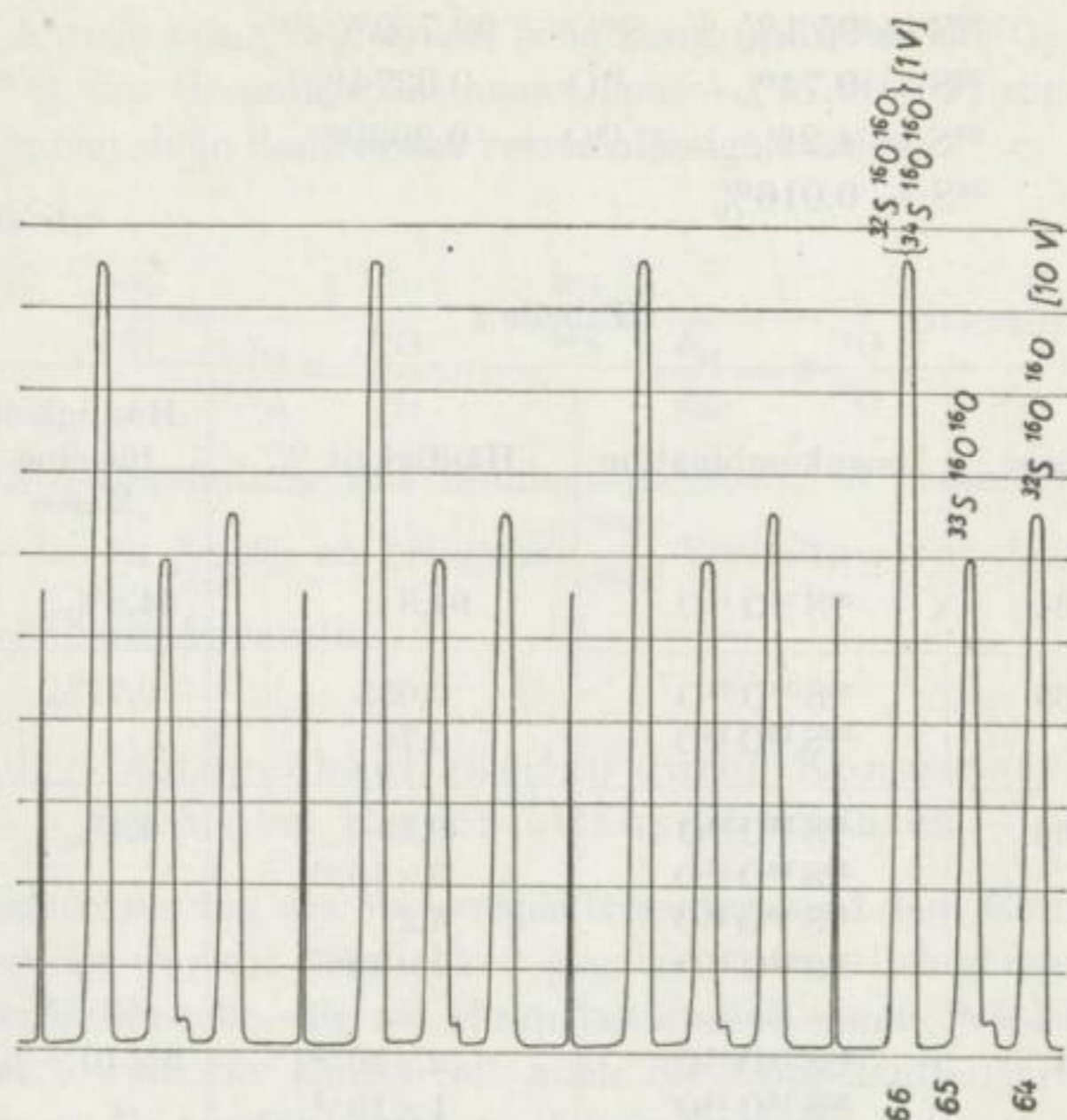
$\frac{\Delta V}{V} =$ relative Energiehomogenität

Trotz der zu erwartenden Intensitätsverluste werden die Spaltweiten zwar so klein wie möglich gehalten, die Energiestreuung ist aber von der jeweiligen Ionenquelle abhängig. Deshalb ist eine völlige Trennung der Massen nicht zu erreichen, und man bezeichnet daher praktisch zwei Massen dann als völlig aufgelöst, wenn eine Masse am Orte ihrer Nachbarmasse mit weniger als 1% ihres Maximalwertes vertreten ist. Es wird im allgemeinen das Auflösungsvermögen bei diesen Geräten nur zwischen 400 und 1000 liegen.

METHODEN DER ISOTOPEN-HÄUFIGKEITSBESTIMMUNG

Registrieren der Massenspektren

Das einfache CH_3 -Gerät gestattete nur eine Direktaufzeichnung der absoluten Ionenstromstärken, die den Partialdrucken der zugehörigen Gasanteile im Vorratsbehälter proportional sind. Bild 5 gibt ein solches Registrierdiagramm für SO_2 wieder. Ionenströme der gleichen spezifischen Masse (m/e) werden an derselben Stelle des Massenspektrogramms registriert. Bei einer Messung des Verhältnisses zweier Isotopenhäufigkeiten werden die einfach geladenen Ionen registriert, da sie die weitest häufigsten sind. Aus Bild 5 ist zu ersehen, daß sich der Peak der Masse 64 aus den Ionen $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$, der Peak der Masse 65 aus $^{33}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ und der Peak der Masse 66

Bild 5. SO₂-Massenspektrogramm

additiv aus den Ionen $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ und $^{34}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ ergibt. Der Peak der Masse 64 wurde bei der Empfindlichkeit 10 V, der Peak der Masse 66 bei der zehnfach größeren Empfindlichkeit 1 V registriert.

Für die Schwefelisotopenuntersuchungen wurden das $[\text{SO}_2^+]$ -Spektrum und das Spektrum der Bruchstückionen $[\text{SO}^+]$ herangezogen. Die Massenbelegung in beiden Bereichen kommt durch die nachfolgend angeführten Isotopenkombinationen zustande.

$[\text{SO}^+]$ -Spektrum

Masse 48: ($^{32}\text{S}^{16}\text{O}$)

Masse 49: ($^{32}\text{S}^{17}\text{O}$), ($^{33}\text{S}^{16}\text{O}$)

Masse 50: ($^{32}\text{S}^{18}\text{O}$), ($^{33}\text{S}^{17}\text{O}$), ($^{34}\text{S}^{16}\text{O}$)

Masse 51: ($^{33}\text{S}^{18}\text{O}$), ($^{34}\text{S}^{17}\text{O}$)

Masse 52: ($^{34}\text{S}^{18}\text{O}$), ($^{36}\text{S}^{16}\text{O}$)

$[\text{SO}_2^+]$ -Spektrum

Masse 64: ($^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$)

Masse 65: ($^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$), ($^{33}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$)

Masse 66: ($^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$), ($^{33}\text{S}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$), ($^{34}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$), ($^{32}\text{S}^{17}\text{O}^{17}\text{O}$)

Masse 67: ($^{33}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$), ($^{34}\text{S}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$), ($^{32}\text{S}^{17}\text{O}^{18}\text{O}$), ($^{33}\text{S}^{17}\text{O}^{17}\text{O}$)

Masse 68: ($^{34}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$), ($^{36}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$), ($^{32}\text{S}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$), ($^{33}\text{S}^{17}\text{O}^{18}\text{O}$), ($^{34}\text{S}^{17}\text{O}^{17}\text{O}$).

Um abzuschätzen, wie stark die einzelnen Ionen an den Signalen beteiligt sind, wurde eine Häufigkeitsberechnung mit folgenden Werten [6] durchgeführt:

$$\begin{array}{ll}
 {}^{32}\text{S} = 95,1\% & {}^{16}\text{O} = 99,759\% \\
 {}^{33}\text{S} = 0,74\% & {}^{17}\text{O} = 0,0374\% \\
 {}^{34}\text{S} = 4,2\% & {}^{18}\text{O} = 0,2039\% \\
 {}^{36}\text{S} = 0,016\% &
 \end{array}$$

Tabelle 1

Masse	Ionenkombination	Häufigkeit %	Häufigkeit für eine Masse
64	${}^{32}\text{S } {}^{16}\text{O } {}^{16}\text{O}$	94,8	94,8%
65	${}^{32}\text{S } {}^{16}\text{O } {}^{17}\text{O}$ ${}^{33}\text{S } {}^{16}\text{O } {}^{16}\text{O}$	0,035 0,74	0,77%
66	${}^{32}\text{S } {}^{16}\text{O } {}^{18}\text{O}$ ${}^{33}\text{S } {}^{16}\text{O } {}^{17}\text{O}$ ${}^{34}\text{S } {}^{16}\text{O } {}^{16}\text{O}$ ${}^{32}\text{S } {}^{17}\text{O } {}^{17}\text{O}$	0,19 3×10^{-4} 4,2 1×10^{-5}	4,4%
67	${}^{34}\text{S } {}^{16}\text{O } {}^{17}\text{O}$ ${}^{33}\text{S } {}^{16}\text{O } {}^{18}\text{O}$ ${}^{32}\text{S } {}^{17}\text{O } {}^{18}\text{O}$ ${}^{33}\text{S } {}^{17}\text{O } {}^{17}\text{O}$	2×10^{-3} 1×10^{-3} 7×10^{-5} 1×10^{-6}	$3 \times 10^{-3} \%$
68	${}^{36}\text{S } {}^{16}\text{O } {}^{16}\text{O}$ ${}^{34}\text{S } {}^{16}\text{O } {}^{18}\text{O}$ ${}^{32}\text{S } {}^{18}\text{O } {}^{18}\text{O}$ ${}^{33}\text{S } {}^{17}\text{O } {}^{18}\text{O}$ ${}^{34}\text{S } {}^{17}\text{O } {}^{17}\text{O}$	2×10^{-2} 9×10^{-3} 4×10^{-4} 6×10^{-7} 6×10^{-7}	$3 \times 10^{-2} \%$

Entsprechendes gilt für das $[\text{SO}^+]$ -Spektrum

$$\begin{array}{l}
 \text{Masse 48: } 94,8\% \\
 \text{Masse 49: } 0,77\% \\
 \text{Masse 50: } 4,4\%
 \end{array}$$

Die relativen Stärken der Ionenströme sind den Höhen der aufgezeichneten Peaks proportional und können unmittelbar dem Massenspektrogramm entnommen werden. Im allgemeinen interessiert das Verhältnis der beiden Schwefelisotope $\frac{{}^{32}\text{S}}{{}^{34}\text{S}}$.

Dieses Häufigkeitsverhältnis ist aus den abgegriffenen Signalhöhen wie folgt zu berechnen:

$$\begin{aligned}
 \frac{h_{48}}{h_{50}} &= \frac{({}^{32}\text{S } {}^{16}\text{O})}{({}^{32}\text{S } {}^{18}\text{O}) + ({}^{33}\text{S } {}^{17}\text{O}) + ({}^{34}\text{S } {}^{16}\text{O})} \\
 \frac{h_{64}}{h_{66}} &= \frac{({}^{32}\text{S } {}^{16}\text{O } {}^{16}\text{O})}{({}^{32}\text{S } {}^{16}\text{O } {}^{18}\text{O}) + ({}^{33}\text{S } {}^{16}\text{O } {}^{17}\text{O}) + ({}^{34}\text{S } {}^{16}\text{O } {}^{16}\text{O})}
 \end{aligned}$$

Da aber die Anteile von ($^{33}\text{S } ^{17}\text{O}$) am 50er Peak und ($^{33}\text{S } ^{16}\text{O } ^{17}\text{O}$) am 66er Peak weniger als $10^{-2}\%$ des Gesamtpeaks ausmachen, — ($^{32}\text{S } ^{17}\text{O } ^{17}\text{O}$) sogar weniger als $5 \times 10^{-4}\%$ —, können sie in der Formel vernachlässigt werden.

Man erhält dann:

$$\frac{^{32}\text{S}}{^{34}\text{S}} = \frac{1}{\frac{h_{50}}{h_{48}} - \frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}} \quad \frac{^{32}\text{S}}{^{34}\text{S}} = \frac{1}{\frac{h_{66}}{h_{64}} - 2 \frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}} \quad \text{zitiert nach [7].}$$

Erfolgt die SO_2 -Herstellung mit Bombensauerstoff, so bestimmt man massenspektrometrisch das in Abzug zu bringende $\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}$ -Verhältnis vor dem Einleiten des Schwefeldioxydes in die Apparatur.

Bestimmung der Isotopenhäufigkeiten durch Kompensationsmessung nach dem Einzelauffängerverfahren

Nach der Modernisierung des Massenspektrometers und dem Einbau einer Kompensationsmeßbrücke war die Möglichkeit gegeben, wesentlich genauere Ergebnisse zu erzielen. Die Meßbrücke, die als Hauptbestandteil einen Präzisionsspannteiler besitzt, ist sowohl für Einzel- als auch für Doppelauffängerkompensationsmessungen geeignet. Da uns für letztere noch kein Doppelinlaßsystem zur Verfügung stand, wurden die Analysen nach dem Einzelauffängerverfahren durchgeführt.

Bild 6 zeigt die Funktion der Meßbrücke für dieses Verfahren.

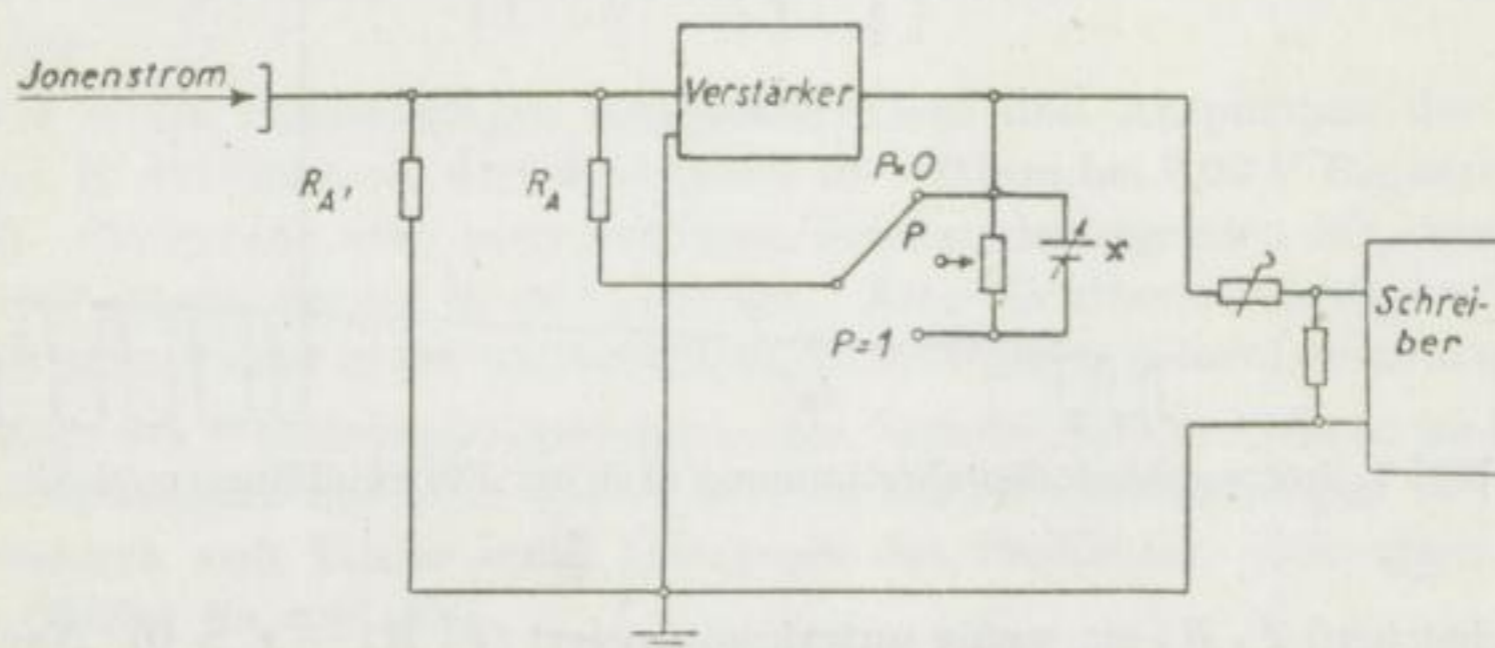


Bild 6. Kompensationsmeßbrücke (nach Geräteprospekt)

An einer Stelle des Massenspektrums, wo der Ionenstrom $I_A = 0$ ist, wird bei einer vorgewählten Schreiberempfindlichkeit der Schreibernullpunkt aufgezeichnet. Dann registriert man die Peakkuppe des häufigeren Isotops. Eine Kompensationsspannung $\pm px$ im Gegenkopplungszweig des Verstärkers ermöglicht für $p = 1$ durch Verändern von x eine Kompensation des durch den Ionenstrom I_A bedingten Spannungsabfalls am Hochohmwiderstand R_A . Nach erneutem Registrieren des Nullpunktes (bei einer anderen vorgewählten Schreiberempfindlichkeit) vor dem seltenen Isotop wird auf die Peakkuppe desselben eingestellt und bei konstanter

Spannung x der Teilungsfaktor p variiert. Wenn $I_A R_A - p x = 0$ ist, gibt p direkt das Häufigkeitsverhältnis der beiden Isotope an. — Der Abgleich wird sehr genau, da die Peaks hier hundertfach vergrößert gegenüber normal registriert werden können. —

Im allgemeinen wird während der Messung die Ionenstromintensität infolge der Druckabnahme des zu analysierenden Gases im Vorratsbehälter geringer. Diese Verminderung der Ionenströme wirkt sich etwas auf das Isotopenverhältnis aus. Man führt bei solchen Untersuchungen, die höhere Ansprüche an die Genauigkeit stellen, nach einer Orientierungsmessung über die angenäherte Größe des Faktors p die Kompensationen nicht vollständig durch.

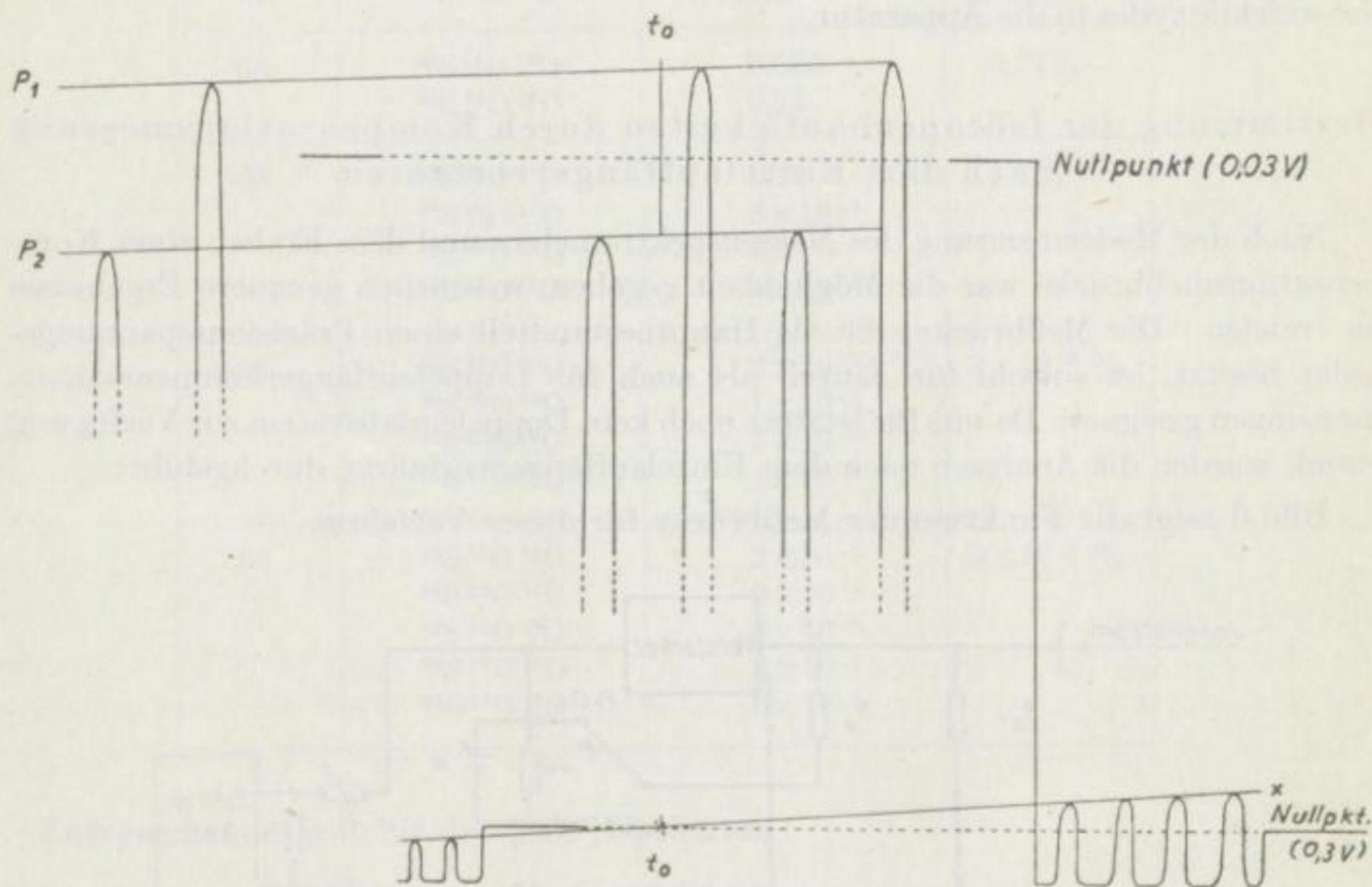


Bild 7. Isotopenhäufigkeitsbestimmung nach der Einzelauffängermethode

Zunächst wird $I_A R_A$ ein wenig unterkompensiert ($I_A R_A - x > 0$). Nach mehrmaligem Durchlaufen des Peaks des häufigeren Isotops wird nun bei konstanter Hilfsspannung x der durch den Strom der Ionen des selteneren Isotops hervorgerufene Spannungsabfall am Widerstand abwechselnd über- und unterkompensiert. Durch die Intensitätsabnahme liegt nunmehr $I_A R_A - x$ unterhalb der Nulllinie. Jetzt registriert man wieder $I_A R_A - p x$ mit den zwei verschiedenen p -Werten. Alsdann verbindet man die Spitzen der entsprechenden Peaks miteinander und ermittelt den Zeitpunkt t_0 , für den $I_A R_A = x$ ist. Durch Interpolation erhält man den Teilungsfaktor p zur Zeit t_0 . [13]

Dieses Verfahren wurde von den Atlas-Werken entwickelt und von PILOT für Stickstoffmessungen ausprobiert.

DER EINFLUSS DES STÖRUNGSUNTERGRUNDES
AUF DIE MESSRESULTATE

Bei der massenspektrometrischen Analyse sind viele Fehlermöglichkeiten gegeben; so kann u. a. vor der Einlaßdüse zur Ionenquelle eine Anreicherung des schwereren Isotops oder in der Ionenquelle selbst bei unterschiedlichen Massen eine gewisse Isotopenvortrennung stattfinden.

Einen nicht unerheblichen Einfluß auf die Meßresultate übt der Untergrund aus, der auf desorbierte oder zurückdiffundierende Molekeln u. ä. zurückzuführen ist. Er überlagert sich den Spektren und verfälscht dadurch die Analysenwerte. Verschiedene Gase haften besonders stark an den Wandungen und sind dann nur durch sehr langes Pumpen und Ausheizen zu entfernen. Dieser „Memory-Effekt“ ist beispielsweise beim Schwefeldioxyd sehr intensiv. Vor Beginn der Meßreihen, ebenso nach längeren Meßpausen, ist es zweckmäßig, in einem größeren Intervall der Massenskala (z. B. 10—100) den Untergrund zu ermitteln. Zwischen den einzelnen Probenuntersuchungen genügt es, sich über die Größe der Untergrundpeaks in den interessierenden Massenbereichen zu orientieren. Um die der Probenmessung entsprechenden Druckverhältnisse zu erhalten, müßte man exakt die Störlinien nach Einlassen einer dem Probenvolumen äquivalenten Edelgasmenge aufnehmen und dann von den Häufigkeitsintensitäten der Isotopsubstanz in Abzug bringen. Der Unterschied zwischen dem im Vakuum und dem in Edelgasatmosphäre registrierten Untergrund war jedoch sehr gering, so daß sich der Aufwand des Edelgaseinlasses als nicht unbedingt erforderlich erwies; andererseits trug das Spülen mit Gasen geringer Aktivität zwischen den Messungen wesentlich zur Verkleinerung des Störpegels bei.

Nach einem halbstündigen Edelgasdurchlauf und Auspumpen der Apparatur betrug z. B. die Höhe des 64er Störsignals 40—60 mm bei 0,03 V Registrierempfindlichkeit. Sie konnte aber nach mehrfach aufeinanderfolgenden SO₂-Analysen trotz gleicher Pumpzeit bis auf 90 mm ansteigen. Eine Nichtberücksichtigung des Untergrundes kann Fehler in der Größenordnung von einigen Promill bewirken.

Infolge des Widerstandsrauschens in den Gleichstromverstärkern und der hohen Schreiberempfindlichkeit im 0,03-V-Bereich treten Schwankungen des Nullpegels auf, wodurch sich Fehler beim Ausmessen der Peakhöhen nicht ganz vermeiden lassen (Bilder 8a und 8b).

Diese Ungenauigkeiten wirken sich natürlich besonders bei kleinen Untergrundwerten aus.

Wie stark solche Ausmeßdifferenzen die Resultate verändern, sei an Hand der Bilder 9 und 10 bewiesen.

Auf der Abszisse sind Kombinationen der möglichen Unterschiede gegenüber dem wahren Wert aufgetragen, z. B. sei die Auswertung des 64er Peaks genau erfolgt, beim 66er trete ein Fehler von $\frac{2}{10}$ mm auf. Bringt man den mit dieser Differenz behafteten Störwert in Abzug, verändert sich das Isotopenverhältnis in der aus den Bildern zu entnehmenden Weise. Meist betragen die Auswerteungenauigkeiten im

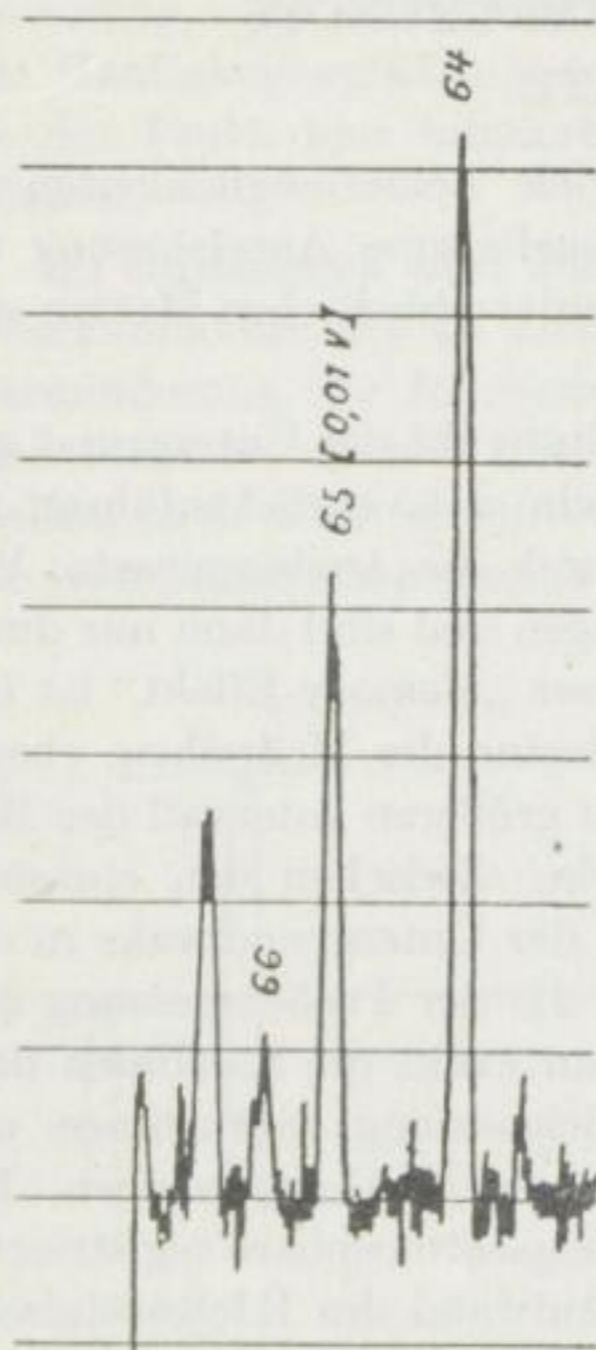


Bild 8a. Untergrund bei 0,01 V
Schreiberempfindlichkeit

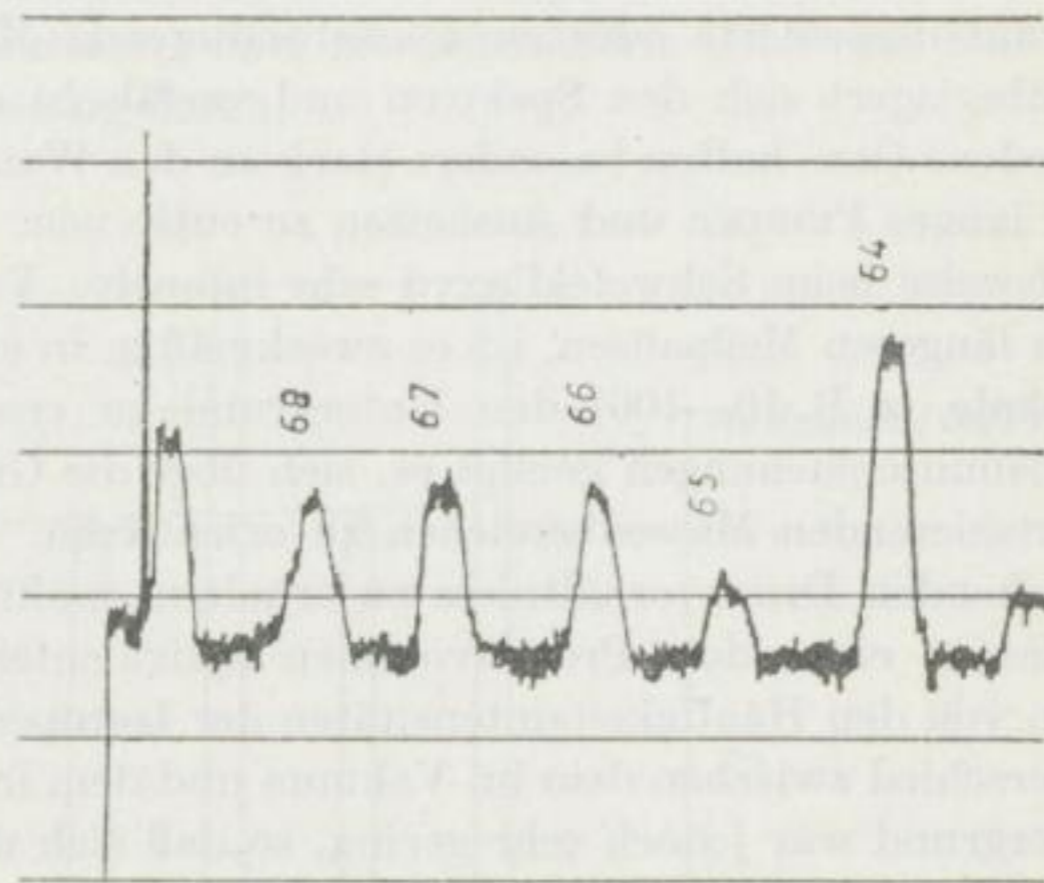


Bild 8b. Untergrund bei 0,03 V
Schreiberempfindlichkeit

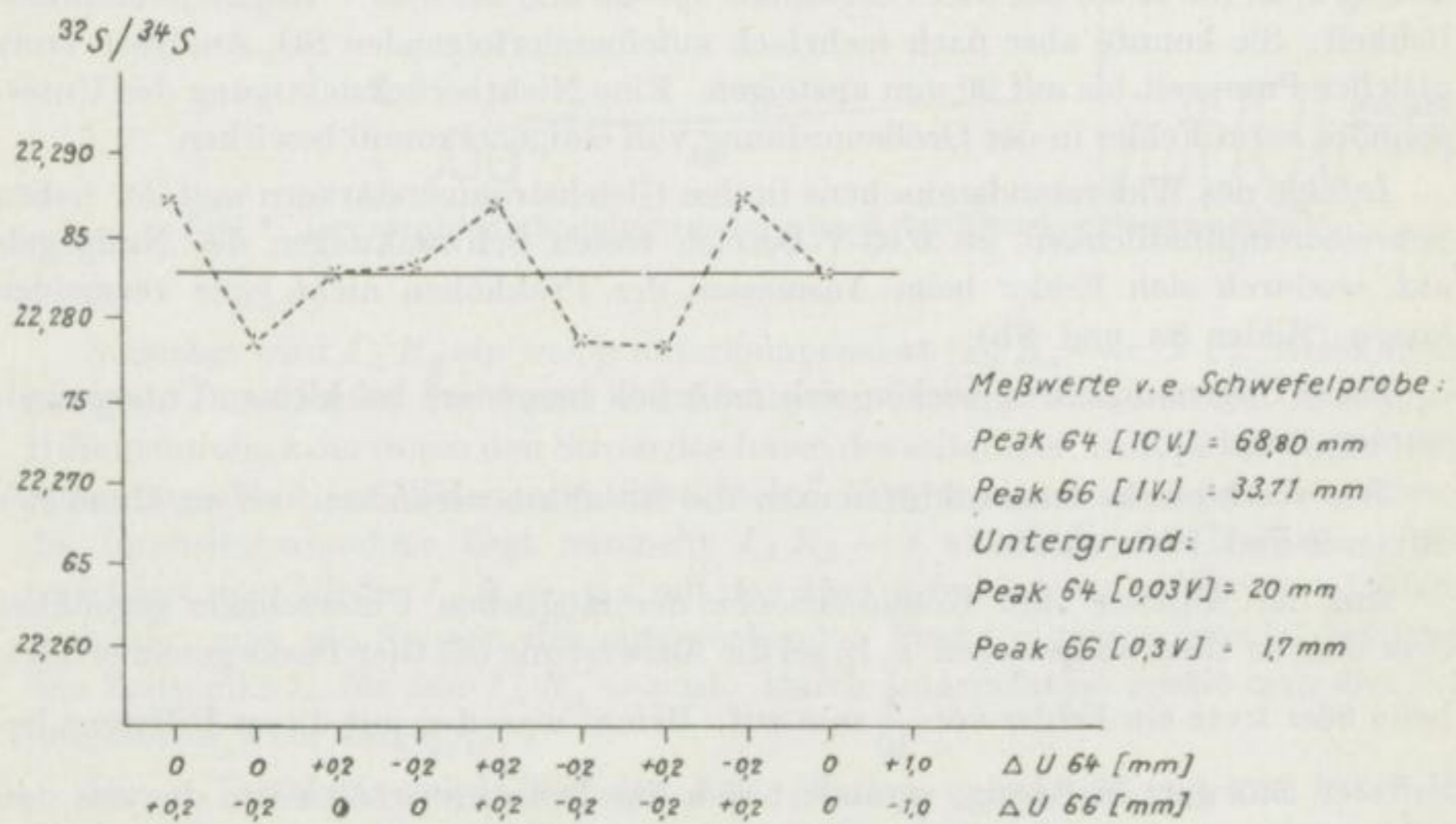


Bild 9. Einfluß des Auswertefehlers des Untergrundes auf das Schwefelisotopenverhältnis

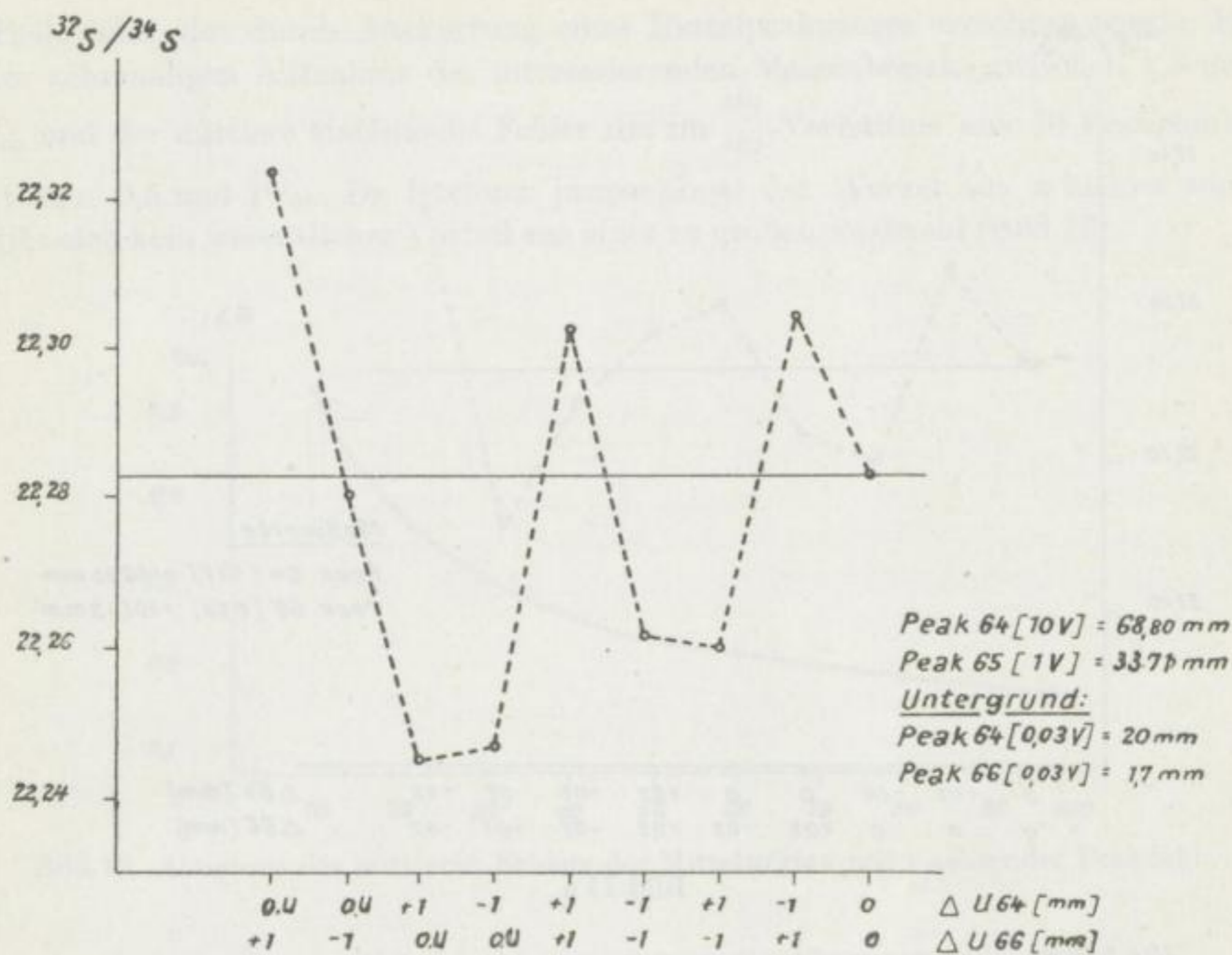


Bild 10. Einfluß des Auswertefehlers des Untergrundes auf das Schwefelisotopenverhältnis

Untergrundspektrum mehr als $\frac{2}{10}$ mm. Die Auswirkung in unserem Beispiel ist aus Bild 10 ersichtlich.

Um solche Fehler herabzumindern, ist es zweckmäßig, mindestens sechsmal den gewünschten Massenbereich vor Einlaß der Probesubstanz zu durchfahren. Sind die Zeigerschwankungen im Registriergerät beträchtlich und die Untergrundpeaks sehr klein, ist es vielleicht angebracht, die Störlinien zu vernachlässigen.

MASSENSPEKTROGRAMMAUSWERTEFEHLER

Die Ausmessung der registrierten Signalhöhen des Massenspektrogramms läßt sich in der üblichen Weise nur auf $\frac{2}{10}$ mm genau vornehmen. Die in den Bildern 11a und 11b dargestellten Beispiele sollen die durch einen solchen Ausmeßfehler verursachten Verschiebungen des Häufigkeitsverhältnisses demonstrieren. Dabei ist zu bemerken, daß der 66er Peak von Bild 11a in einem empfindlicheren Bereich gemessen wurde. Um diese Fehler herabzusetzen, müssen die interessierenden Spektren mehrmals durchfahren und der Meßbereich des Schreibers so gewählt werden, daß die Peakgröße ein gewisses Mindestmaß nicht unterschreitet. Zur Ausschaltung des persönlichen Fehlers wird die Auswertung am besten von mehreren Beobachtern durchgeführt. Im Durchschnitt liegt der mittlere statistische Fehler σ des Isotopen-

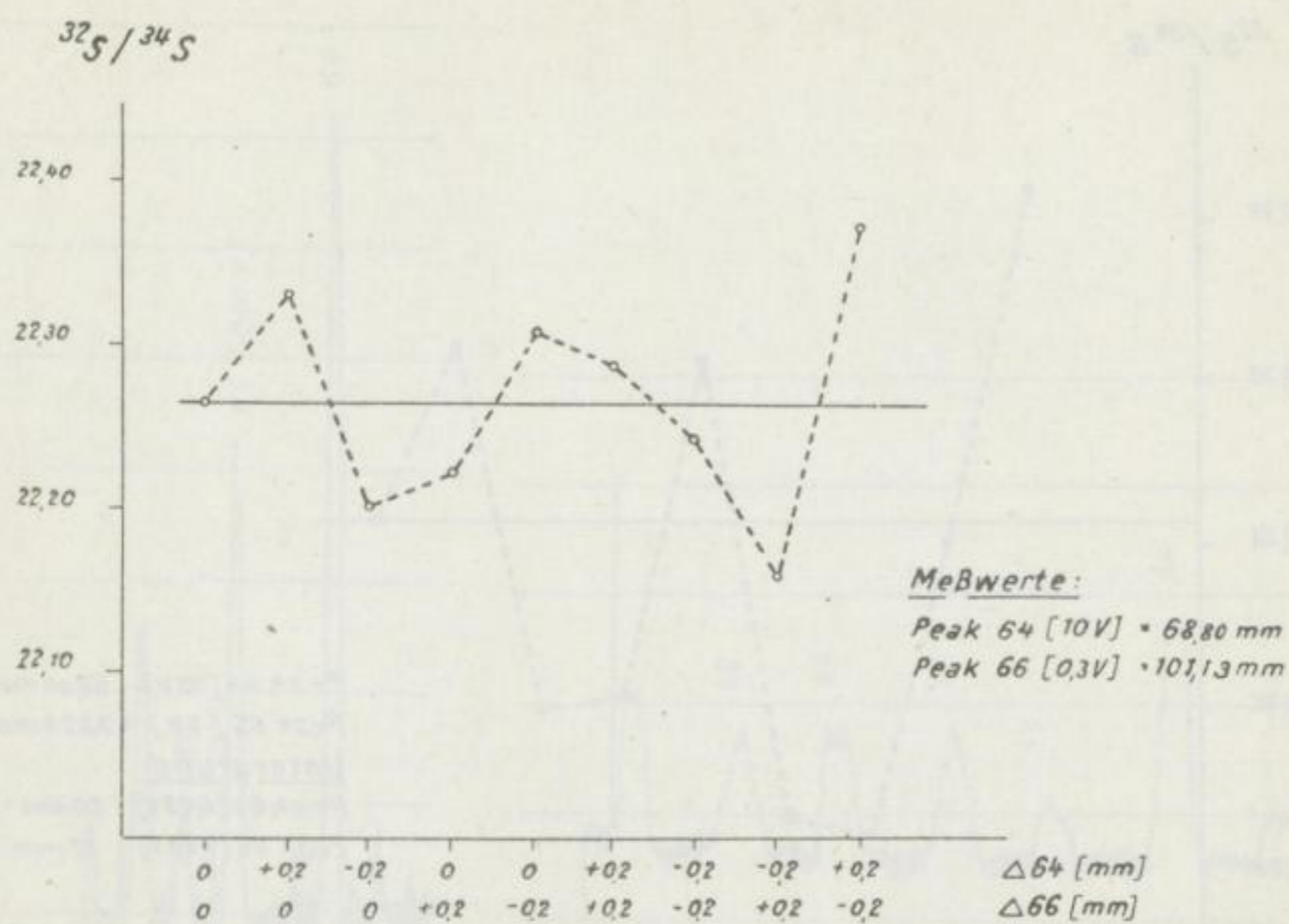


Bild 11 a

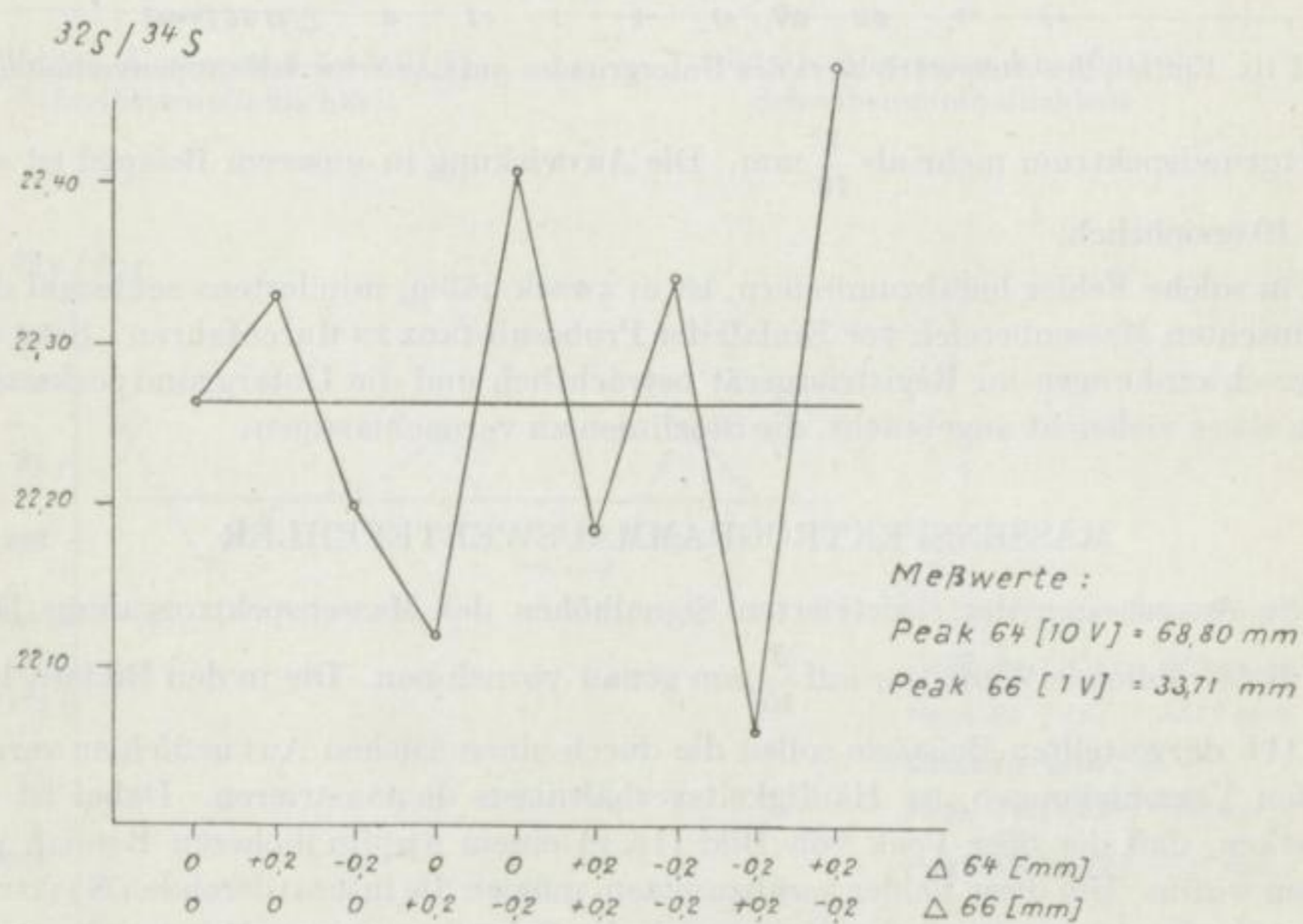


Bild 11 b

Bild 11a und 11b. Einfluß des Massenspektrogrammauswertefehlers auf das $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ -Verhältnis

verhältnisses, das durch Auswertung eines Einzelpeakpaares errechnet wurde, bei einer zehnmaligen Aufnahme des interessierenden Massenbezirks zwischen 1,5 und 3‰ und der mittlere statistische Fehler $\Delta \bar{m}$ im $\frac{^{32}\text{S}}{^{34}\text{S}}$ -Verhältnis aus 10 Peakpaaren zwischen 0,5 und 1‰. Da letzterer proportional der Wurzel aus n kleiner wird, ergibt sich kein wesentlicher Vorteil aus einer zu großen Peakzahl (Bild 12).

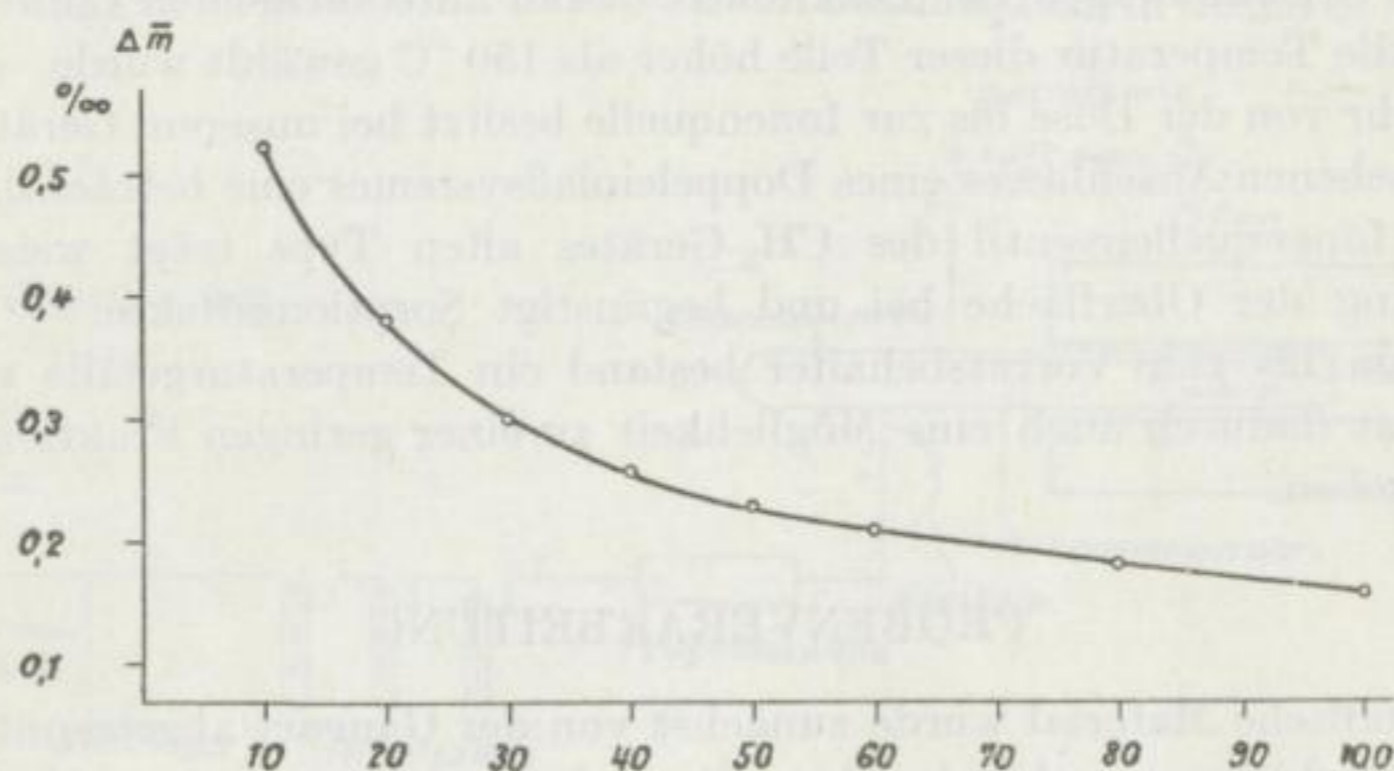


Bild 12. Abnahme des mittleren Fehlers des Mittelwertes mit wachsender Peakzahl

MESSTECHNISCHE SCHWIERIGKEITEN

Bei massenspektrometrischen Untersuchungen arbeitet man im allgemeinen mit formierten Kathoden, d. h., man überzieht die Heizfäden durch Einleiten von Acetylen in die Ionenquelle mit einer Karbidschicht. Die Formierung hat bei Kohlenwasserstoffanalysen den Sinn, eine stabile Elektronenemission zu erzielen, und bietet zum anderen den Vorteil, daß die Kathode nicht so hoch aufgeheizt werden muß, d. h. schon bei niedrigeren Temperaturen einen hohen Elektronenstrom liefert.

Wir hatten jedoch die Erfahrung gemacht, daß die Wolframkarbidschicht sehr stark von der Schwefelsubstanz angegriffen wurde. Dadurch änderten sich schon bald nach Gaseinlaß die Emissionsverhältnisse. Manchmal mußte bereits nach sechs bis sieben Messungen eine frische Formierung erfolgen, und man war praktisch gezwungen, alle drei bis vier Wochen die Kathode auszuwechseln. Für die SO_2 -Analysen ist vermutlich ein Arbeiten mit unformiertem Wolframheizfaden günstiger, zumal dann auch die unangenehmen Kohlenwasserstoffverunreinigungen entfallen. Wir verwendeten später mit gutem Erfolg Kathoden aus Rhenium.

Um die von den Diffusionspumpen herrührenden Quecksilberdämpfe abzufangen, waren den Pumpen Kühlfallen vorgeschaltet, die mit einer aus Kohlensäureschnee und Methanol bestehenden Kältemischung versehen wurden. Im Kühlfallenbereich wurde aber auch ein Teil des von Ionenquelle und Trennrohr abgepumpten Schwefeldioxydes ausgefroren, das bei der Temperatur des Trockeneises noch einen sehr hohen Dampfdruck — $\geq 0,5$ Torr — besitzt und sich störend auf die Analysen auswirkt. Im Rahmen der Modernisierung unseres Massenspektrometers kamen

deshalb Kugelkühlfallen mit flüssiger Luft als Kühlmittel zur Anwendung, wodurch diese Unannehmlichkeit entfiel.

Bei den neuen Atlas-CH₄-Geräten kann zur Herabsetzung des Memory-Effektes der gesamte Gasweg vom Probenanschluß bis zu den Kühlfallen auf konstanter hoher Temperatur gehalten werden. Bei unserem Spektrometer ist eine Aufheizung der Zuleitung während der Messungen erst ab Gasvorratsbehälter möglich. Außerdem traten Schwankungen der Peakhöhen des zu untersuchenden Linienspektrums auf, wenn die Temperatur dieser Teile höher als 150 °C gewählt wurde. — Das Verbindungsrohr von der Düse bis zur Ionenquelle besitzt bei unserem Gerät wegen des dort vorgesehenen Anschlusses eines Doppeleinlaßsystemes eine beträchtliche Länge. Auch das Ionenquellenventil des CH₃-Gerätes alten Typs trägt wesentlich zur Vergrößerung der Oberfläche bei und begünstigt Sorptionseffekte. — Vom Ionisierungsraum bis zum Vorratsbehälter bestand ein Temperaturgefälle von 225 °C. Vielleicht ist dadurch auch eine Möglichkeit zu einer geringen Fraktionierung der Isotope gegeben.

PROBENVERARBEITUNG

Das sulfidische Material wurde zunächst von der Gangart abgetrennt, dann auf ca. 0,5 mm zerkleinert und unter dem Binokular ausgelesen.

Da zur massenspektrometrischen Analyse nur sehr wenig Substanz benötigt wird, konnte auf diejenigen Teile der Pyrit- und Bleiglanzproben, die starke Verwachsungen mit altersmäßig unterschiedlichen Sulfiden aufwiesen und eine mechanische Trennung nicht ermöglichten, verzichtet werden.

Es mußte eine geeignete Korngröße für das zur Abröstung gelangende Material herausgefunden werden. Grobkörnige Partikel dekrepitieren stark, doch ist auch Substanz mit einem Teilchendurchmesser < 0,1 mm ungeeignet, da durch die sehr rasch vor sich gehende Verbrennung flüssiges Oxyd aus dem Schiffchen ins Quarzglasrohr läuft und von dort schwer zu entfernen ist. Außerdem wird bei zu feinkörnigem Material etwas durch den zur Abröstung benötigten Sauerstoffstrom weggeblasen und an den kälteren Teilen des Quarzrohres nur unvollständig abgeröstet.

Aus den oben erwähnten Gründen empfiehlt es sich, das Sulfidmaterial auf einen Durchmesser von 0,1—0,2 mm zu zerkleinern.

ABRÖSTVORGANG

Bei Massenspektrometern, die nicht mit einer Ofenionenquelle ausgestattet sind, macht sich eine Überführung der festen Substanz in den Gaszustand erforderlich.

Anfänglich nahmen wir die SO₂-Herstellung in folgender Weise vor (Bild 13):

In ein Quarzglasrohr wurde ein Porzellanschiffchen mit dem Sulfid oder dem gediegenen Schwefel eingeführt und die Apparatur mittels einer dreistufigen Quecksilberdiffusionspumpe auf ein Vakuum von $\approx 10^{-3}$ Torr ausgepumpt. Das mit einer Heizwicklung versehene Verbrennungsrohr wurde auf eine Temperatur von 90 °C gebracht, um die an dem Glas adsorbierten Gasreste und die Feuchtigkeit der Probe zu entfernen.

Die Abröstung der Sulfide erfolgte zunächst mit Luftsauerstoff bei einer Temperatur von 1000 °C — der konstante Luftstrom war durch Überleiten über Silikagel, Kalziumchlorid und Phosphorpentoxyd unter Einschaltung von KOH-Plätzchen zur Entfernung von CO₂ getrocknet worden. —

Die Verbrennungsdauer betrug für die Sulfide ca. 8 Minuten, für gediegen Schwefel weniger als 4 Minuten. Das neu entstandene SO₂ strömte durch ein Rohr mit Glaswolle, die mit P₂O₅ versetzt war, und von da in 3 Kühlfallen, in denen es bei der Tem-

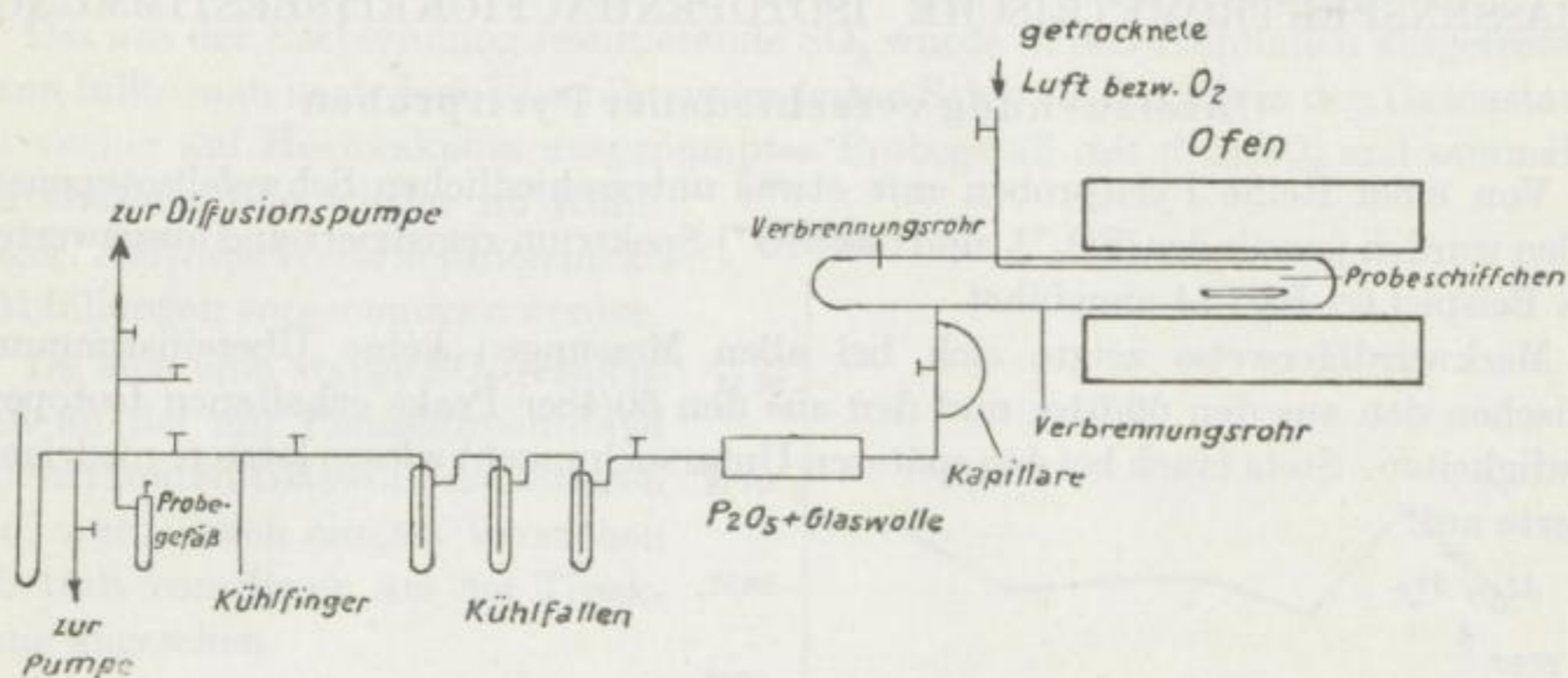


Bild 13. Verbrennungsapparatur

peratur der flüssigen Luft aufgefangen wurde. Die noch in der Apparatur befindliche Luft wurde entfernt, so daß wieder Hochvakuum herrschte. Nach Überfrieren des Schwefeldioxydes in einen Kühlfinger und nochmaligem kürzerem Abpumpen etwaiger Luftreste konnte das Gas ins Probegefäß eingelassen werden.

Das sich an das Quarzrohr anschließende Trocknungsgefäß wurde nach einigen Versuchen wieder entfernt, statt dessen versah man jedes Probegefäß mit etwas Phosphorpentoxyd, um das SO₂ von eventuell noch vorhandener Feuchtigkeit zu befreien.

Die Kapillare diente lediglich dem Zweck einer Druckminderung.

Teil II

MASSENSPEKTROMETRISCHE ISOTOPENHÄUFIGKEITSBESTIMMUNG

Untersuchung verschiedener Pyritproben

Von einer Reihe Pyritproben mit etwas unterschiedlichen Schwefelisotopenanteilen wurden jeweils das $[SO_2^+]$ - und das $[SO^+]$ -Spektrum registriert und ausgewertet. Als Beispiel sei Bild 14 angeführt.

Merkwürdigerweise zeigte sich bei allen Messungen keine Übereinstimmung zwischen den aus den 66/64er und den aus den 50/48er Peaks erhaltenen Isotopenhäufigkeiten. Stets (auch bei den späteren Untersuchungen) wiesen letztere niedrigere Werte auf.

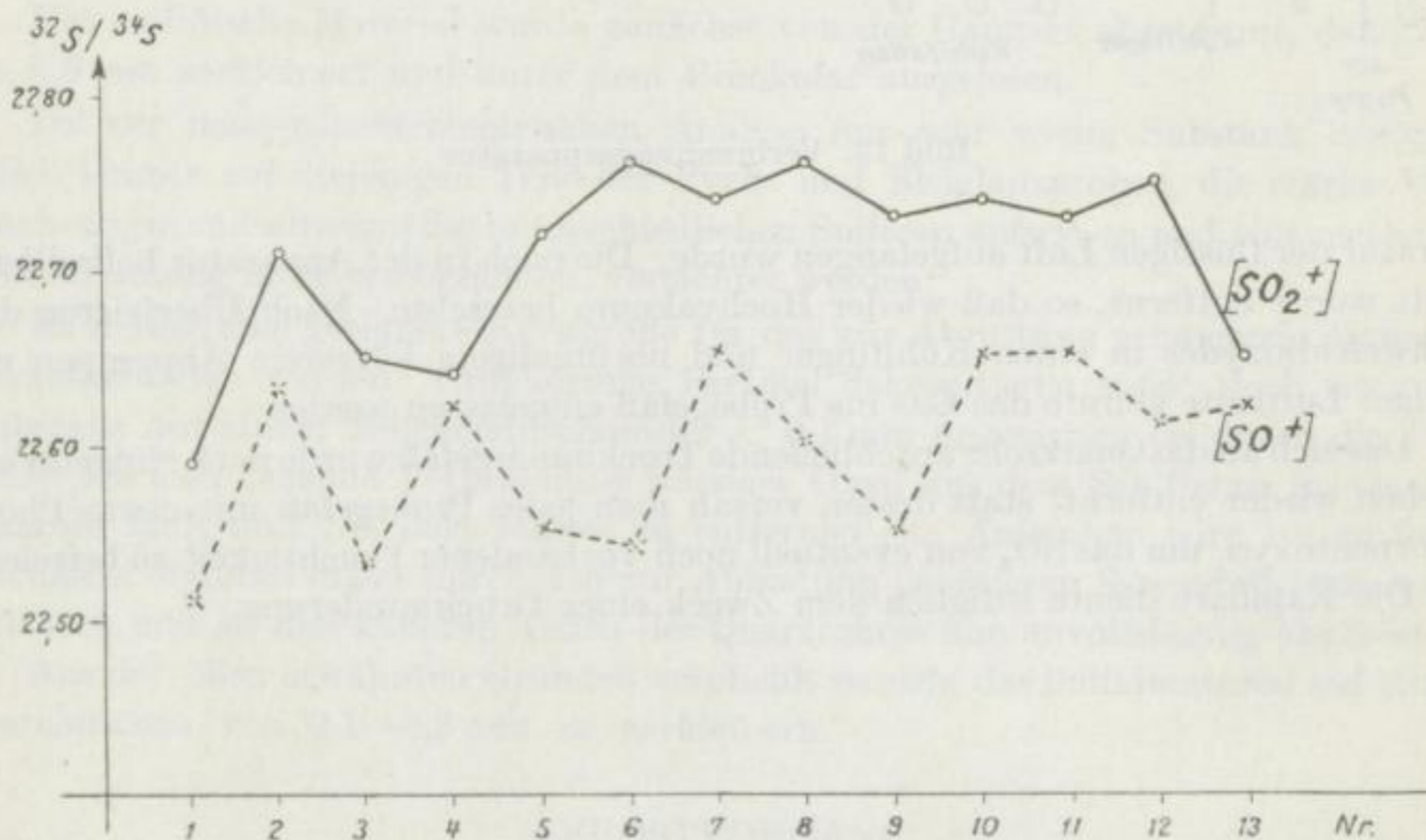


Bild 14. Schwefelisotopenverhältnis von Pyritproben
— Werte aus dem SO_2 -Spektrum; - - - - Werte aus dem SO -Spektrum

Bestimmung des $^{32}S/^{34}S$ -Verhältnisses von Proben gleichen Materials

Von sechs Bleiglanzproben eines Kristalls wurden fünfmal 100 mg und einmal 200 mg abgeröstet (ohne das Trocknungsrohr mit P_2O_5) und in der angeführten Reihenfolge im Massenspektrometer analysiert (Bild 15).

Die Resultate stimmten verhältnismäßig gut überein. Lediglich Wert 4 fiel heraus. Es traten aber bei Messungen ähnlicher Art auch stärkere Streuungen auf, ohne jedoch einen bestimmten Gang erkennen zu lassen.

Untersuchung von mehreren Abfüllungen der gleichen Gasprobe

Zur Ausschaltung von systematischen Fehlern und um größere Meßgenauigkeiten zu erzielen, erschien es angebracht, gegen einen Standard zu messen und außerdem mindestens Doppelversuche vorzunehmen. Es stand zur Debatte, ob man sich das mehrfache Verbrennen der gleichen Substanz ersparen könnte, indem man eine größere Probenmenge (z. B. 800 mg PbS) abrösten und mehrere Abfüllungen davon machen würde. Zur Klärung dieser Frage dienten die folgenden Untersuchungen.

Das aus der Verbrennung resultierende SO_2 wurde in den Kühlfallen ausgefroren. Dann füllte man nach dem Überführen des festen Schwefeldioxyds in den Gaszustand ein vorher auf Hochvakuum ausgepumptes Probegefäß mit dem SO_2 und sammelte das restliche Gas wieder im Kühlfinger. Auf diese Weise konnten bis zu 9 Abfüllungen vorgenommen werden.

Da sich eine starke SO_2 -Adsorption an der mit Phosphorpentoxyd durchtränkten Glaswolle nachweisen ließ, wurde nach einigen Versuchen (ab 16d) von dieser Art der Trocknung abgesehen.

Die Probegefäße mit den verschiedenen Abfüllungen der gleichen Substanz wurden dann direkt an das Massenspektrometer angeschlossen und die interessierenden Massenbereiche untersucht.

Um die durch die Art der Probenherstellung bedingten Effekte von solchen im Massenspektrometer trennen zu können, wurde einmal die Reihenfolge, in der die Messungen der einzelnen Abfüllungen stattfanden, bei den verschiedenen Meßserien verändert, z. B. entsprechend ihrer Aufeinanderfolge oder entgegengesetzt etc. Ferner wurde der Analysengang variiert, z. B. bei einer Meßfolge zuerst von jeder Probe das $[\text{SO}^+]$ - und anschließend das $[\text{SO}_2^+]$ -Spektrum durchfahren, bei einer anderen umgekehrt vorgegangen. Von einer anderen Probenreihe wurden die Peaks 64—66 aufgenommen und nach entsprechendem Spülen, Untergrundaufnahme und erneutem Gaseinlaß die 48—50er Ionentröme aufgezeichnet.

In einigen Fällen, bei nur vier Abfüllungen, erfolgte zwischen den Proben jeweils eine Substandarduntersuchung. Da kein Doppeleinlaßsystem zur Verfügung stand und zwischen den Messungen von zwei Substandardproben bis zu zwei Stunden oder mehr lagen, traten für diese Normalproben Abweichungen von ca. 2—3‰ auf. Deshalb sind im folgenden nur die Absolutwerte der Analysesubstanz wiedergegeben. Bezieht man aber auf den Substandard, so bleibt die Tendenz der Meßpunkte die gleiche (Bilder 16a bis 16f).

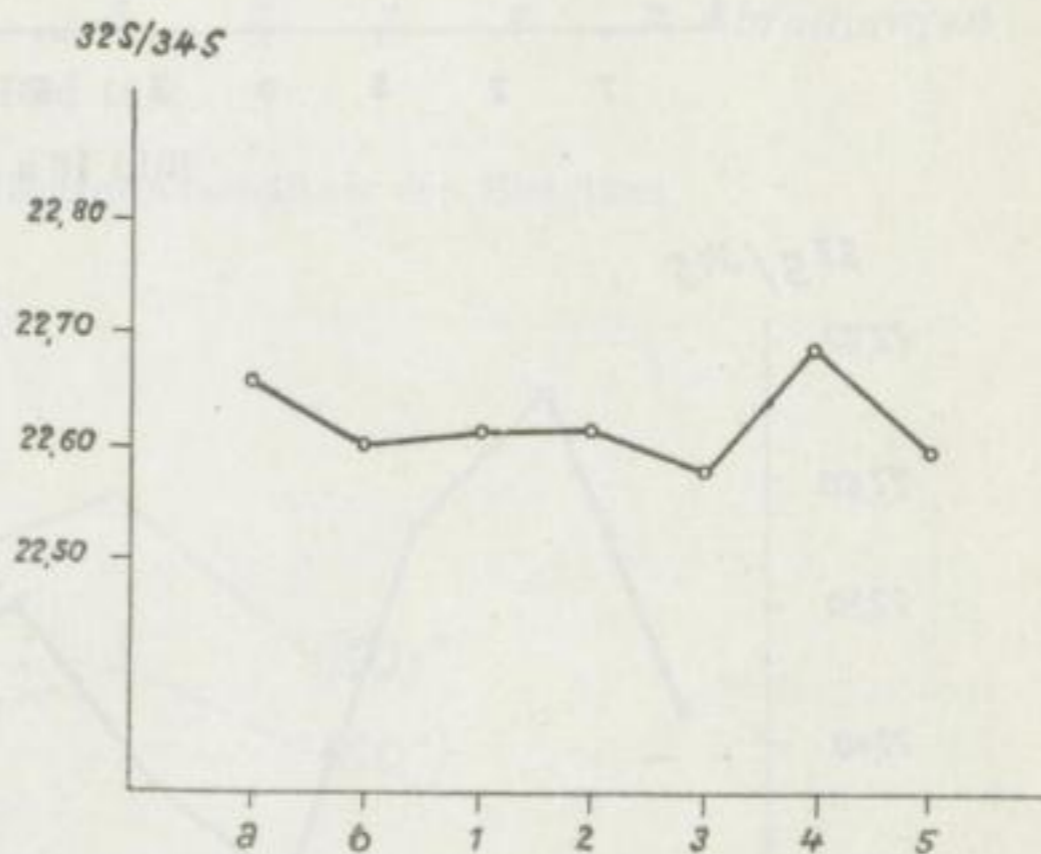


Bild 15. Schwefelisotopenverhältnisse von 5 gleichen SO_2 -Proben. a, b erhalten durch Verbrennung von 200 mg PbS. a = 1. Abfüllung, b = 2. Abfüllung. 1—5 erhalten durch Verbrennung von je 100 mg PbS

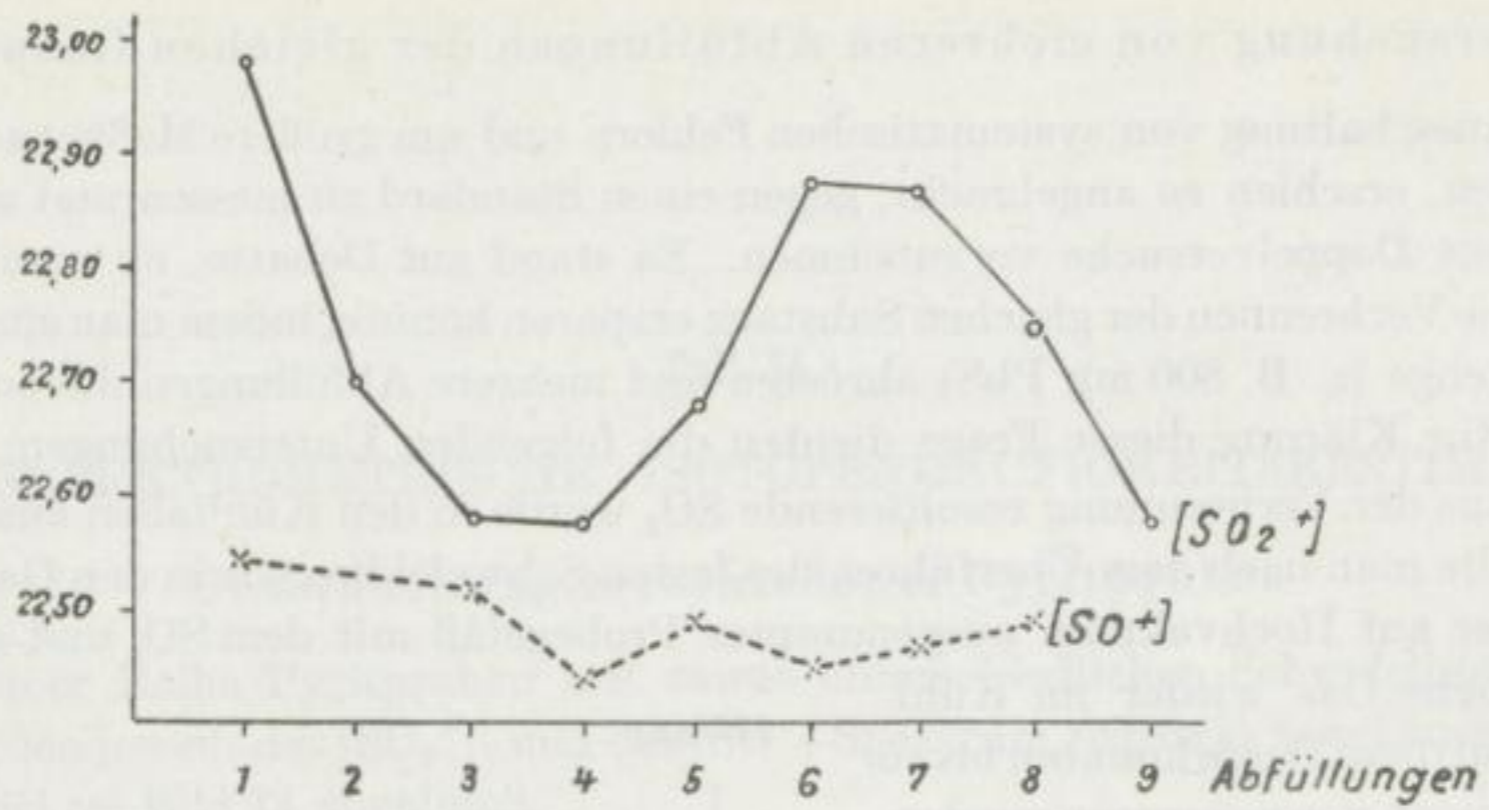


Bild 16 a

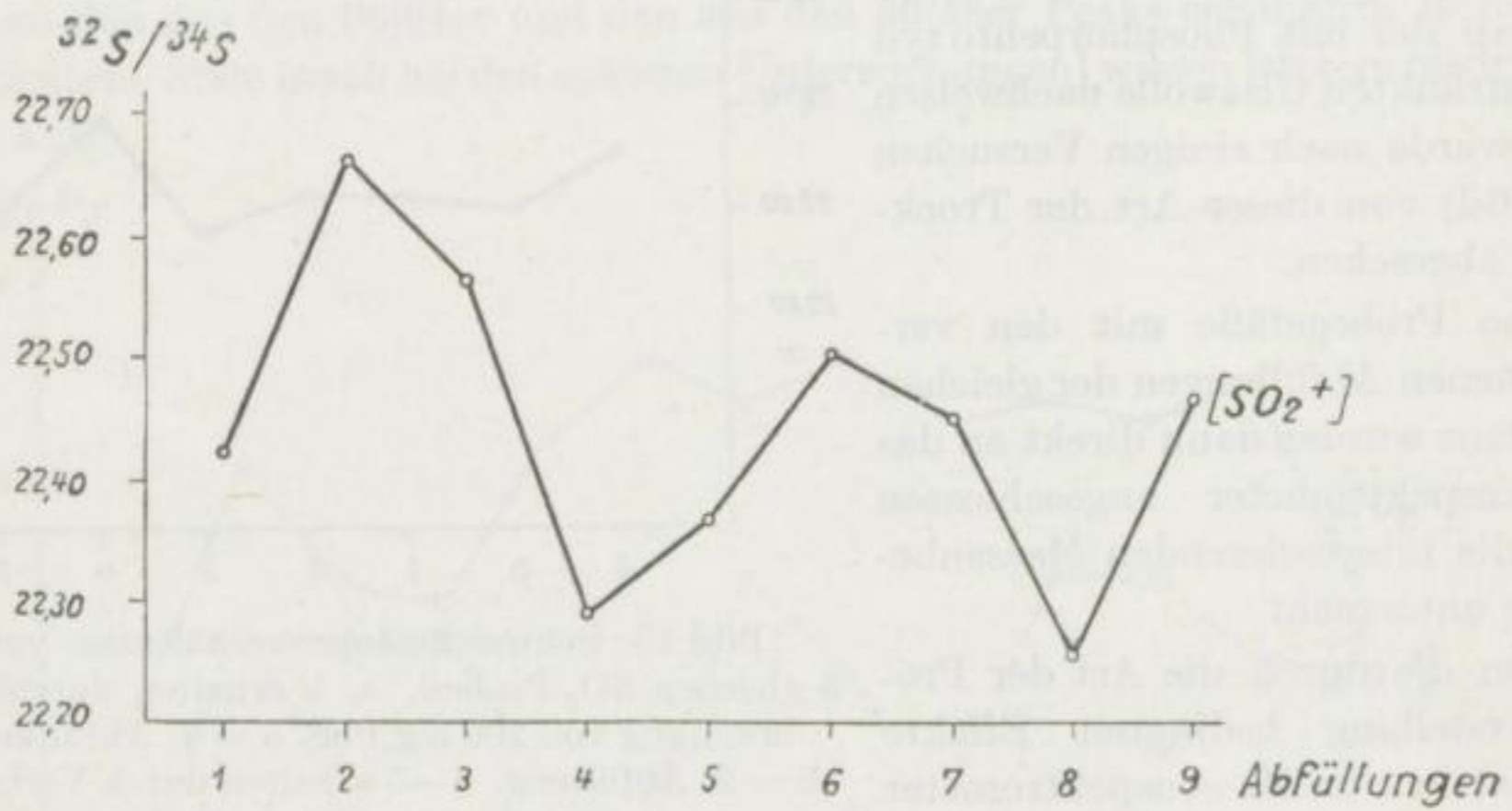


Bild 16 b

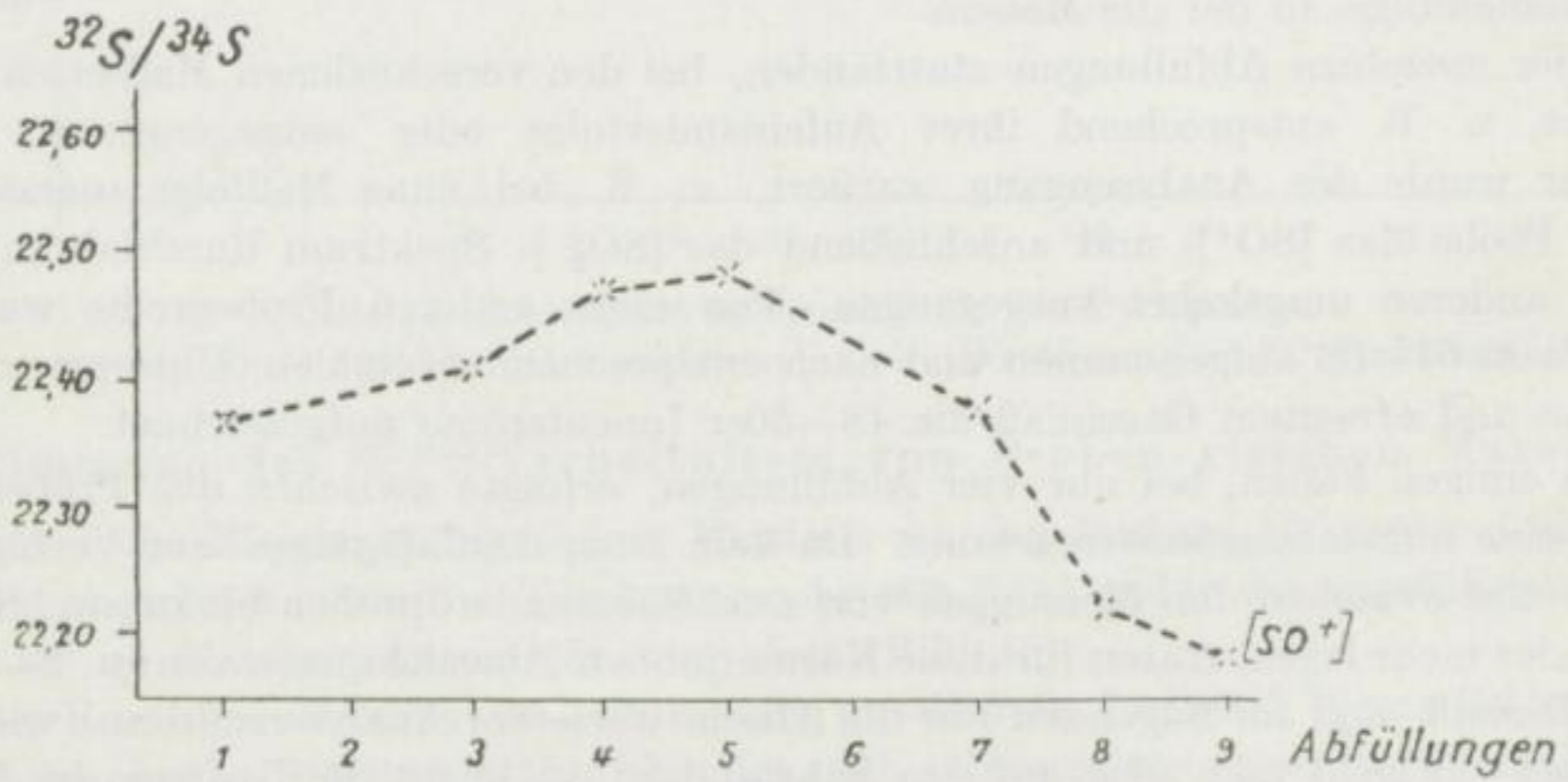


Bild 16 c

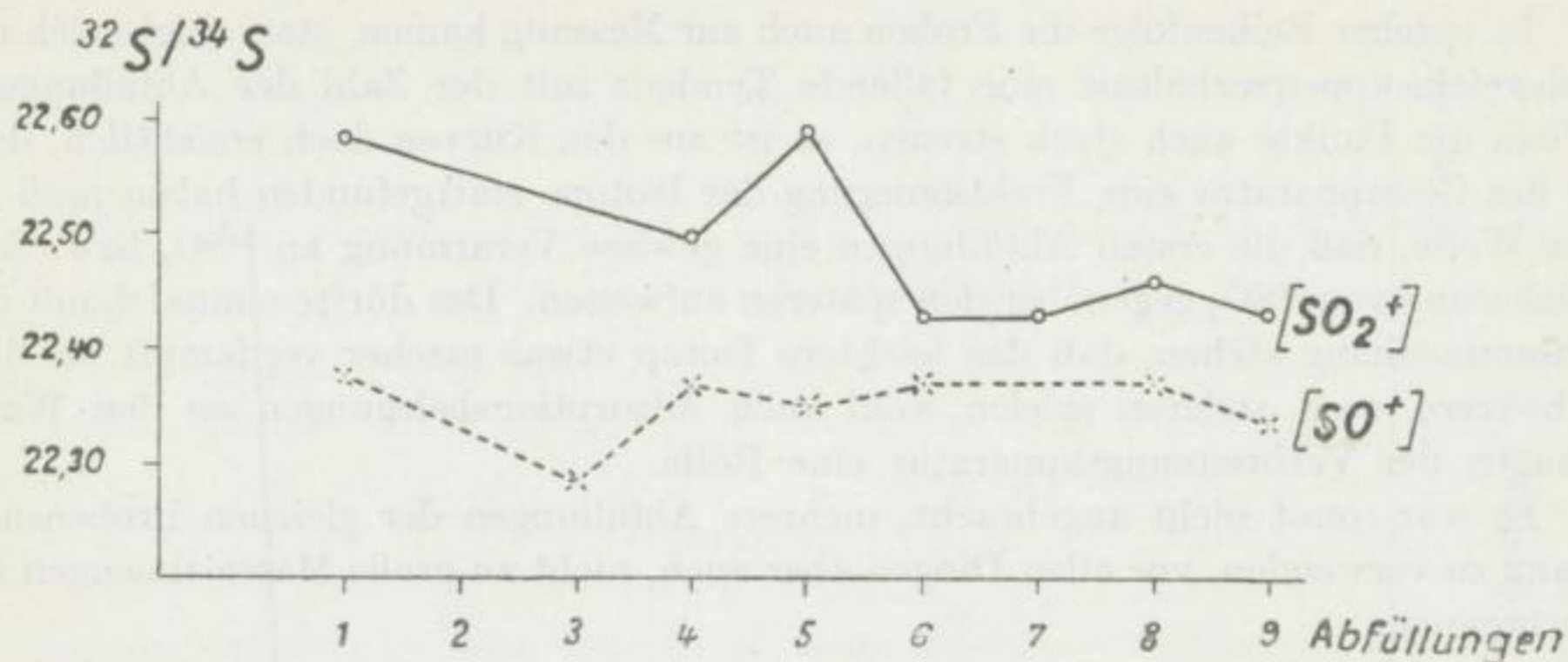


Bild 16 d

Bild 16 a—d. Schwefelisotopenverhältnis von Bleiglanz

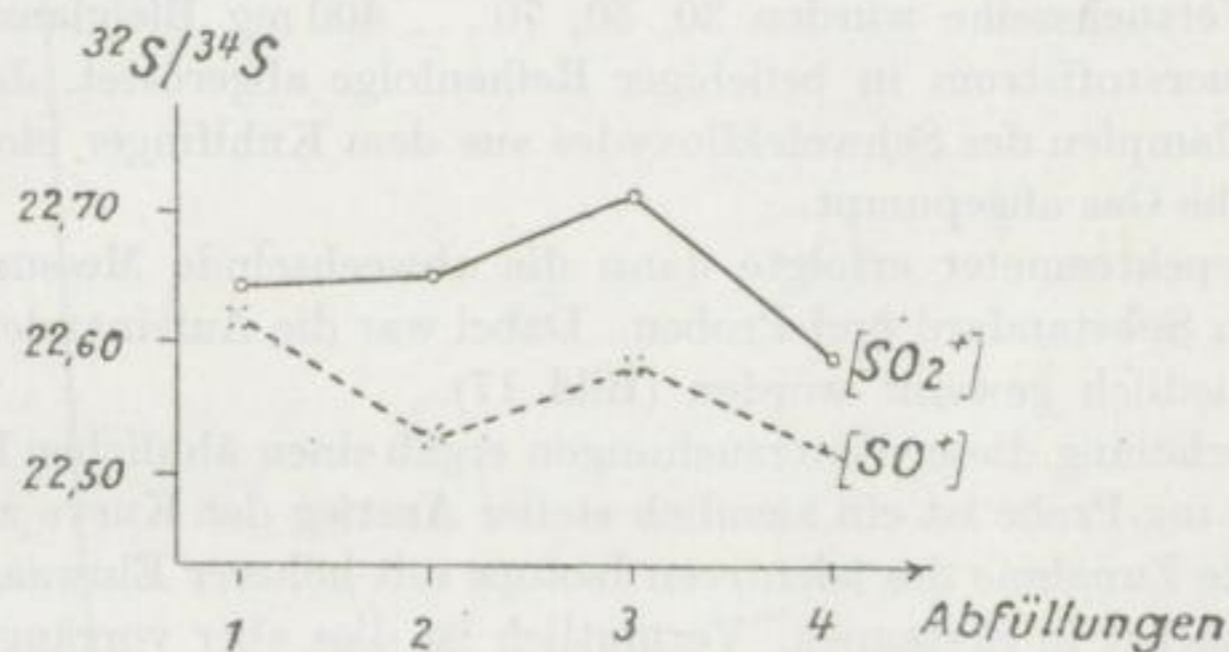


Bild 16 e

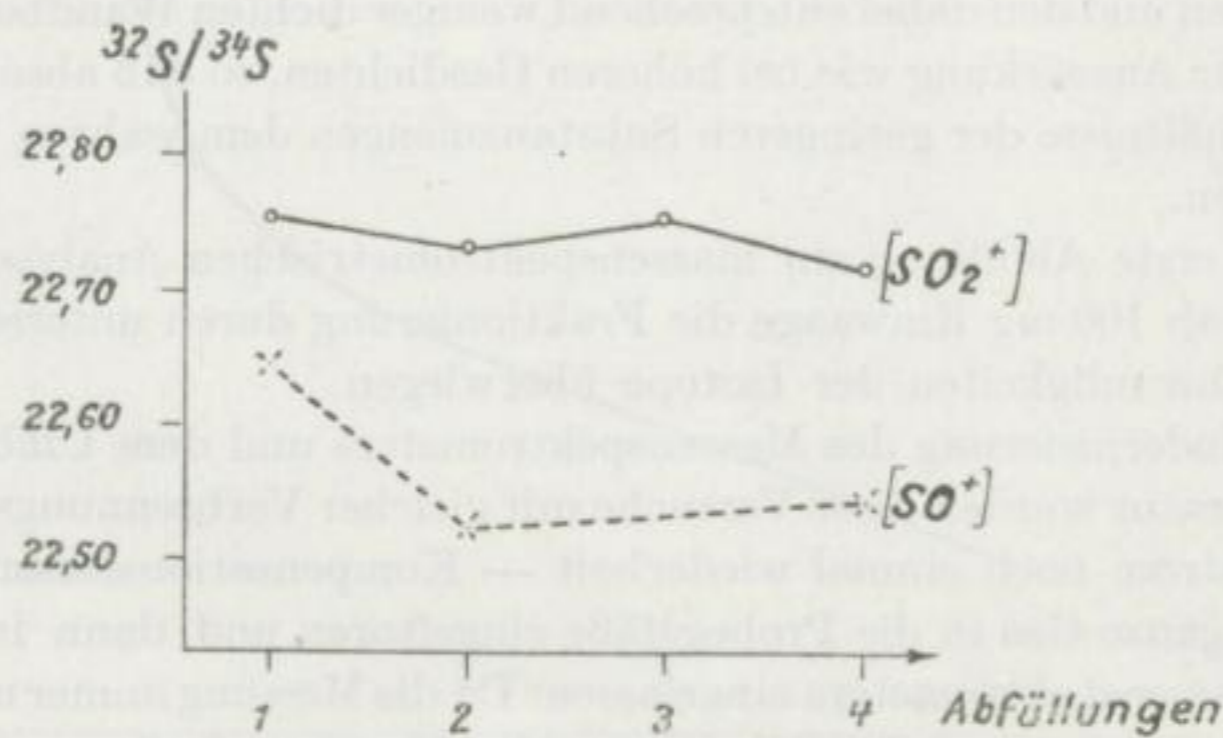


Bild 16 f

Bild 16 e und f. Schwefelisotopenverhältnis von Pyrit

In welcher Reihenfolge die Proben auch zur Messung kamen, stets zeigte sich im Schwefelisotopenverhältnis eine fallende Tendenz mit der Zahl der Abfüllungen. Wenn die Punkte auch stark streuen, so ist aus den Kurven doch ersichtlich, daß in der Glasapparatur eine Fraktionierung der Isotope stattgefunden haben muß in der Weise, daß die ersten Abfüllungen eine gewisse Verarmung an $^{34}\text{SO}_2$ bzw. Anreicherung von $^{32}\text{SO}_2$ gegenüber den späteren aufweisen. Das dürfte einmal damit im Zusammenhang stehen, daß das leichtere Isotop etwas rascher verdampft als das schwerere, zum anderen spielen wohl auch Adsorptionsbelegungen an den Wandungen der Verbrennungsapparatur eine Rolle.

Es war somit nicht angebracht, mehrere Abfüllungen der gleichen Probensubstanz zu verwenden, vor allen Dingen aber auch, nicht zu große Materialmengen zu verbrennen.

Prüfung des Schwefelisotopenverhältnisses bei unterschiedlichen Einwaagen der gleichen Ausgangssubstanz

In dieser Versuchsreihe wurden 30, 50, 70 . . . 400 mg Bleiglanzeinwaagen bei 1000°C im Sauerstoffstrom in beliebiger Reihenfolge abgeröstet. Je Probe wurde nach dem Verdampfen des Schwefeldioxydes aus dem Kühlfinger ein Gefäß gefüllt und das restliche Gas abgepumpt.

Im Massenspektrometer erfolgte dann die abwechselnde Messung des $[\text{SO}_2^+]$ -Spektrums von Substandard und Proben. Dabei war die Aufeinanderfolge der letzteren unterschiedlich gewählt worden (Bild 17).

Eine Wiederholung dieser Untersuchungen ergab einen ähnlichen Kurvenverlauf.

Bis zur 100-mg-Probe ist ein ziemlich steiler Anstieg der Kurve zu verzeichnen, d. h. eine starke Zunahme des leichteren Isotops mit höherer Einwaage. Diese Tatsache setzt zunächst in Erstaunen. Vermutlich ist dies aber vorrangig auf Adsorptionserscheinungen — in verstärktem Maße bei kleineren Einwaagen — zurückzuführen. Wahrscheinlich kommt die bessere Adsorptionsfähigkeit des $^{34}\text{SO}_2$ bei geringeren Gasmengen und den dabei entsprechend weniger dichten Wandbelegungen nicht in dem Maße zur Auswirkung wie bei höheren Gasdichten, so daß absolut gesehen die Häufigkeitsverhältnisse der geringeren Substanzmengen dem wahren Wert eher entsprechen dürften.

Da nur die erste Abfüllung zur massenspektrometrischen Analyse herangezogen wurde, könnte ab 100 mg Einwaage die Fraktionierung durch unterschiedliche Verdampfungsgeschwindigkeiten der Isotope überwiegen.

Nach der Modernisierung des Massenspektrometers und dem Umblasen der Verbrennungsapparatur wurden diese Versuche mit gleicher Verbrennungszeit, aber ohne Heizwicklungsstrom noch einmal wiederholt — Kompensationsmessungen —, nunmehr aber das ganze Gas in die Probegefäße eingefroren und dann in den Vorratsbehälter des Massenspektrometers eingelassen. Da die Messung immer mit der gleichen Gasmenge vorgenommen wird, pumpte man den Gasüberschuß vor der Analyse ab.

Eine Isotopenverschiebung trat wieder deutlich in Erscheinung, sowohl bei den Werten aus dem $[\text{SO}_2^+]$ - als auch aus dem $[\text{SO}^+]$ -Spektrum, nur war der Anstieg der Kurve geringer als bei den vorangegangenen Versuchen.

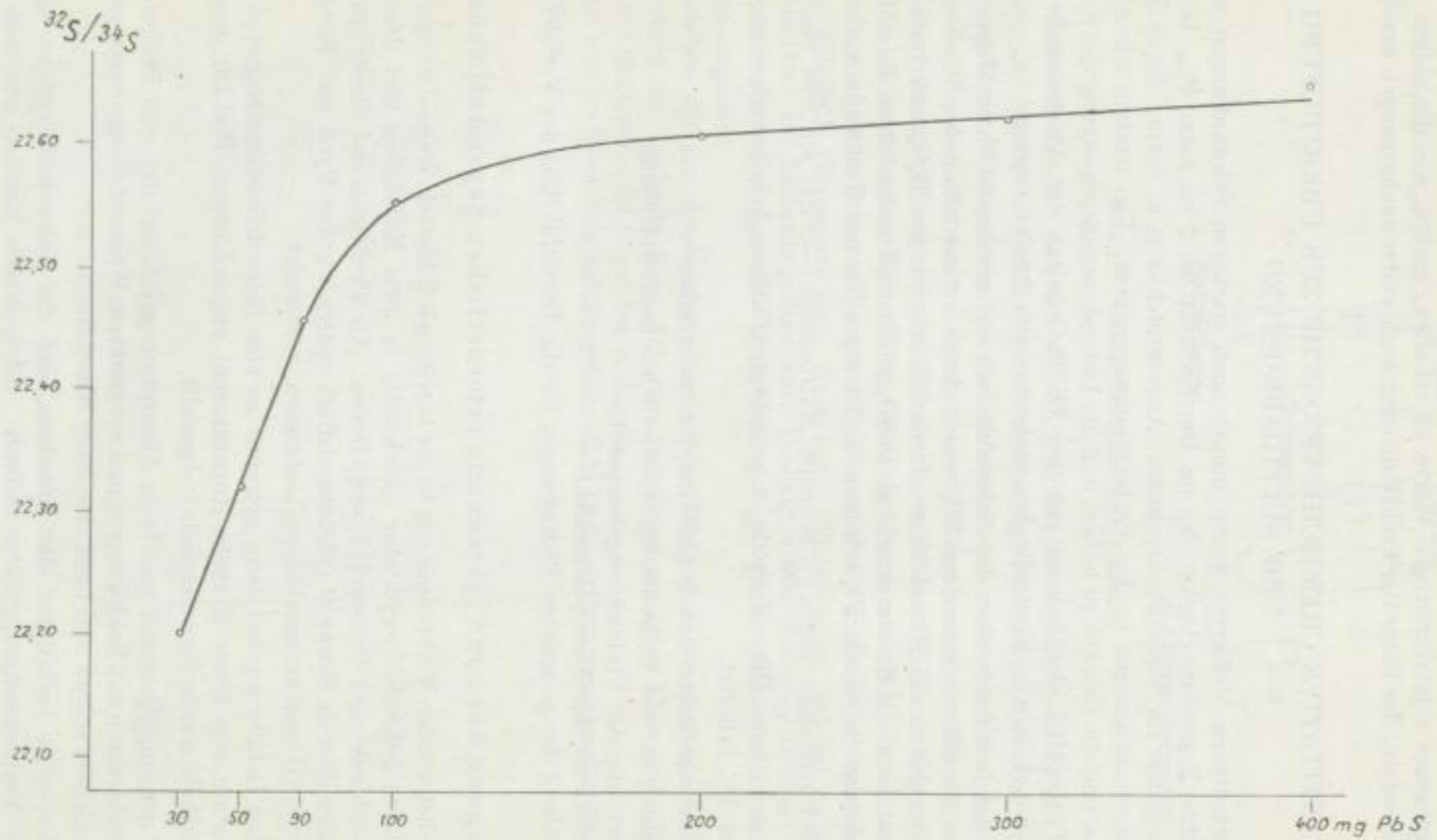


Bild 17. Abhängigkeit des Schwefelisotopenverhältnisses $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ von der Probemenge

Um genauere reproduzierbare Werte zu erhalten, mußte, wie die obigen Ausführungen zeigen, der Frage der Fraktionierung noch weiter nachgegangen werden.

QUANTITATIVE CHEMISCHE VERSUCHE ZUR ÜBERPRÜFUNG DER SULFIDABRÖSTUNG

Die erhaltenen Meßwerte waren immer noch stärkeren Schwankungen unterworfen; ihre Reproduzierbarkeit lag im Durchschnitt bei 2 bis max. 4⁰/₁₀₀, bedingt durch Vorgänge im Massenspektrometer, Auswertefehler u. a., ferner durch Fraktionierungserscheinungen in der Verbrennungsapparatur. Um letztere eliminieren zu können und die Gewähr zu haben, daß die Isotopenzusammensetzung des Schwefels im Probegefäß identisch ist mit den ³²S/³⁴S-Gehalten der Ausgangssubstanz, erfolgte eine chemische Kontrolle der Ausbeute beim Abröstvorgang.

Zunächst bestimmte man den Schwefelgehalt auf gravimetrischem Wege: Das durch das Abrösten entstandene SO₂ wurde durch ammoniakalisches Wasserstoff-superoxyd geleitet, die Schwefelsäure durch Eindampfen von H₂O₂ und Ammoniak befreit und dann mit Bariumchlorid als BaSO₄ gefällt. Später fand dann die maßanalytische Analysenmethode Verwendung — Titration der mit Tashiroindikator versetzten Schwefelsäure gegen $\frac{1}{20}$ -normale Natronlauge —, die ein viel rascheres Arbeiten gestattete. Diese Methode ist bei sehr sorgfältigem Arbeiten mit einem Fehler von ca. 1% behaftet.

Die Versuche lassen sich in vier Gruppen unterteilen:

- a) Festlegung der zur Verbrennung erforderlichen Sauerstoffmenge
- b) Überprüfung der Verbrennungstemperatur
- c) Untersuchung der Adsorptionseffekte
- d) Ermittlung der geeigneten Bedingungen für die Durchführung der Verbrennung

Festlegung der zur Verbrennung erforderlichen Sauerstoffmenge

Zunächst wurden Verbrennungen in der bereits geschilderten Weise durchgeführt, das gebildete Schwefeldioxyd aber gleichzeitig in zwei Kühlfallen und dem sich daran anschließenden Probegefäß ausgefroren. Als Probematerial diente anfangs zweimal destillierter Schwefel (rückstandsfrei), später wurden Pyrit und Bleiglanz, die keinerlei Gangartverunreinigung aufwiesen, verwendet.

Die drei Gefäße wurden dann getrennt an eine Schwefelbestimmungsapparatur (Kombination von Grote-Krekeler-Apparaturen) angeschlossen (Bild 18), und der Schwefelgehalt wurde titrimetrisch festgestellt.

Die Anordnung bestand aus einem Absorptionsgefäß, auf das eine Pèligotröhre folgte. Beide waren mit Rushigringen und verdünntem Wasserstoffsuperoxyd gefüllt. An diese Gefäße schloß sich noch eine leere Waschflasche an.

Die Versuche bestätigten die Annahme, daß das Schwefeldioxyd zu schnell durch die Verbrennungsapparatur strömte. Infolgedessen konnten nur noch zwei Drittel des Gases zur massenspektrometrischen Analyse gelangen; denn in der

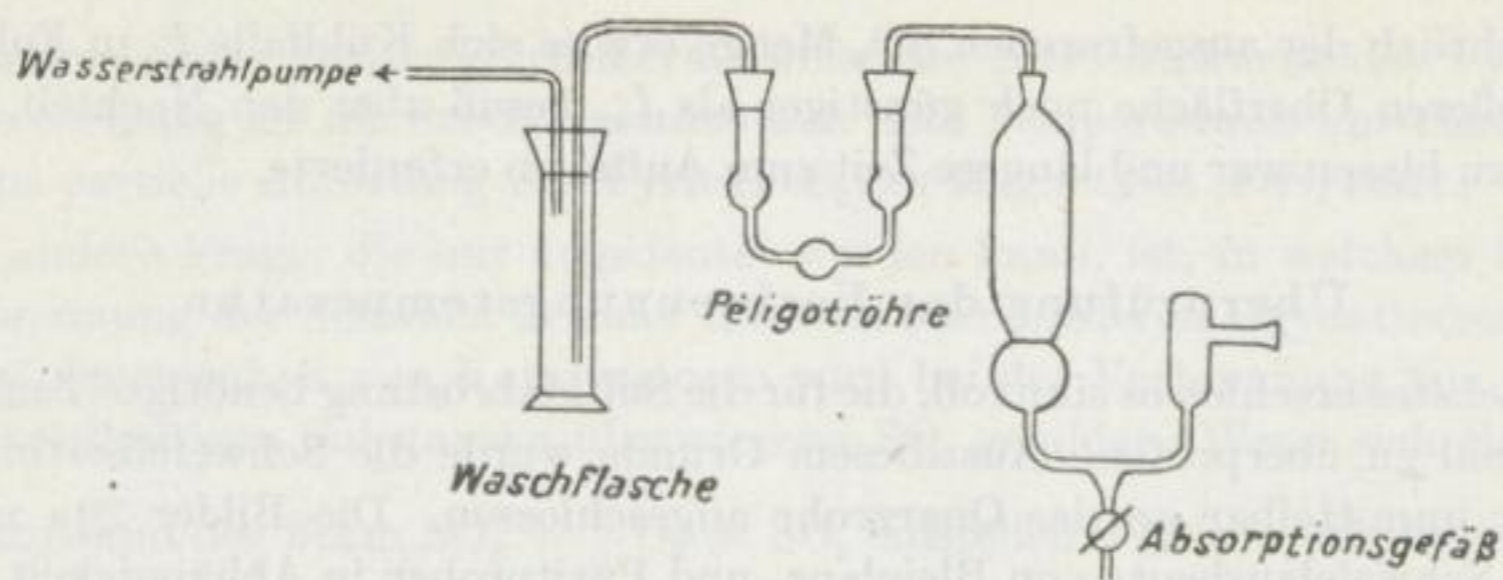


Bild 18. Schwefelbestimmungsapparatur

ersten Kühlfalle fanden sich nur 60—65% Schwefel vor, während in der zweiten 10—15% und im dritten Gefäß ebenfalls noch einige Prozent nachweisbar waren. — Die angegebenen Werte stellen jeweils Mittelwerte aus mehreren Versuchen dar. —

Zur Regulierung der Luft- bzw. Sauerstoffzufuhr wurde ein Blasenähler vor dem Verbrennungsrohr angebracht. Nunmehr konnte eine Wiederholung der obigen Versuche bei gedrosseltem Sauerstoffstrom vorgenommen werden. Im ersten Gefäß wurde diesmal mehr Schwefeldioxyd ausgefroren, der Prozentgehalt an SO_2 in der zweiten Kühlfalle verringerte sich. Auch hatte sich erwiesen, daß bei verlängerter Versuchsdauer die Ausbeute größer war. Deshalb wurde vorläufig für diese und die Temperaturuntersuchungen eine Verbrennungs- und Durchspülzeit von zweieinhalb Stunden angesetzt.

Nachdem die zur Abröstung erforderliche Mindestsauerstoffmenge festgestellt war, betrug die Ausbeute beim Arbeiten mit dieser geringen Blasenzahl 75—77% in der auf das Quarzrohr folgenden Kühlfalle.

Jetzt wurden besonders Auffanggefäße (Bild 19, nach PILOT) mit großer Oberfläche konstruiert.

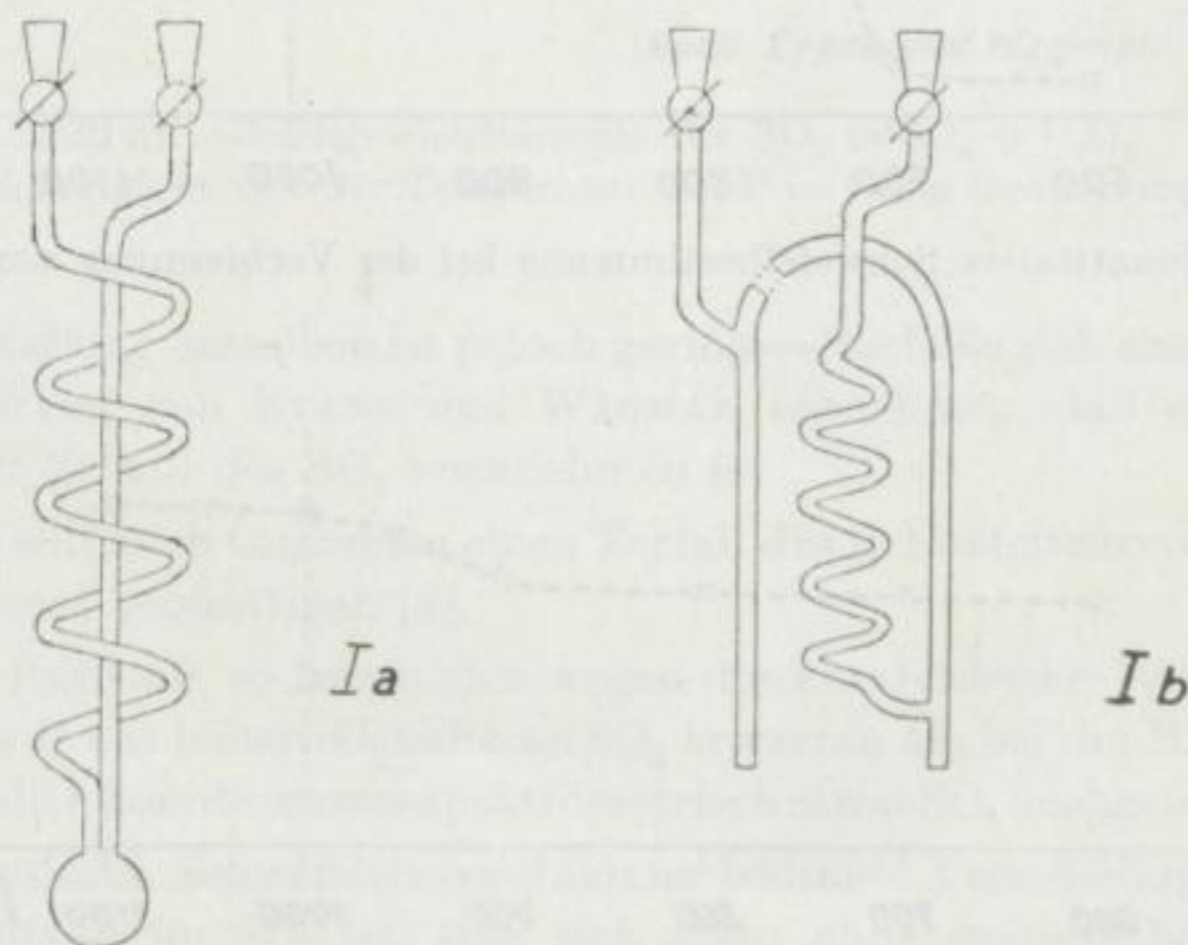


Bild 19. Kühlfallen

Hinsichtlich der ausgefrorenen SO_2 -Menge erwies sich Kühlfalle I_b in Folge ihrer etwas größeren Oberfläche noch günstiger als I_a , besaß aber den Nachteil, daß sie schwerer zu blasen war und längere Zeit zum Auftauen erforderte.

Überprüfung der Verbrennungstemperatur

Als nächstes erschien es sinnvoll, die für die Sulfidabröstung benötigte Temperatur noch einmal zu überprüfen. Aus diesem Grunde wurde die Schwefelbestimmungsapparatur unmittelbar an das Quarzrohr angeschlossen. Die Bilder 20a und 20b geben die Schwefelausbeute von Bleiglanz- und Pyritproben in Abhängigkeit von der Temperatur wieder.

Mit ansteigender Temperatur und damit verbundener höherer Ausbeute ließ sich in dem bei der Bleisulfidabröstung anfallenden Rückstand oberhalb 700°C neben Bleioxyd auch etwas Bleisulfat nachweisen, das dort den größten Teil des Schwefeldefizits ausmachte.

AULT [1] gibt den Hinweis, daß Bleisulfatbildung beim Abrösten von Bleiglanz unter 1000°C eine Fraktionierung der Schwefelisotope von mehr als 1‰ bewirken kann.

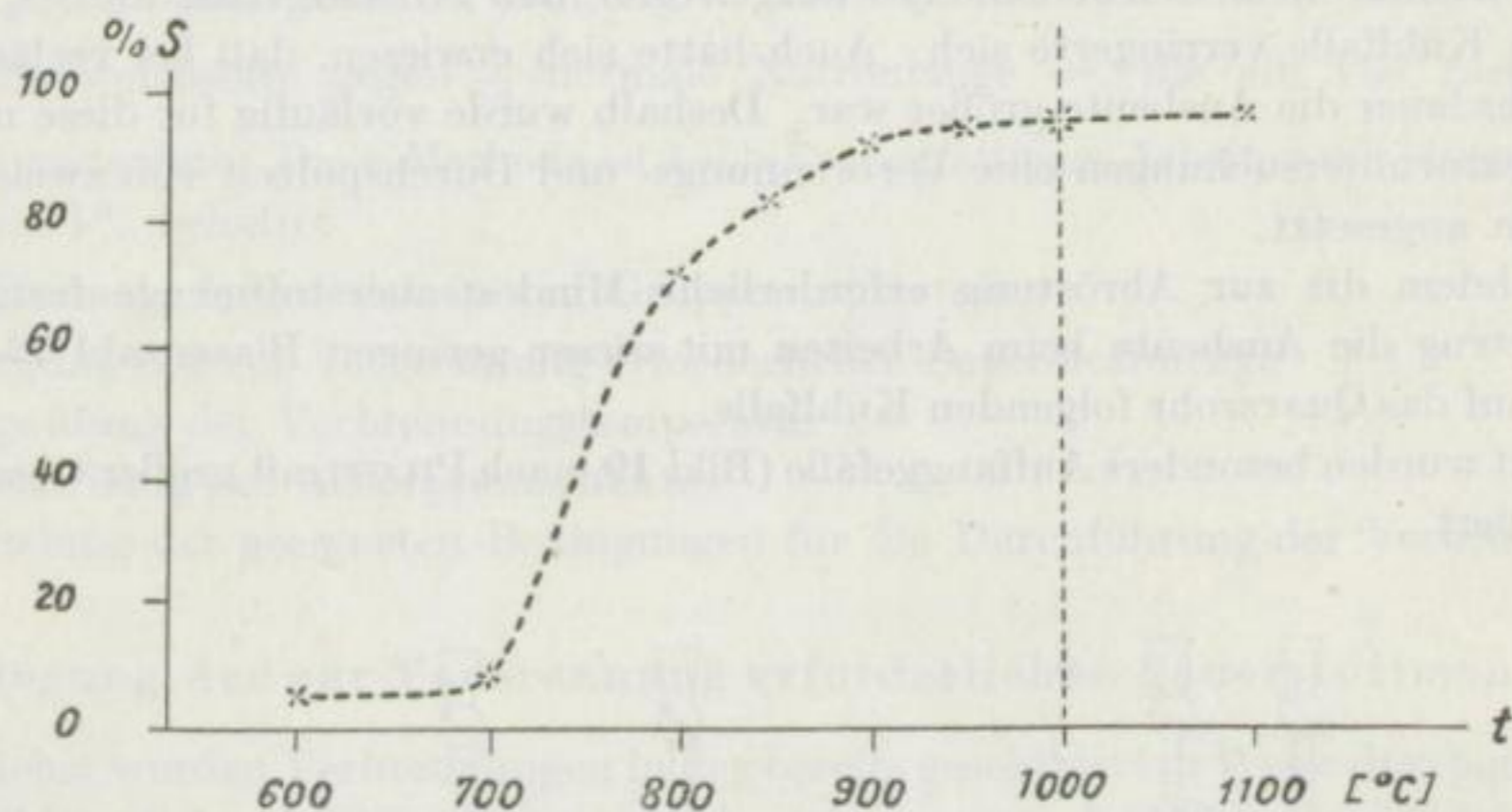


Bild 20a. Quantitative Schwefelbestimmung bei der Verbrennung von Bleiglanz

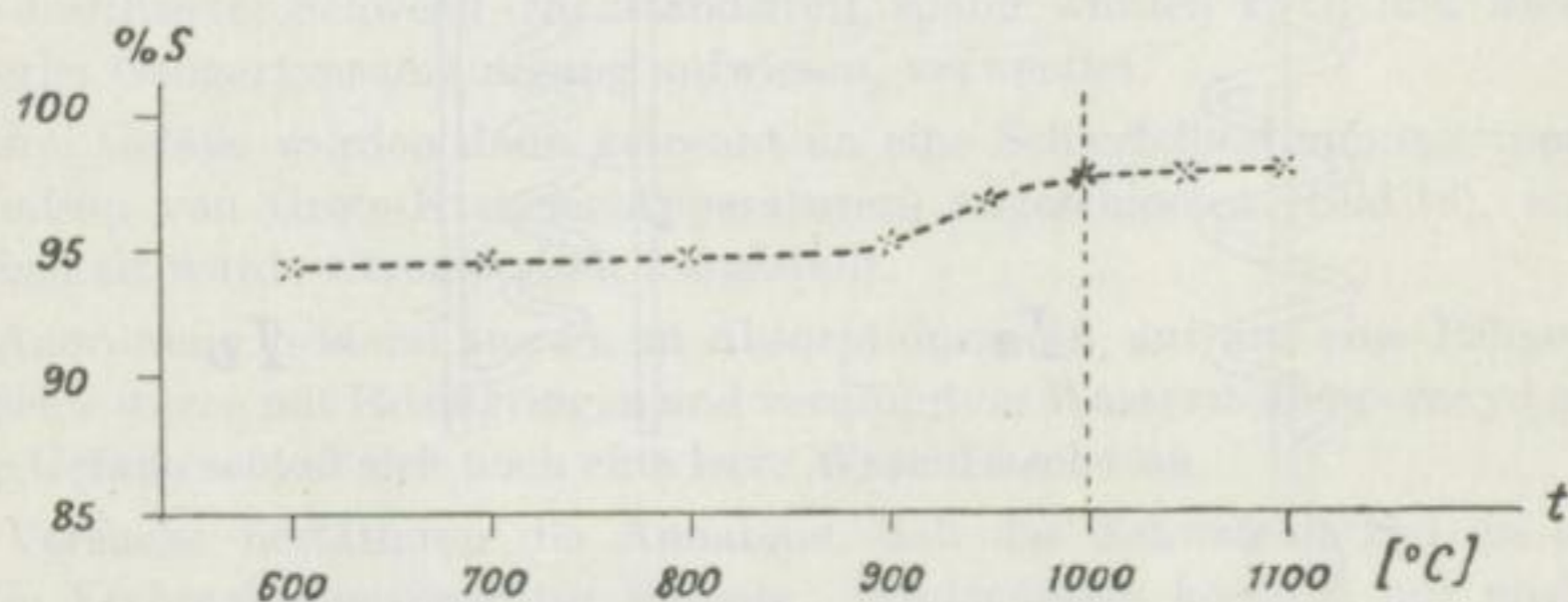
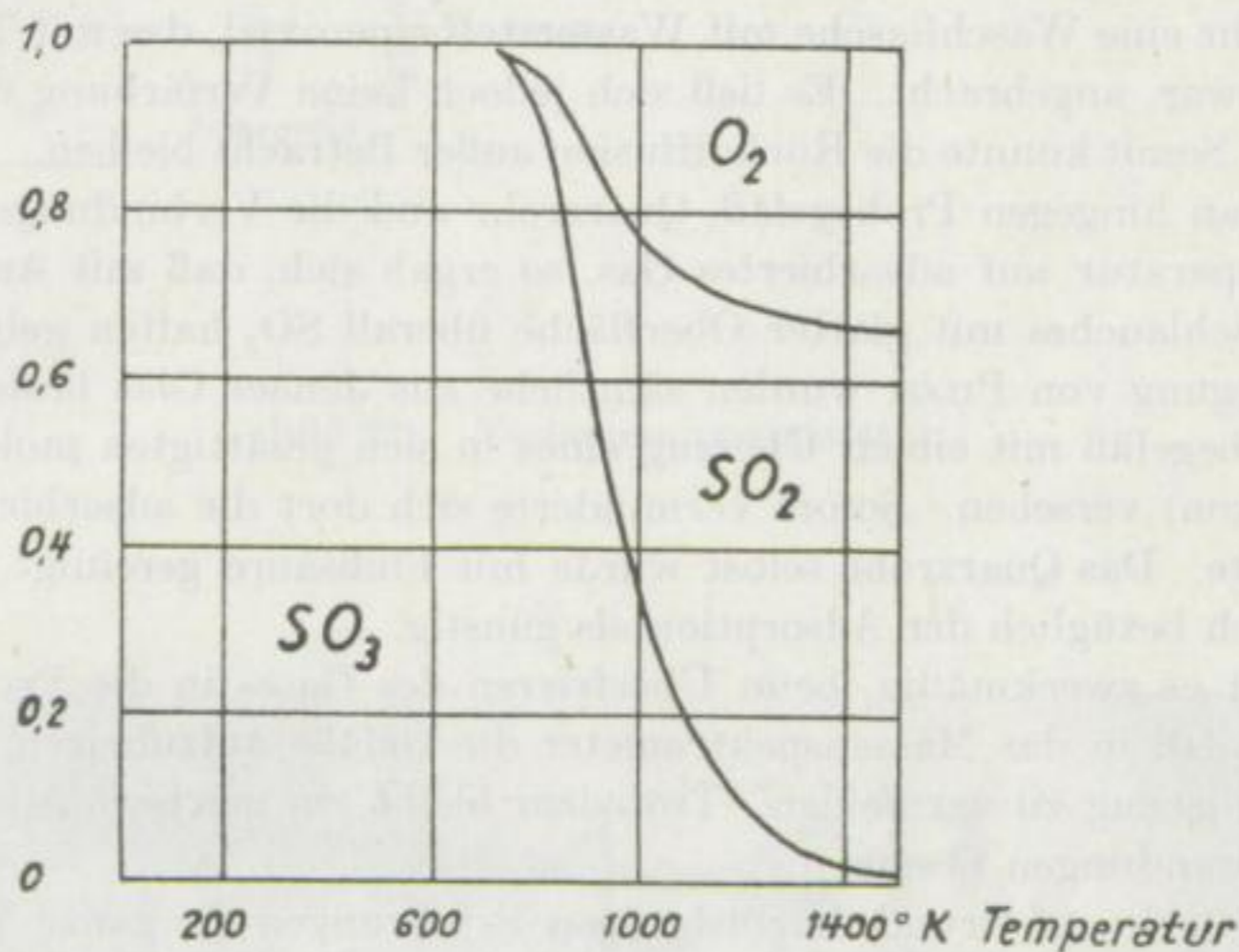


Bild 20b. Quantitative Schwefelbestimmung bei der Verbrennung von Pyrit

Im dargestellten Temperaturintervall weist die Ausbeutekurve des Pyrits eine geringere Steigung als die des Bleiglanzes auf. Bei Temperaturen unterhalb 600 °C findet eine partielle Abröstung von Pyrit (FeS_2) zu Magnetkies (FeS) statt.

Eine andere Frage, die nur angedeutet werden kann, ist, in welchem Maße bei der Verbrennung der Schwefel in einer höheren oder niederen Oxydationsstufe vorliegt. Bei Abwesenheit von Katalysatoren wird bei der Verbrennung von Schwefel und schwefelhaltigen Substanzen überwiegend SO_2 gebildet. Wenn sich ein Gleichgewichtszustand der Form $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$ einstellen würde — die Geschwindig-

Molenbruch



Nach Evans und Wagman

Bild 21. Gleichgewichtsanteile für $\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ in Abhängigkeit von der Temperatur bei $P = 1 \text{ atm}$ (entnommen [12])

keit für die Einstellung desselben ist jedoch gering —, so ließe sich aus den theoretisch berechneten Kurven von EVANS und WAGMAN entnehmen, daß erst bei 1200 °C ein vollständiger Zerfall des SO_3 anzunehmen ist.

Andererseits soll auch Quarzglas einen Zerfall des Schwefeltrioxydes (vorwiegend an den Quarzporen) begünstigen [4].

Röstet man Pyrit ab, so lassen sich wegen der katalytischen Wirkung des gebildeten Hämatites etwas höhere Gehalte an SO_3 erwarten als bei der Bleiglanzverbrennung. — Tatsächlich konnte massenspektrometrisch etwas SO_3 nachgewiesen werden. —

Wie groß die durch Schwefeltrioxydbildung bedingte Verschiebung des Schwefelisotopenverhältnisses im SO_2 ist, läßt sich nicht ohne weiteres beantworten und bedürfte noch einer eingehenden Untersuchung.

Sollte auch etwas Schwefelmonoxyd entstanden sein, so könnte dieses doch nicht ins Massenspektrometer gelangen, da es sich, wenn es einmal durch Abkühlung kondensiert ist, nicht unzersetzt wieder verdampfen läßt.

Aus dem Dargelegten läßt sich folgern, daß es auf alle Fälle günstiger ist, die Sulfidabröstungen bei höheren Temperaturen (oberhalb 1000 °C) vorzunehmen.

Untersuchung der Adsorptionseffekte

Wie sich herausgestellt hatte, beeinflußt die Länge der Versuchsdauer die Ausbeute. Das läßt sich wohl hauptsächlich auf Adsorptionserscheinungen zurückführen, evtl. könnte auch eine gewisse Rückdiffusion des gebildeten Schwefeldioxydes stattfinden.

Zur Überprüfung der letztgenannten Annahme wurde unmittelbar vor dem Verbrennungsrohr eine Waschflasche mit Wasserstoffsuperoxyd, das mit Tashiroindikator versetzt war, angebracht. Es ließ sich jedoch keine Verfärbung des Indikators beobachten. Somit konnte die Rückdiffusion außer Betracht bleiben.

Prüfte man hingegen Probegefäß, Quarzrohr und die Verbindungsteile der Verbrennungsapparatur auf adsorbiertes Gas, so ergab sich, daß mit Ausnahme eines Polyäthylenschlauches mit glatter Oberfläche überall SO_2 haften geblieben war.

Auf Anregung von PILOT wurden sämtliche aus Jenaer Glas bestehenden Teile bis zum Probegefäß mit einem Überzug eines in sich gesättigten molekularen Verbandes (Silikon) versehen. Sofort verminderte sich dort die adsorbierte Gasmenge um die Hälfte. Das Quarzrohr selbst wurde mit Flußsäure gereinigt. — Dieses erwies sich auch bezüglich der Adsorption als günstig. —

Ferner ist es zweckmäßig, beim Überfrieren des Gases in die Probegefäße und beim SO_2 -Einlaß in das Massenspektrometer die Gefäße aufzuheizen, um eine Isotopenfraktionierung zu vermeiden. Trotzdem bleibt ein gewisser Adsorptionsbelag an den Glaswandungen bestehen.

Deshalb wurde auf Grund der bisherigen Erfahrungen die ganze Verbrennungsapparatur umgeblasen, um die Glasverbindungen möglichst kurz zu halten (Bilder 22a und 22b).

Die Kühlfalle befindet sich jetzt in unmittelbarer Nähe des Quarzrohres, und die Heizwicklung konnte bis dicht an sie herangeführt werden. — Durch die Dimensionen des Verbrennungsofens war man allerdings an eine gewisse Größe des Quarzrohres gebunden. —

Weitere Versuche zeigten, daß in der zweiten Kühlfalle während der Abröstung immer noch Schwefeldioxyd ausgefroren wurde. Nach dem Einbringen von Glaswolle in die Kugel des Gefäßes I_a konnte nunmehr bei zweieinhalbstündiger Versuchsdauer eine Ausbeute von 98% erzielt werden.

Ermittlung der geeigneten Bedingungen für die Durchführung der Verbrennung

Waren nun auch die Voraussetzungen dafür geschaffen, daß eine Übereinstimmung in der Schwefelisotopenzusammensetzung der Probe und des Gases im Probegefäß bestand, war doch andererseits eine so lange Versuchsdauer nicht tragbar. Deshalb wurden die Versuchsbedingungen variiert (Tabelle 2).

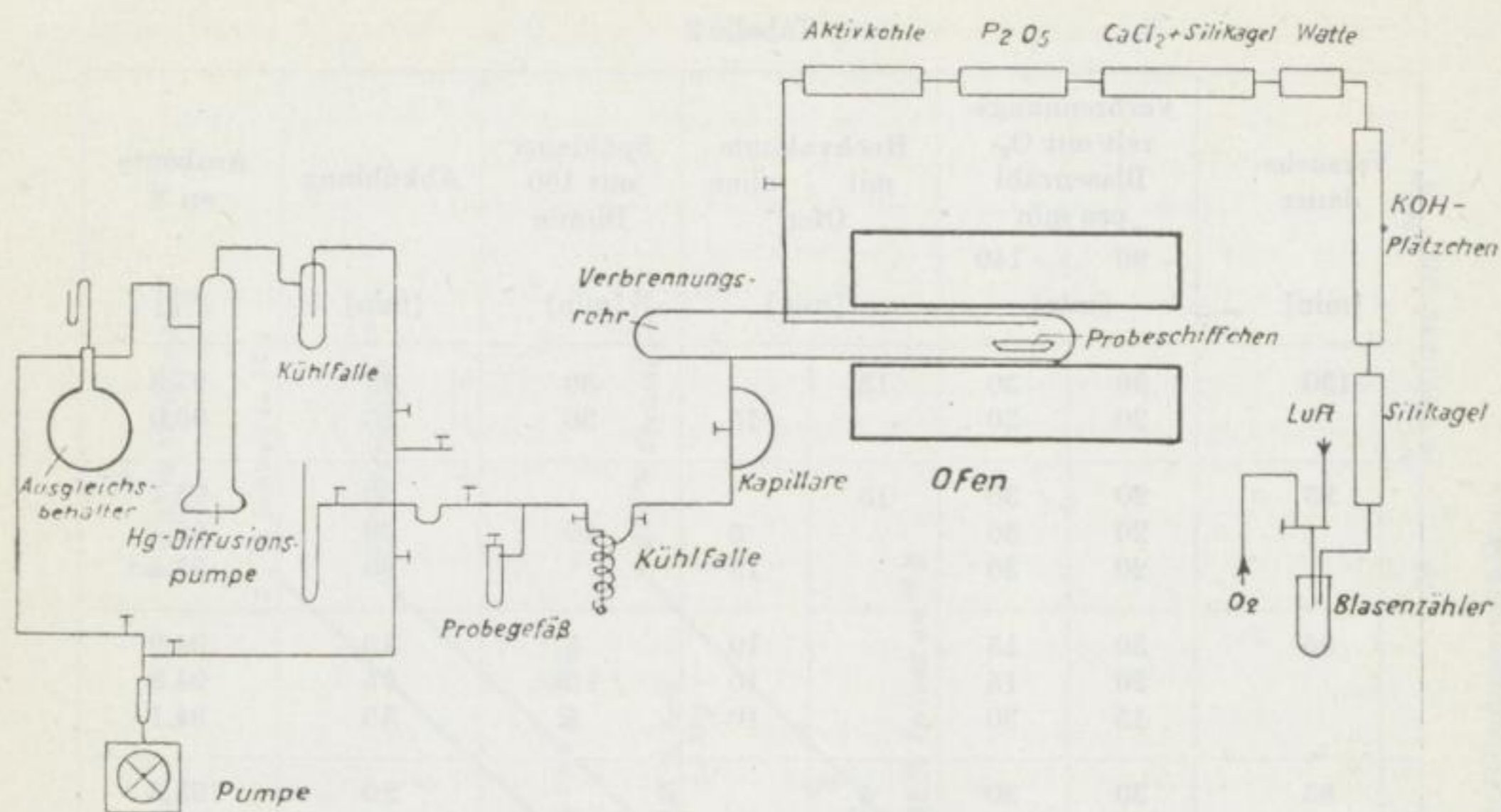


Bild 22a. Verbrennungsapparatur

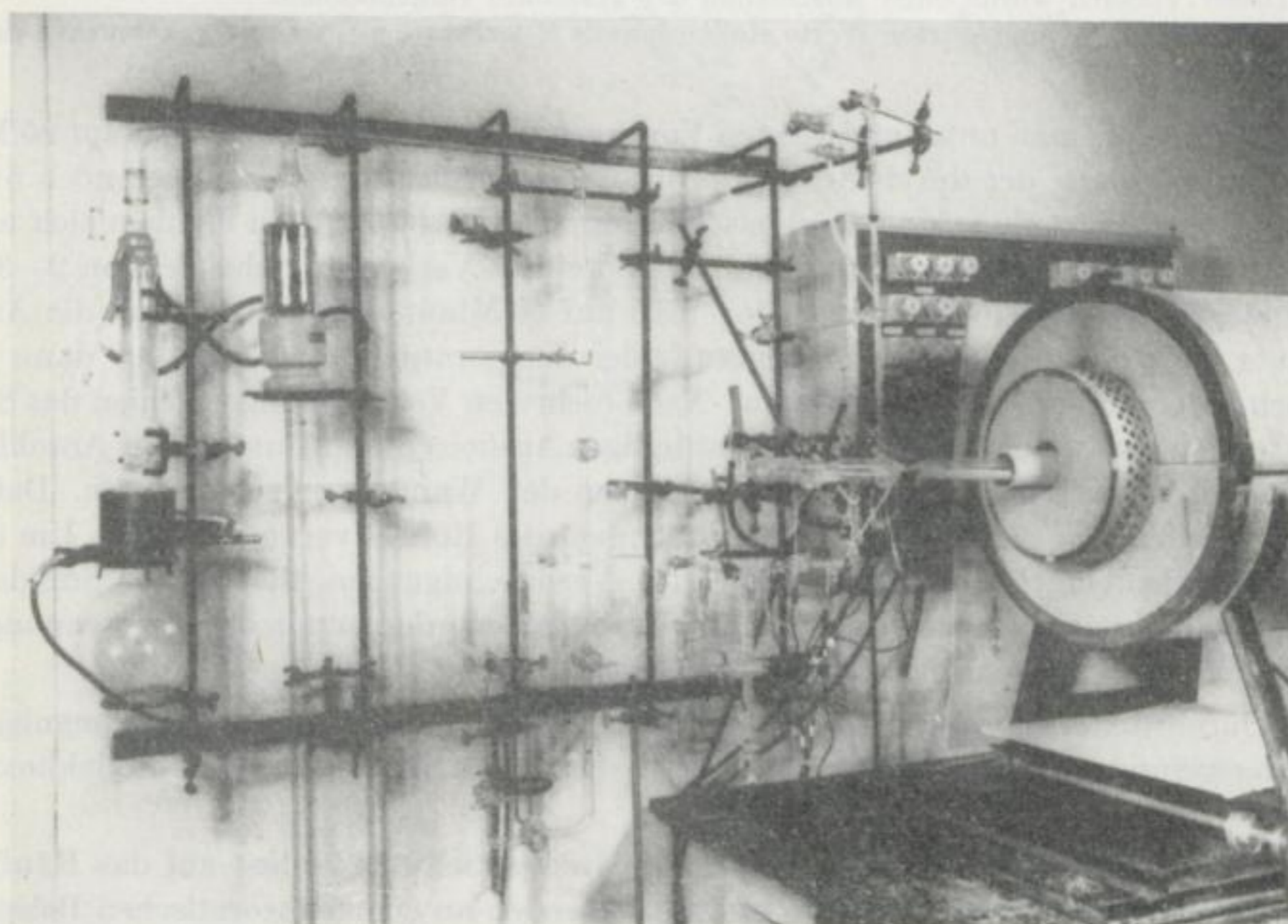


Bild 22b. Verbrennungsapparatur

Tabelle 2

Versuchsdauer [min]	Verbrennungszeit mit O ₂ -Blasenzahl pro min		Hochvakuum mit ohne Ofen		Spüldauer mit 160 Bl/min [min]	Abkühlung [min]	Ausbeute an S [%]
	80 [min]	140 [min]	[min]	[min]			
130 *	30	30	15		30	25	97,8
	30	30		15	30	25	96,0
95	20	30	15			30	95,7
	20	30		5	10	30	95,4
	20	30		15		30	95,4
95	30	15		10	5	35	94,9
	20	15		10	15	35	94,8
	15	30		10	5	35	94,1
85	30	30	5			20	93,5
	15	35		15		20	92,9
60	15	20				25	85,0

* Dieser Versuch wurde ohne Ausheizung der Kapillare vorgenommen.
Die in der Tabelle angeführten Werte stellen jeweils Mittelwerte aus mehreren Versuchen dar.

Reduzierte man unter günstigsten Voraussetzungen die Versuchsdauer auf 95 Minuten, so betrug der durch Adsorption bedingte Ausbeuteverlust immer noch 5%. Nach einer Vierteilung und Parallelschaltung der Heizwicklungen ergaben sich nun bei entsprechend höheren Temperaturen und einem Verlust an Schwefel von 2—3% Mindestzeiten von 70 Minuten. Ging man auf 50 Minuten herunter, sank die Ausbeute auf 87%. Eine weitere Steigerung der Temperatur um 50—75° ließ dann jedoch keine kürzeren Zeiten mehr zu. Nach mehreren Verbrennungen schien das SO₂ so fest zu haften, daß selbst ein zweistündiges Ausheizen und Pumpen im Anschluß an einen Versuch nicht genügte, alles SO₂ von den Wandungen zu entfernen. Dafür ist offensichtlich die Oberflächenbeschaffenheit des Rohres verantwortlich. Um die eine Flächenvergrößerung hervorrufenden Verunreinigungen, die bei der Sulfidabrostung nicht ganz vermeidbar sind, herabzusetzen, wurden nun in das Verbrennungsrohr auswechselbare Einsätze aus Quarzglas gebracht.

Durch die chemischen Versuche mußten zunächst erst einmal die Bedingungen herausgefunden werden, unter denen eine maximale Ausbeute an Schwefeldioxyd erhalten werden kann.

Wie stark sich ein durch Adsorption bedingter Schwefelverlust auf das Häufigkeitsverhältnis auswirken könnte, soll im folgenden an einem theoretischen Beispiel gezeigt werden. Dabei werden nur die zwei häufigen Isotope betrachtet.

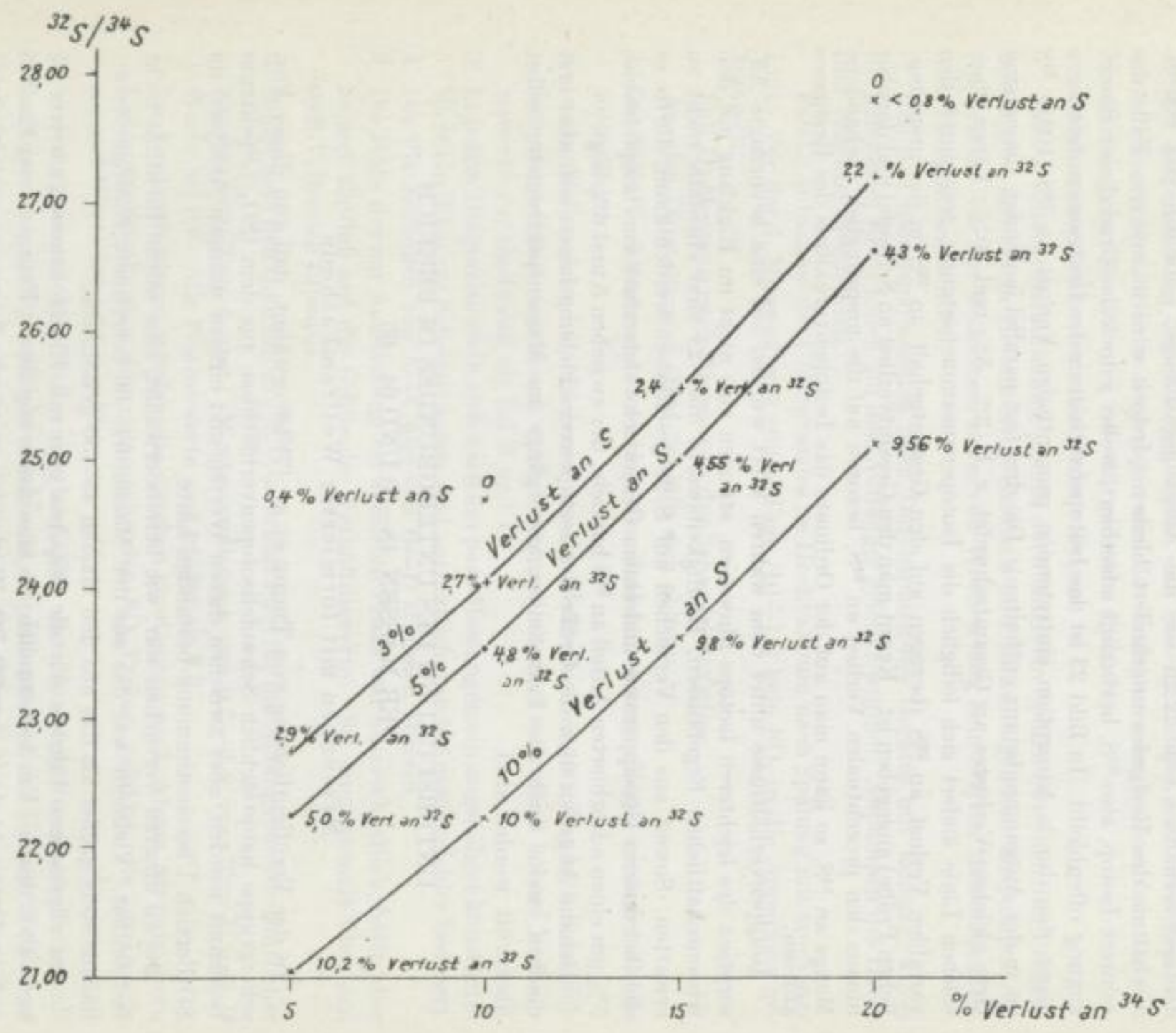


Bild 23. Einfluß der Adsorption auf das Schwefelisotopenverhältnis

Eine Probe mit einem Schwefelgehalt von 25 mg werde verbrannt. Der wahre Verhältniswert von $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ betrage 22,26. Ein Teil der SO_2 -Menge geht durch Adsorption an den Glaswänden verloren. Hätte diese adsorbierte Gasmenge das gleiche Isotopenverhältnis von 22,26 wie die Ausgangsgasmenge, so würde das $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ -Verhältnis des Restgases ungeändert bleiben. Jedoch wird in unserem Falle das schwere Isotop, also ^{34}S , bevorzugt adsorbiert, wobei jedoch der Grad dieser Bevorzugung offenbleibt. In Bild 23 ist das Isotopenverhältnis des Restgases aufgetragen gegen den durch Adsorption eintretenden prozentualen Verlust an ^{34}S (100% ^{34}S ist in der Ausgangssubstanz enthalten). Die drei fast parallel laufenden Linien sind Orte gleichen Verlustes an Gesamtschwefel, z. B. 3%, 5% und 10%. Längs einer solchen Linie ändert sich lediglich die Isotopenzusammensetzung, was durch den variablen Verlust an ^{32}S (bezogen auf den Gesamtgehalt an ^{32}S in der ursprünglichen Probe) angegeben ist. Kennt man den Gesamtverlust an Schwefel und darüber hinaus den prozentualen Verlust an ^{34}S , bezogen auf die ursprünglich vorhandene Menge an ^{34}S , so kann man auf der Ordinate das Isotopenverhältnis des Restgases ablesen.

Isotopenverhältnisse unter dem wahren Wert würden auf eine bevorzugte Adsorption des leichteren Isotops hinweisen, stünden also nicht im Einklang mit den wissenschaftlichen Ergebnissen. Häufigkeitswerte über 23 sind ebenfalls nicht zu erwarten. Soweit aus den Versuchen auf S. 28 geschlossen werden kann, dürfte es sich bei unserer Glasapparatur und einem Gesamtschwefelverlust von beispielsweise 5% um einen adsorbierten Anteil an ^{34}S handeln, der zwischen 5 und 6% liegt.

Genaue Angaben über die Größe der Isotopenverschiebung lassen sich aber erst machen, wenn auch die Fraktionierungsvorgänge im Massenspektrometer selbst überprüft worden sind.

UNTERSUCHUNG DES UNTERGRUNDES IM BEREICH DER MASSEN 48—50 UND 64—66

Messungen mit formierter Wolframkathode

In der Veröffentlichung von THODE et al. [7] ist erwähnt, daß von dieser Forschergruppe hauptsächlich Schwefelisotopenverhältnisse aus dem $[\text{SO}_2^+]$ -Spektrum bestimmt wurden, aber zwischen diesen Werten und einigen wenigen Analysen im SO-Bereich Übereinstimmung bestanden hätte.

Bei all unseren Versuchen war, wie bereits erwähnt, eine solche Identität nicht feststellbar. Vielmehr war das aus den Massen 64—66 berechnete Häufigkeitsverhältnis stets größer als das aus den Massen 48—50 gewonnene.

Im allgemeinen führten wir die SO_2 -Analysen mit Elektronenenergien von 35 bzw. 40 V durch. Um festzustellen, ob eine Änderung dieser Energien von Einfluß auf die Unterschiede in den SO- SO_2 -Werten ist, wurde die Spannung variiert. Zwar verschoben sich dadurch absolut gesehen etwas die Resultate, aber eine Differenz zwischen den Isotopenverhältnissen blieb gleichsinnig bestehen.

Es lag somit die Vermutung nahe, daß Verunreinigungen durch andere Substanzen in einem der beiden oder in beiden Massenbereichen vorlagen. Diese konnten

evtl. durch irgendwelche Kohlenwasserstoff-Komplexe verursacht sein, die sich aus dem bei dem häufigen Formieren der W-Kathode ins Massenspektrometer eingeleiteten Azetylen und Butan bildeten.

Zur Untersuchung dieser Frage wurde das Untergrundspektrum zwischen den verschiedenen Meßserien herangezogen und das Verhältnis der Ionenströme auf der Massenbelegung 48—50 und 64—66 gebildet (Bild 24).

Dabei ergaben sich vier verschiedene Typen:

Fall A) Untergrundaufnahme jeweils nach längerem Spülen zwischen den Probenmessungen mit einem Helium-Neon-Gemisch und darauffolgendem Auspumpen der Apparatur. Vor der Meßreihe war ca. vier Wochen lang kein SO_2 ins Massenspektrometer eingelassen worden.

Fall B) Untergrundmessung nach Durchspülen des Gerätes mit Edelgas, wobei die gebildeten Neon-Ionen auf den Auffänger gelenkt wurden. Abpumpen des Gases und erneuter Neoneinlaß.

Fall C) Aufnahme des Untergrundes im Hochvakuum nach Spülung mit trockener Luft. Vor der 1. Messung war einige Tage (10—14) kein SO_2 in die Apparatur gekommen.

Fall D) Messung nach Abpumpen des Schwefeldioxydes.

Aus den Darstellungen (Bild 24) läßt sich ablesen:

1. Die 66/64-Verhältniswerte zwischen den Probenmessungen liegen niedriger als die 50/48-Werte.
2. In den Fällen A und C, bei denen vor den Meßreihen längere Zeit kein Schwefeldioxyd ins Gerät eingelassen worden war, erhielt man wesentlich höhere Verhältniswerte vor Gaseinlaß als bei B und D.
3. In jedem Diagramm stellt sich nach ein paar Messungen ein angenähert konstanter Wert ein (kleinere Schwankungen sind vermutlich durch Auswertefehler bedingt).
4. Die Plateauhöhen von A—C und von B—D stimmen überein.
5. Die Höhe der zur Auswertung verwendeten Peaks war unterschiedlich, hatte aber keinen Einfluß auf die Größe der Verhältniswerte. (Sie ging niemals über den 0,03-V-Bereich hinaus.)
6. Bildet man den Quotienten $\frac{66/64}{50/48}$, so erhält man für die Anfangspunkte sämtlicher Kurven vom Typ A und C Werte im Bereich von 0,2—0,4, vom Typ B und D Werte bei 0,6. Alle Plateauwerte sind größer als 0,6.
7. Im Vergleich hierzu wurden die gleichen Quotienten nach Abzug der jeweiligen Untergrundpeaks von den entsprechenden SO_2 -Proben gebildet, die im Durchschnitt Werte bei 1,04 ergaben.

Dies deutet darauf hin, daß zwar, nachdem das Massenspektrometer mehrmals hintereinander mit SO_2 beschickt worden ist, der Hauptanteil des Untergrundes dem Schwefeldioxyd zugeordnet werden kann, aber von anderen Verunreinigungen überlagert ist.

Im Falle B und D mit den kürzeren Meßpausen (12 h) zwischen den Serien lag eine Kathodenformierung höchstens einen Tag zurück. Vermutlich hängt damit auch das höhere Plateau in der Darstellung zusammen.

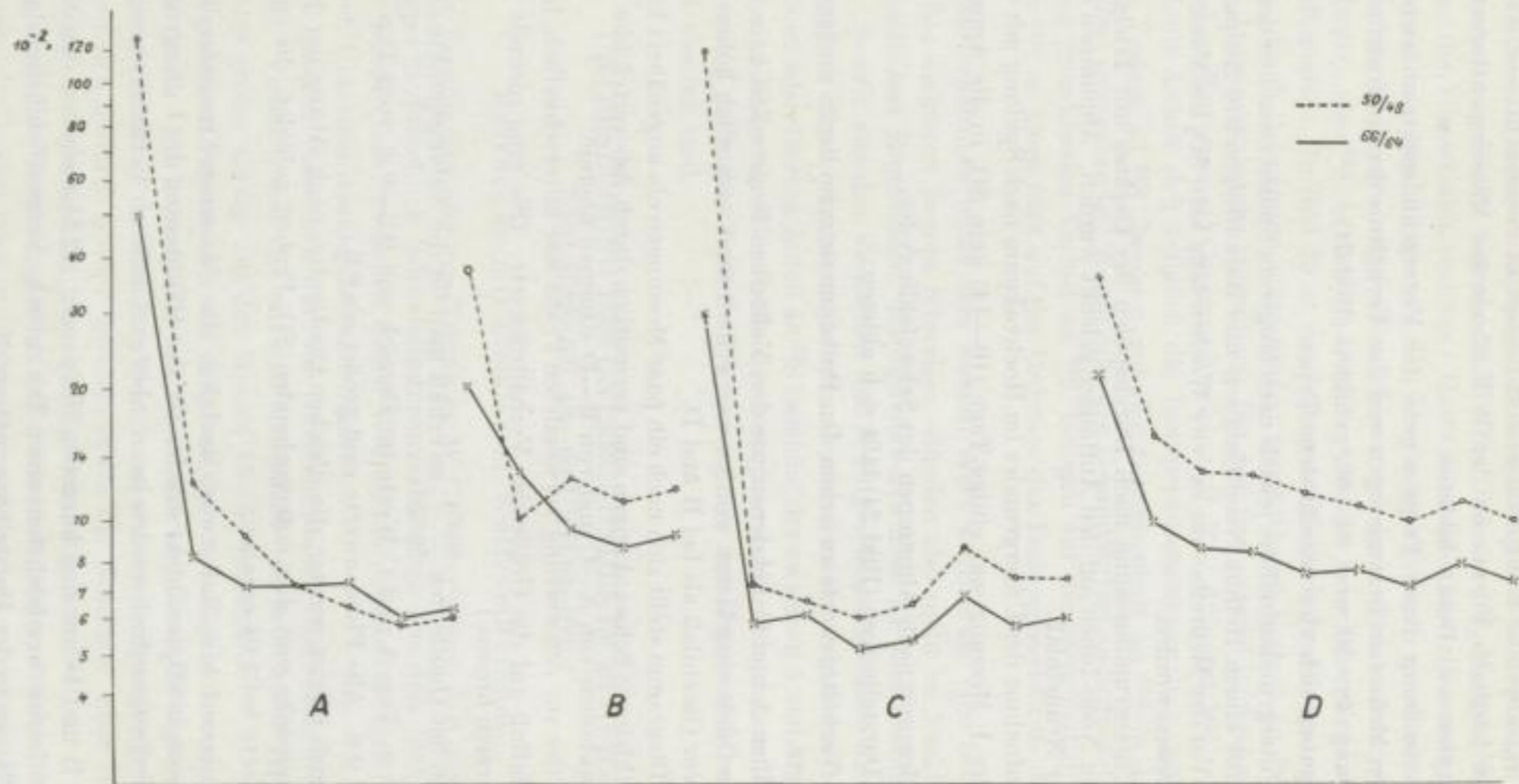


Bild 24. Isotopenverhältnis des Untergrundspektrums

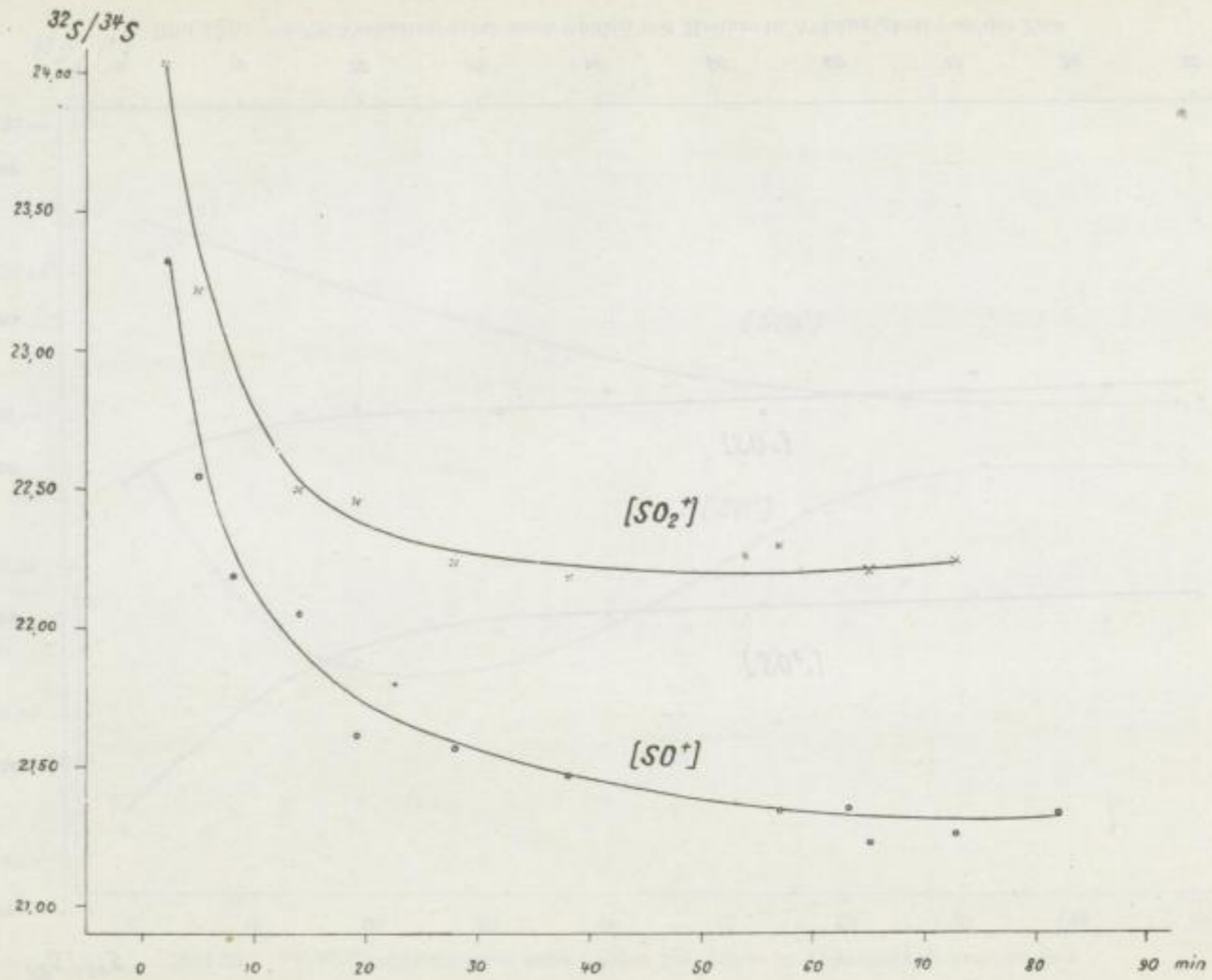


Bild 25a. $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ -Verhältniswerte nach Unterbrechen der Gaszufuhr in Abhängigkeit von der Zeit

Untersuchung des Unterggrundes

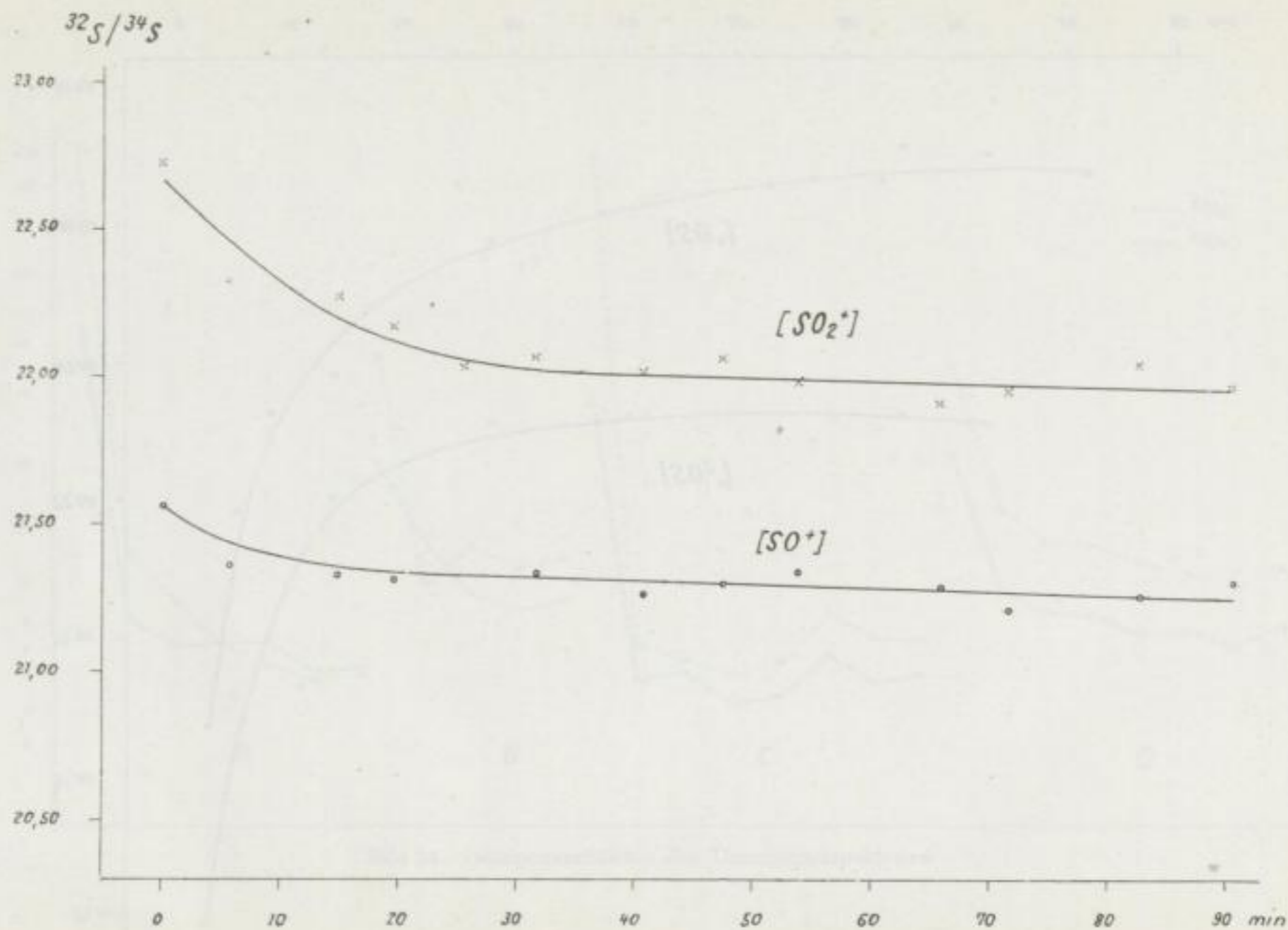


Bild 25b. $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ -Verhältnisswerte nach Spülen mit Helium in Abhängigkeit von der Zeit

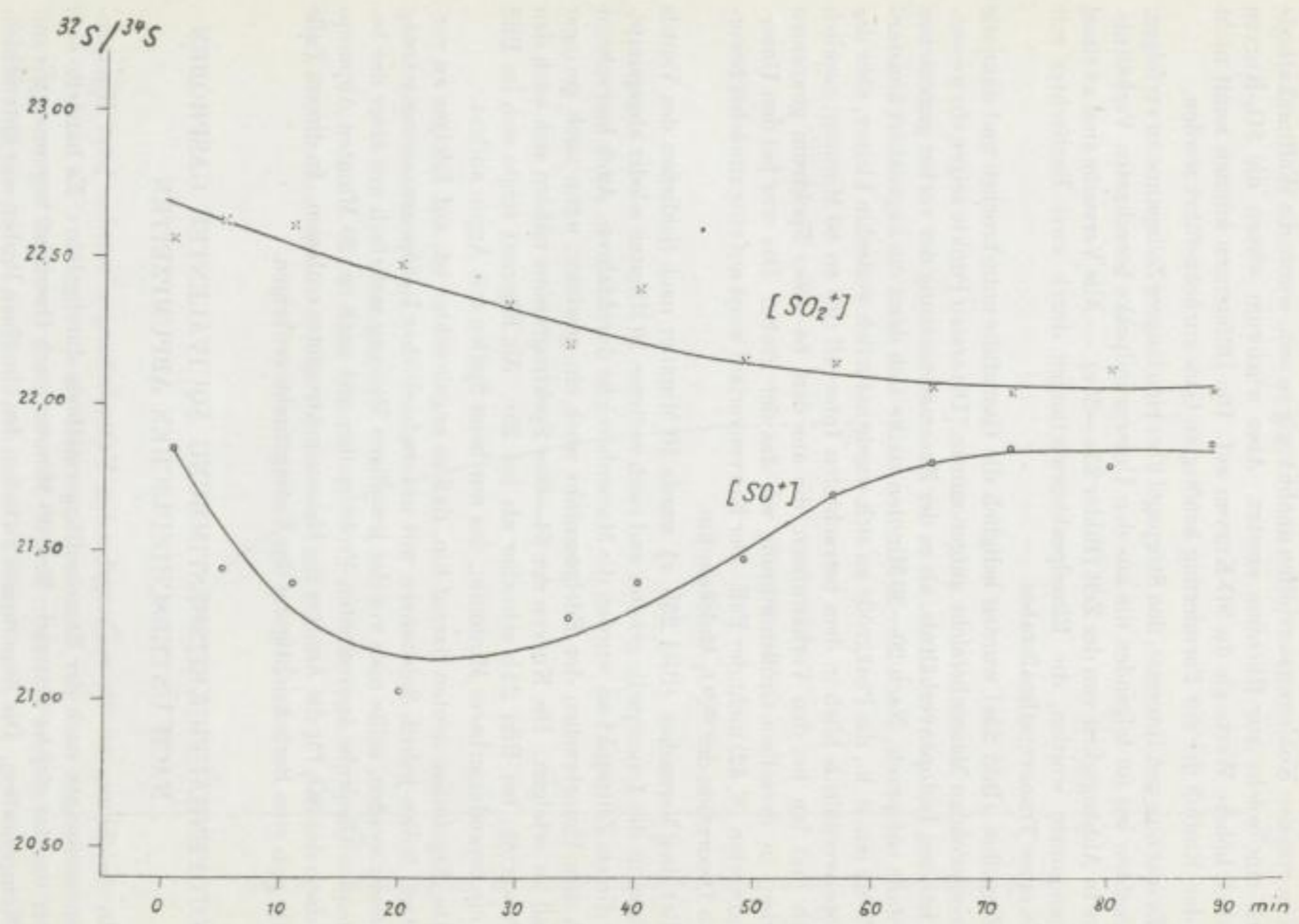


Bild 25c. $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ -Verhältnisswerte nach Spülen mit Argon in Abhängigkeit von der Zeit

Messungen mit Rheniumkathode

Um von den Kohlenwasserstoffen unabhängig zu sein, wurde die Wolframkathode durch eine solche aus Rhenium ersetzt. Aber wiederum wiesen die SO_2 -Kurven deutlich höhere Werte als die SO -Kurven auf. Die Differenzen können somit nicht auf den Einfluß der zur Formierung benötigten Gase zurückgeführt werden.

Es war nun von Interesse, den Störpegel über eine längere Zeitspanne zu verfolgen. Betrachten wir im folgenden die aus den Untergrundpeaks berechneten Verhältniswerte in Abhängigkeit von der Zeit (Bilder 25a—25c). — Alle Versuche sind zweimal vorgenommen worden, die Einzelpeakauswertungen durch zwei Beobachter mit Hilfe eines Transversalmaßstabes. —

Zunächst (Bild 25a) wurden lediglich die Gaszufuhr unterbrochen und dann die interessierenden Massenbereiche aufgenommen. Die ersten Punkte zeigen ein wesentlich höheres Isotopenverhältnis, als es der Zusammensetzung der vorher gemessenen Substanz entsprach. Nach 20—30 Minuten stellte sich dann ein angenähert konstanter Wert ein, d. h., die Peakgröße an sich wurde natürlich weiterhin kleiner, aber das Isotopenverhältnis blieb in dem betrachteten Intervall (bis zu 80 Minuten) ziemlich gleich und lag bei den Verhältnissen, die aus dem 64—66er Spektrum gewonnen wurden, in derselben Größenordnung wie das der Probe. Das war bei den Untergrundwerten (S. 42) nicht der Fall. Der Kurvenverlauf weist auf eine zunächst bevorzugte Desorption der $^{32}\text{SO}_2$ -Molekeln hin.

Bei den Versuchen (Bild 25b, c) wurde 10 Minuten nach Schließen des Ventils Edelgas in die Ionenquelle geleitet und nach weiteren 10 Minuten wieder abgepumpt. Von diesem Zeitpunkt an wurden die Massenbereiche durchfahren. Auch hier scheint nach dem Unterbrechen der Edelgaszufuhr noch ein gewisser, wenn auch geringer Abfall zu erfolgen. Die Kurven der 64—66er Spektrogramme nähern sich auch den Probewerten, bei Bild 25b schneller als bei 25c. Als Eigenart zeigte sich im Bild 25c ein reproduzierbares Minimum, das nur beim Spülen mit Argon auftrat.

Die Ergebnisse deuten darauf hin, daß es angebrachter ist, auf Edelgas zu verzichten. Sollen jedoch Substanzen mit unterschiedlicher Isotopenzusammensetzung gemessen werden, sollte man vor der jeweiligen Messung mehrfach mit einer der betreffenden Gasprobe äquivalenten Probe spülen und nach ca. 20 Minuten Abpumpzeit dann das SO_2 für die Analyse ins Massenspektrometer einlassen. In diesem Falle würde sich eine Berücksichtigung des Untergrundes erübrigen.

ISOTOPENHÄUFIGKEITSBESTIMMUNG ÄQUIVALENTER GASPROBEN NACH UNTERSCHIEDLICHEN ABPUMPZEITEN

In Anlehnung an die vorhergehenden Untersuchungen wurden jetzt Kompensationsmessungen nach der Einzelauffängermethode durchgeführt. Es handelte sich immer um das gleiche Material. Erst 30 Minuten nach Gaseinlaß begannen wir mit der Kompensation. Die Abpumpzeit zwischen den einzelnen Proben war unterschiedlich gewählt. Eine Wiederholung dieser Versuche ergab reproduzierbare Werte. Die Tabelle 3 zeigt die Mittelwerte aus den Doppelmessungen.

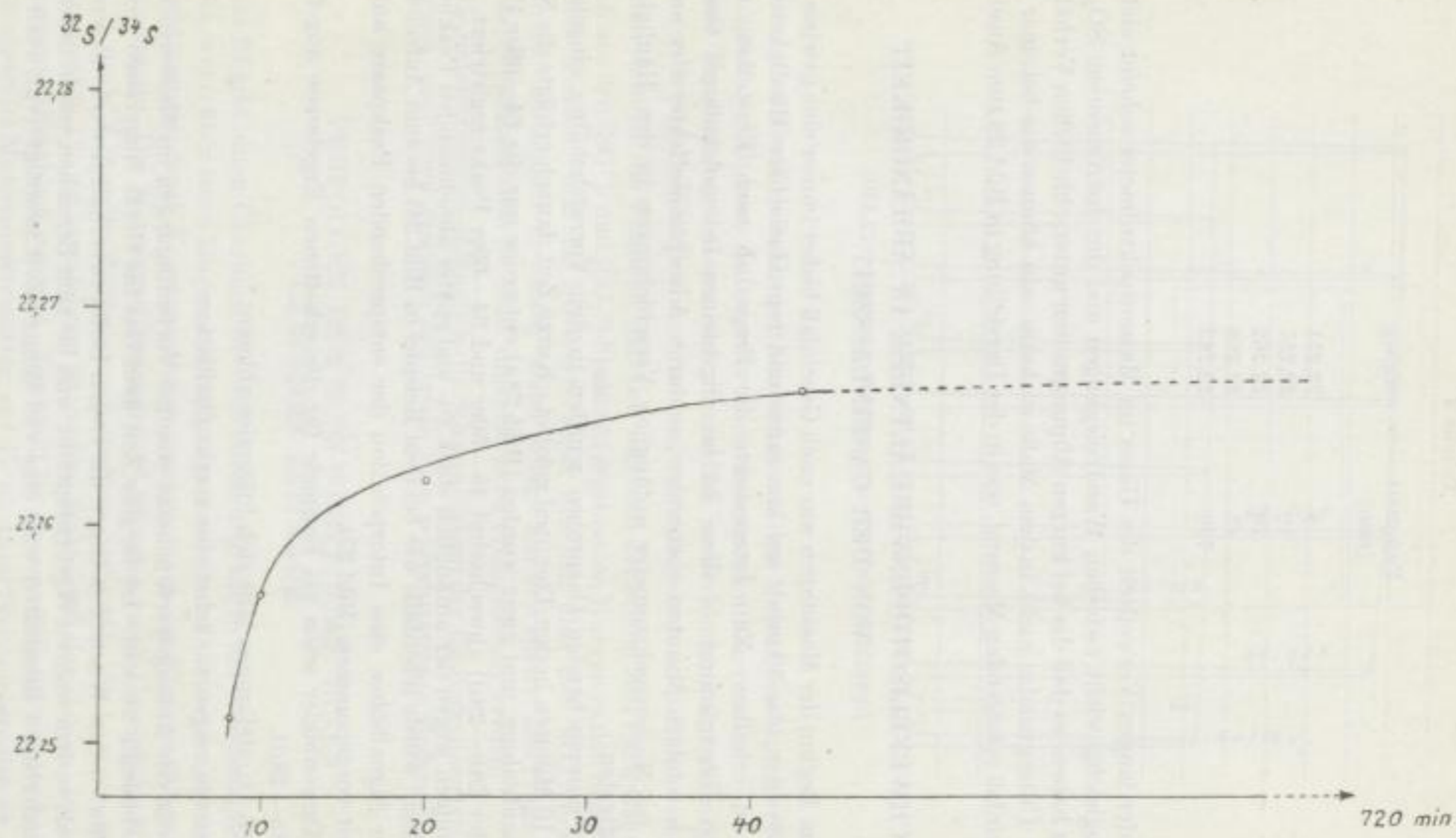


Bild 26. Abhängigkeit der Schwefelisotopenverhältnisse von der Abpumpzeit

Tabelle 3

Pumpzeit [min]	$^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$
8	22,251
10	22,257
20	22,262
43	22,268
720	22,283

Nach der langen Verweilzeit des Gases im Massenspektrometer scheint sich ein Austauschgleichgewicht zwischen Wandbelegungen und durchströmendem SO_2 eingestellt zu haben, so daß die bei kurzen Abpumpzeiten unterschiedlichen Verhältniswerte des Untergrundes nicht in dem Maße wirksam sein können wie bei einer bald nach Gaseinlaß erfolgenden Messung, was in der Darstellung in Bild 26 zum Ausdruck kommt.

SCHWEFELISOTOPENVERHÄLTNISSE IN ABHÄNGIGKEIT VON DER GASEINLASSZEIT

Bis zum Beginn der Messungen war nach Gaseinlaß bisher immer eine gewisse Zeit gewartet worden (ca. 30 min), um konstante und reproduzierbare Häufigkeitsverhältnisse zu erhalten. Nun interessierte die Frage, ob nach Einstellung einer stationären Gasströmung — diese ist im allgemeinen bei molekularem Gasfluß schon nach wenigen Minuten vorhanden — durch Adsorptionseffekte oder andere Ursachen im Massenspektrometer anfänglich Verschiebungen in den Häufigkeitswerten auftreten.

Die zu untersuchenden Gasproben wurden in den Vorratsbehälter eingelassen und nach 10 Minuten in den Trennteil geleitet. Kurze Zeit danach erfolgte die Spektrogrammaufnahme, und zwar wurden (Bild 28a) entweder nur die 64—66er Peaks oder (Bilder 28b—28d) abwechselnd 48—50er und 64—66er Peaks registriert. Um Verfälschungen wegen der anfänglich stark zu- und später abnehmenden Peakhöhen zu vermeiden, wurde (ebenfalls wie bei dem Beispiel in Bild 24) bis zum Aufzeichnen konstanter Signalhöhen eine Interpolation der entsprechenden Peakpaare auf die gleiche Zeit vorgenommen (Bild 27).

Vier Kurvenbilder seien als Beispiele für die erhaltenen Ergebnisse angeführt (Bilder 28a—28d).

Aus den Darstellungen läßt sich folgendes ablesen:

1. Alle Kurven zeigen zunächst eine starke Oszillation.
2. Die Größe der Anfangswerte scheint von den Vorbedingungen im Massenspektrometer abhängig zu sein. Ist längere Zeit kein Gas ins Gerät eingelassen worden (Bild 28a — eine Woche), so liegen die ersten Isotopenverhältniswerte wesentlich höher, als es dem wahren Wert entspricht, und bis zum Erreichen von konstanten, reproduzierbaren Resultaten wird eine viel längere Zeit benötigt (vgl. auch Bild 28b — 18 Stunden).

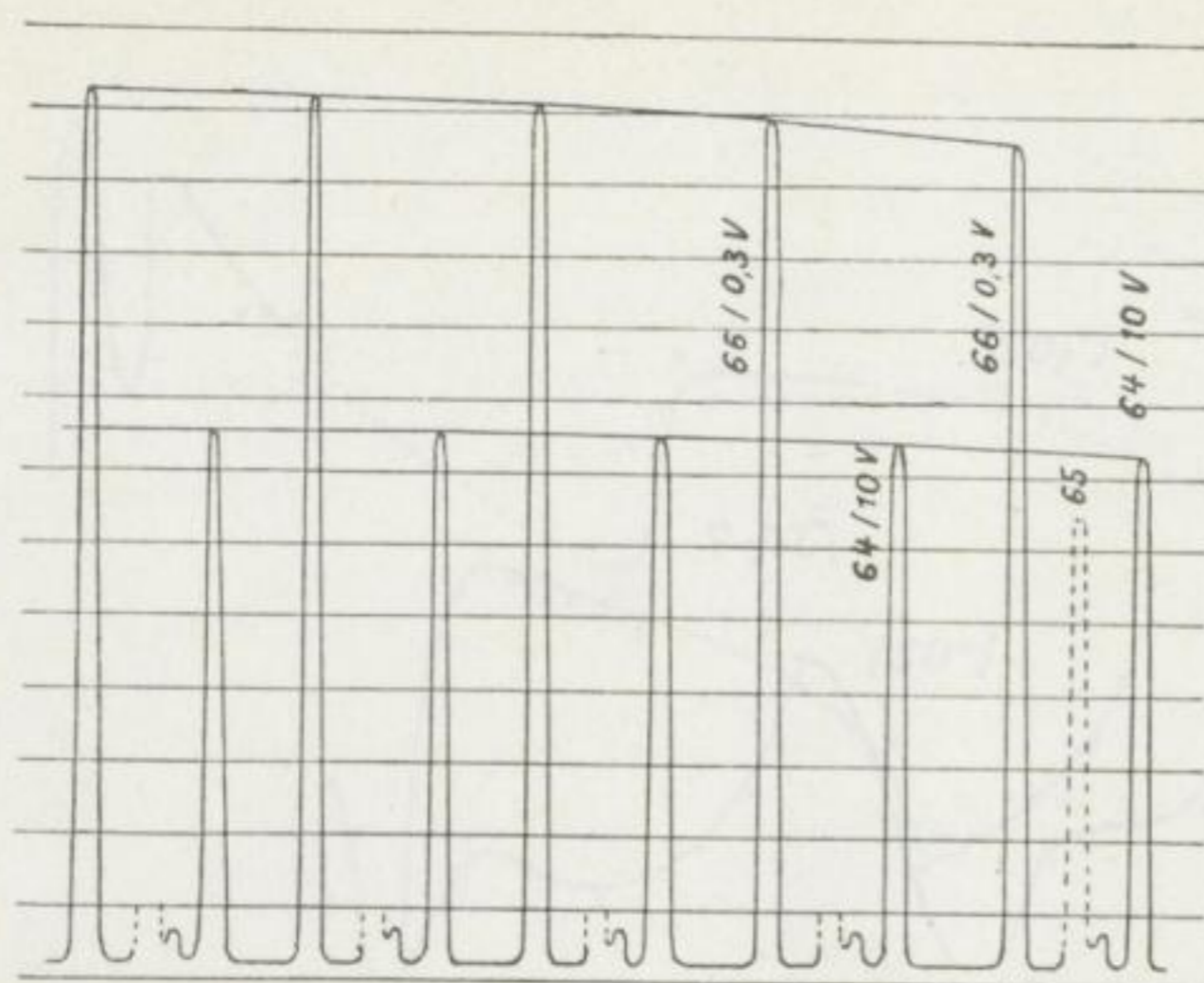


Bild 27. Massenspektrogramm von Schwefeldioxyd

3. Wenn man ziemlich bald nach Gaseinlaß mit den Messungen beginnt (Bilder 28a und 28b), erhält man Anfangswerte im absteigenden Kurvenast.

Diese Erscheinungen lassen sich vermutlich in Verbindung mit Adsorptionsvorgängen bringen. Wie diese im einzelnen vor sich gehen, ist z. Z. schwer zu sagen.

4. Interessant ist die Tatsache, daß sich während der ersten Zeit nach Gaseinlaß die sich aus den $[\text{SO}^+]$ - und $[\text{SO}_2^+]$ -Spektren ergebenden Kurven in den meisten Fällen überschneiden, und die SO-Werte sogar deutlich über den SO_2 -Werten liegen können. Die scharfe Trennung beider erfolgt also erst später. Die Frage, wodurch diese Separation eintritt, muß zunächst noch offengelassen werden.

Wie unterschiedlich anfänglich die Schwankungen der Häufigkeitswerte auch sein mögen, nach einer gewissen Zeit erhält man reproduzierbare Meßergebnisse.

VERFOLGEN DER $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ -WERTE ÜBER EINEN LÄNGEREN ZEITRAUM

Bild 29 gibt einen Überblick über die Änderung, die in der Gaszusammensetzung eintritt, wenn über einen längeren Zeitraum gemessen wird. Dabei wurde die Häufigkeitsbestimmung durch Kompensationsmessungen nach der Einzelauffänger methode vorgenommen. Die Messungen begannen 18 Stunden nach Gaseinlaß. Man sieht, daß z. B. nach 24 Stunden Meßdauer nur eine Verschiebung in der Isotopenzusammensetzung von $\approx 1\%$ zu verzeichnen ist in dem Sinne, daß das Gas an der leichteren Komponente allmählich verarmt. Das steht im Zusammenhang mit den Strömungsverhältnissen im Massenspektrometer, auf die an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden kann.

$^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$

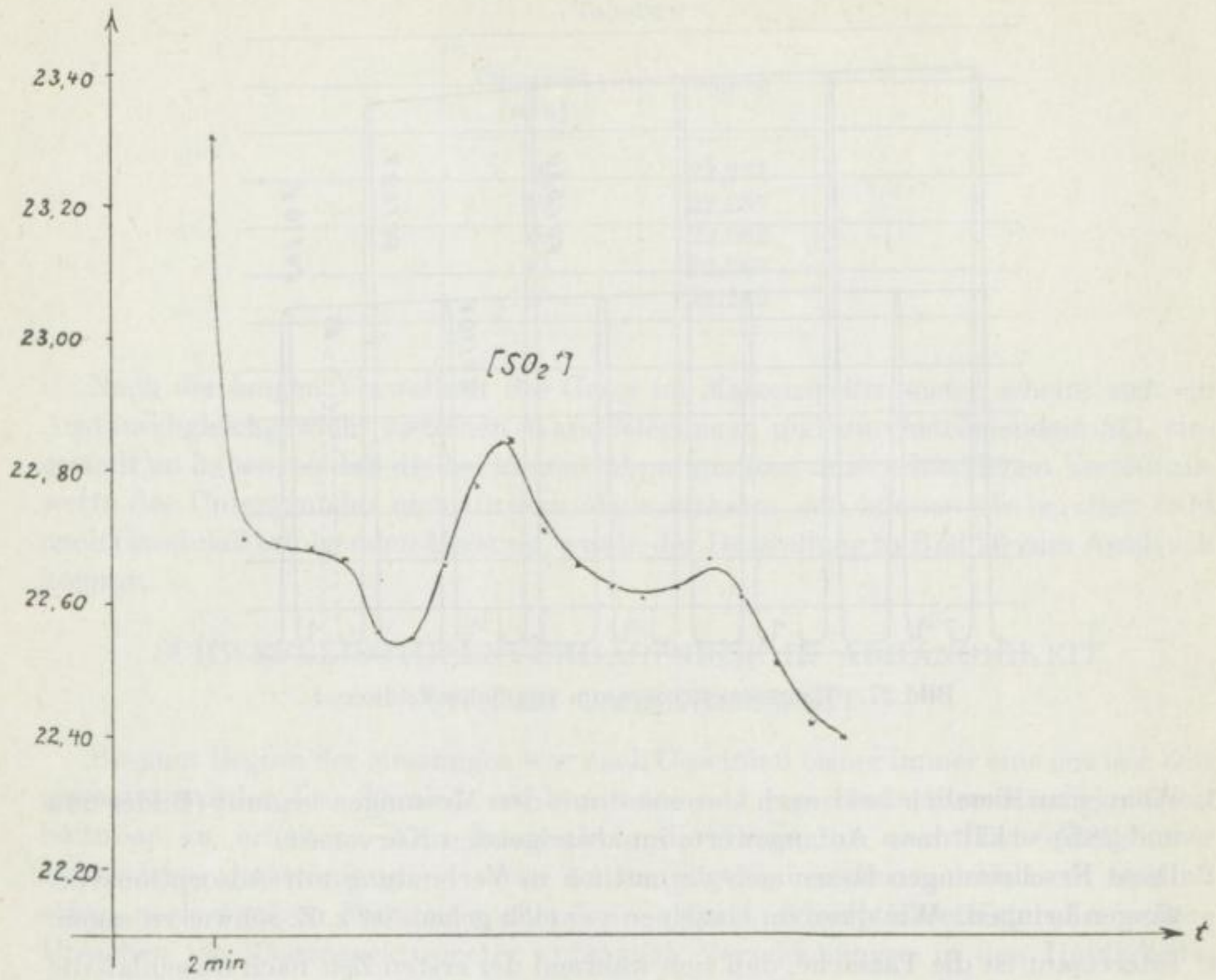


Bild 28a

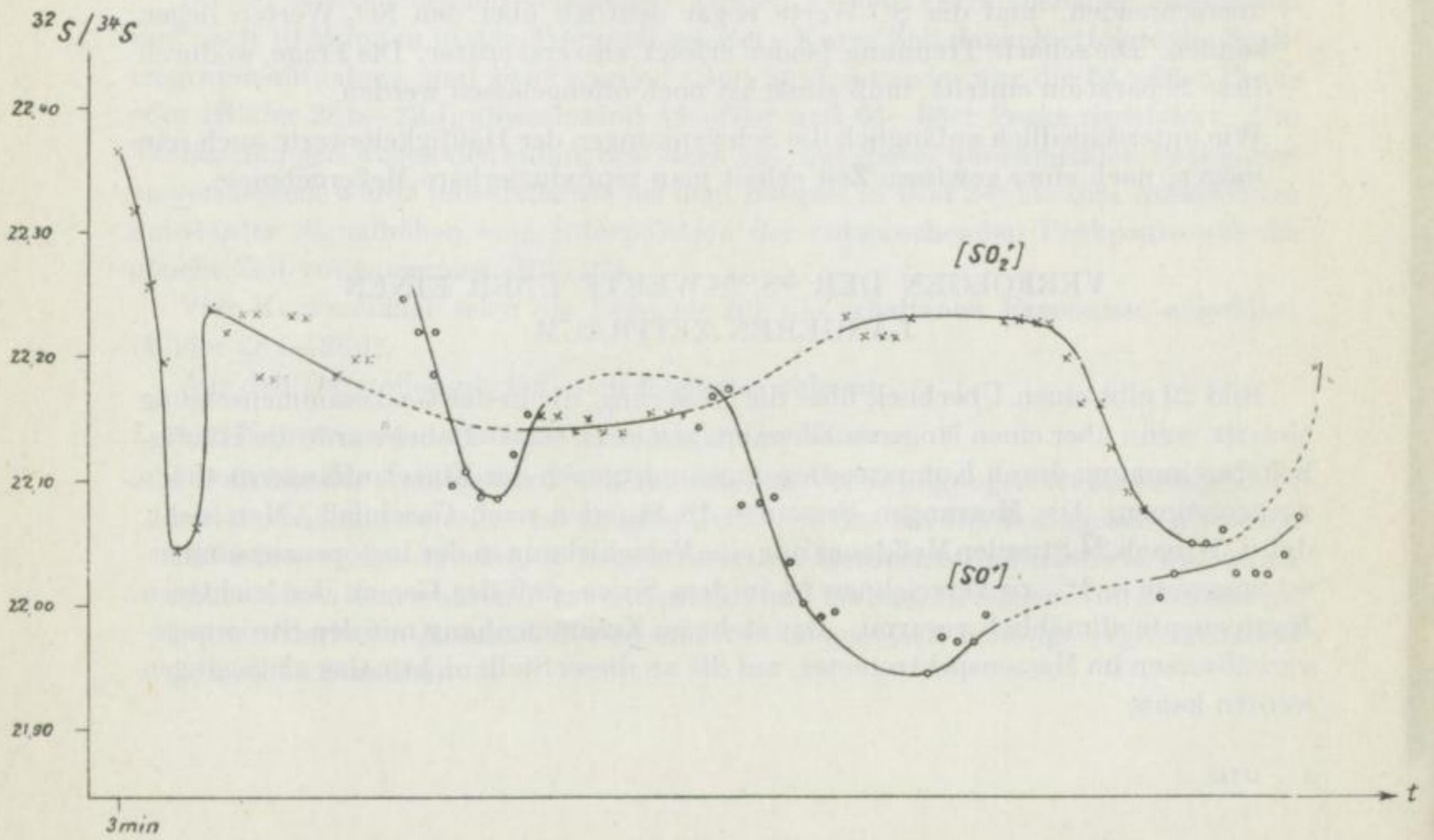


Bild 28b

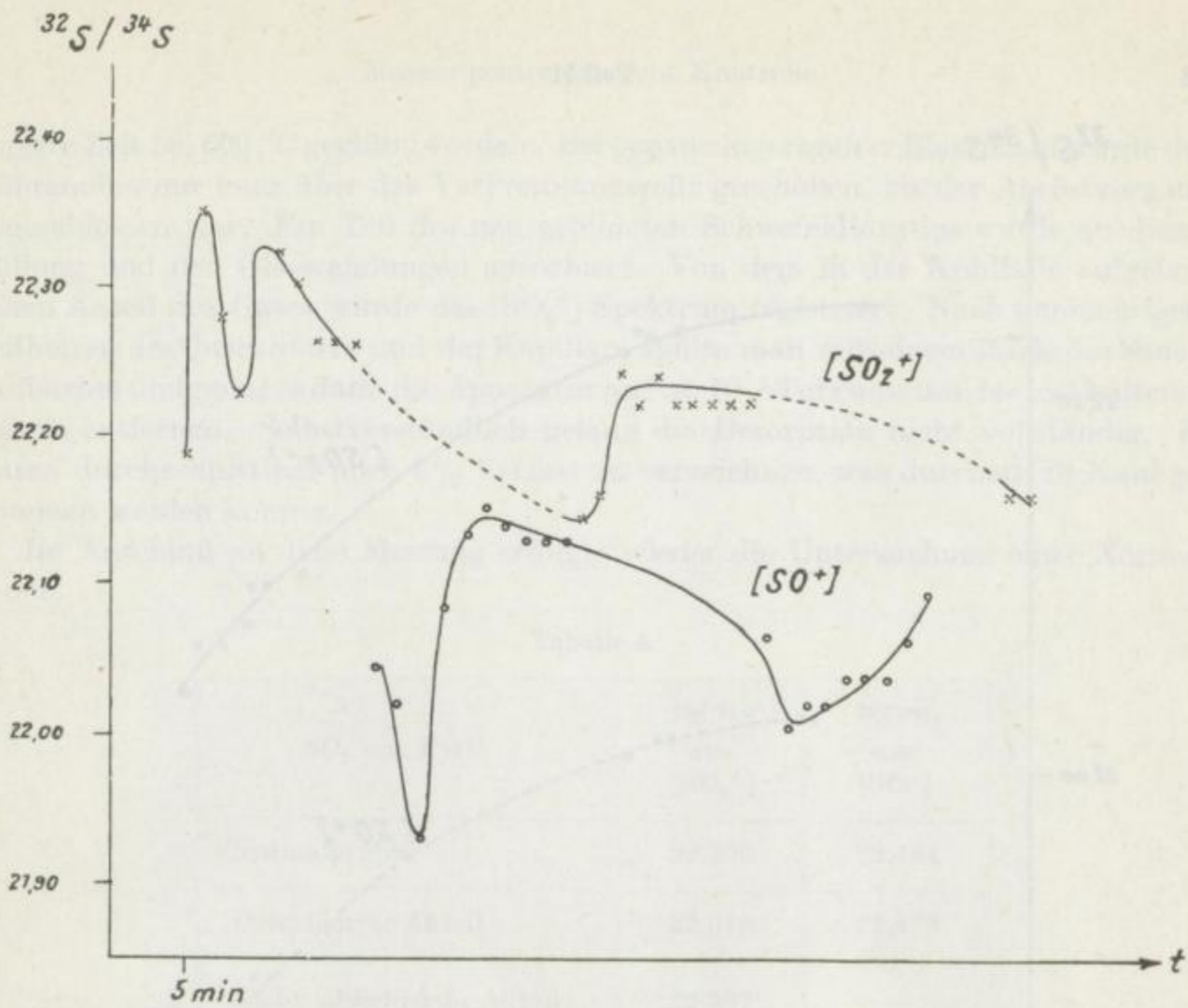


Bild 28c

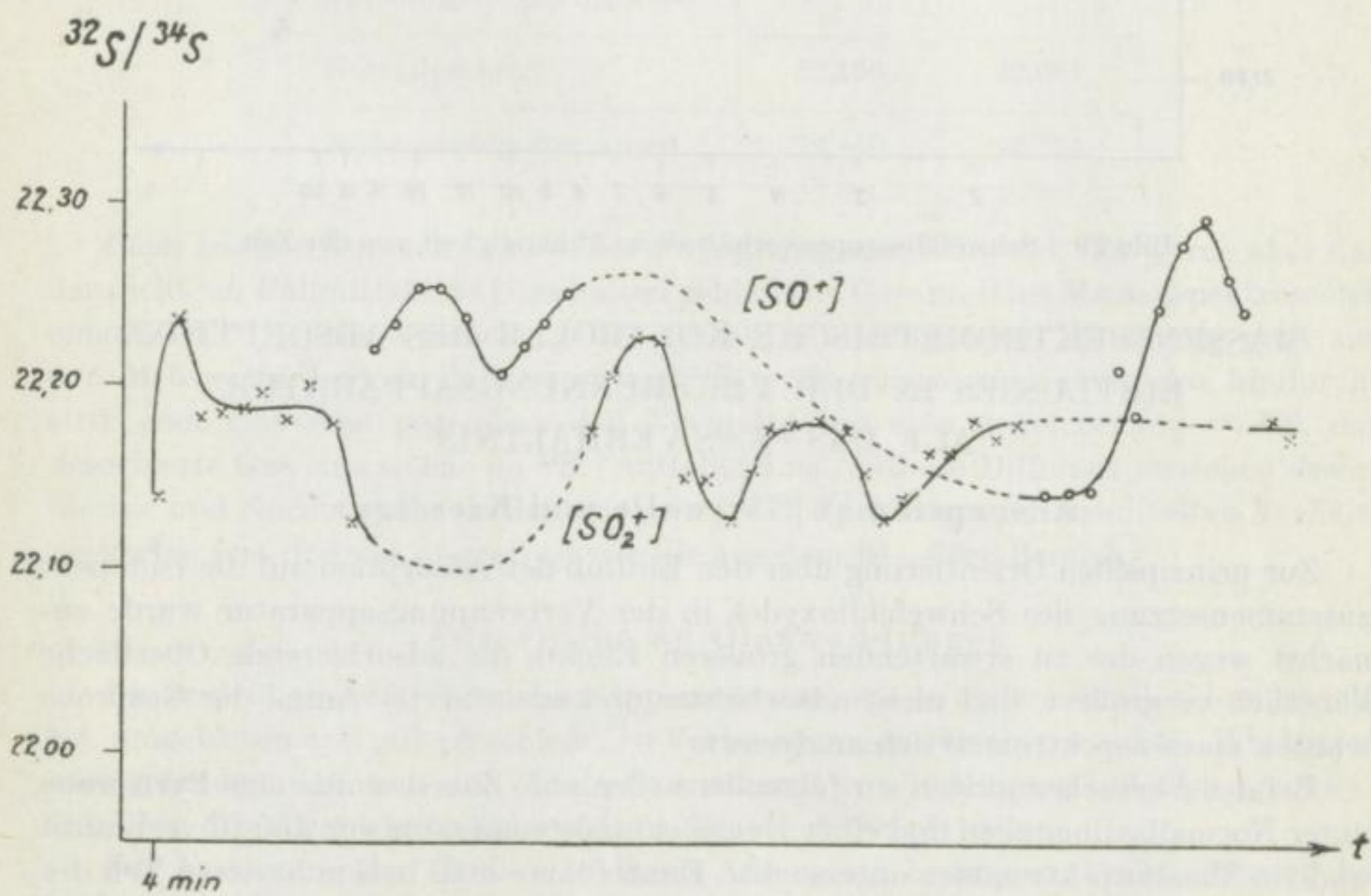


Bild 28d

Bild 28a—d. Schwefelisotopenverhältnis in Abhängigkeit von der Gaseinlaßzeit

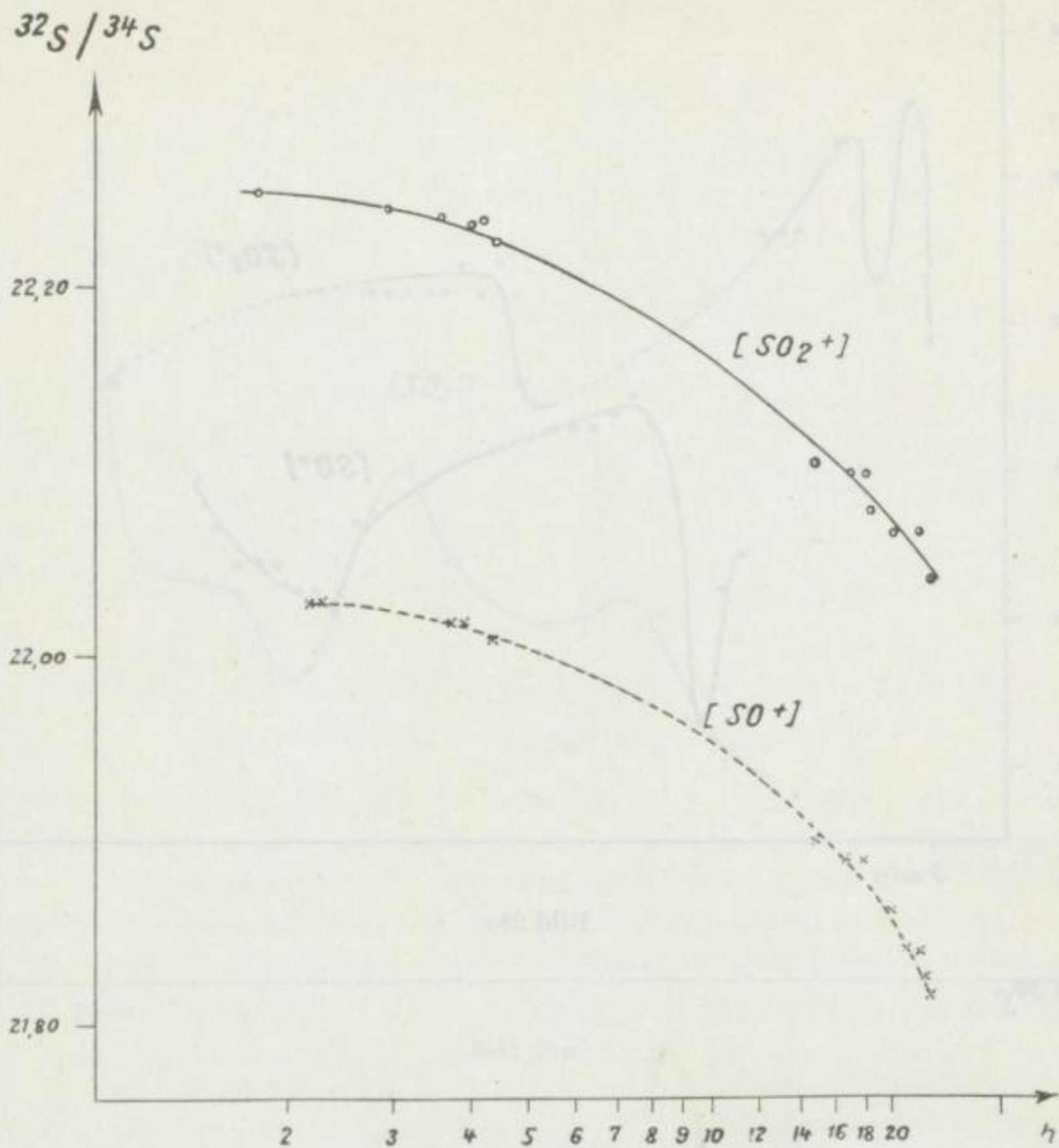


Bild 29. Schwefelisotopenverhältnis in Abhängigkeit von der Zeit

MASSENSPEKTROMETRISCHE KONTROLLE DES ADSORPTIONS-EINFLUSSES IN DER VERBRENNUNGSAPPARATUR AUF DAS $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ -VERHÄLTNIS

Adsorption an Glaswolle und Kieselgur

Zur prinzipiellen Orientierung über den Einfluß der Adsorption auf die Isotopenzusammensetzung des Schwefeldioxydes in der Verbrennungsapparatur wurde zunächst wegen des zu erwartenden größeren Effekts die adsorbierende Oberfläche künstlich vergrößert, und nicht adsorbierter und adsorbierter Anteil der Gasprobe wurden massenspektrometrisch analysiert.

Bei den Versuchen gingen wir folgendermaßen vor: Zuerst wurde eine Pyritprobe unter Normalbedingungen und einer Heizwicklungstemperatur von 150 °C verbrannt und im Massenspektrometer untersucht. Dann führte man in den hinteren Teil des Quarzglasrohres eine Mischung von Glaswolle und Kieselgur ein. Letztere war vorher

längere Zeit bei 600 °C geglüht worden. Bei genau eingeregelter Blasenahl wurde der Röhrenofen nur kurz über das Verbrennungsrohr geschoben, bis der Abröstvorgang abgeschlossen war. Ein Teil des neu gebildeten Schwefeldioxydes wurde an dieser Füllung und den Glaswandungen adsorbiert. Von dem in der Kühlfalle aufgefangenen Anteil des Gases wurde das $[\text{SO}_2^+]$ -Spektrum registriert. Nach nunmehrigem Aufheizen des Quarzrohres und der Kapillare spülte man mit einem stärkeren Sauerstoffstrom und pumpte dann die Apparatur auf ca. 10^{-3} Torr aus, um das fest haftende Gas zu entfernen. Selbstverständlich gelang die Desorption nicht vollständig. Es waren durchschnittlich noch 8% Verlust zu verzeichnen, was durchaus in Kauf genommen werden konnte.

Im Anschluß an diese Messung erfolgte wieder die Untersuchung einer Normalprobe.

Tabelle 4

SO ₂ von Pyrit	³² S/ ³⁴ S aus [SO ₂ ⁺]	³² S/ ³⁴ S aus [SO ⁺]
Normalproben	22,259	22,184
Desorbierter Anteil	22,016	21,479
Nicht adsorbierter Anteil	22,537	—
SO ₂ von gediegen Schwefel		
Normalproben	22,196	22,081
Nicht adsorbierter Anteil	22,440	22,234

Beim zweiten Versuch verwendeten wir gediegenen Schwefel. Es wurde aber nur der nicht am Füllmittel und Glas haften gebliebene Gasanteil ins Massenspektrometer eingeleitet. Für alle Versuche galten dieselben Bedingungen. Eindeutig geht aus den Meßwerten hervor, daß bevorzugt ³⁴SO₂ adsorbiert wird, denn das hindurchströmende Gas zeigt gegenüber den Normalproben eine Anreicherung an ³²S, das desorbierte Gas eine solche an ³⁴S. Auffallend ist, daß die Differenz zwischen desorbierter und Normalprobe in den aus dem [SO⁺]-Spektrogramm ermittelten Verhältniswerten fast dreimal so groß ist wie die aus dem 64—66er Bereich.

Adsorption an Glaswandungen

Die ursprüngliche Verbrennungsapparatur war, wie an anderer Stelle schon berichtet, umgeblasen und mit verschiedenen Verbesserungen versehen worden. Wir hatten aber gefunden, daß man eine Mindestversuchszeit von 70 Minuten benötigt, um wirklich 98% des abgerösteten Schwefels im Probegefäß zu erhalten.

Zur Festlegung der Größe der durch Adsorption bedingten Fraktionierung bei kürzeren Abröstzeiten wurden Proben schon nach 10 und 15 Minuten Verbrennungs-

zeit analysiert und die Werte mit denen von unter Normalbedingungen hergestellten SO_2 -Proben verglichen.

In den aus $[\text{SO}_2^+]$ - und $[\text{SO}^+]$ -Spektren ermittelten Isotopenverhältnissen traten im Durchschnitt Differenzen gegenüber den Normalproben $\left(\frac{^{32}\text{S}}{^{34}\text{S}_{\text{x min}}} - \frac{^{32}\text{S}}{^{34}\text{S}_{\text{norm}}} \right)$ von $4^0/00$ (10 min) und ca. $3,5^0/00$ (15 min) auf.

Bei Präzisionsuntersuchungen bedeutet das einen beträchtlichen Fehler. Man darf somit die Versuchsdauer nicht zu kurz ansetzen, um durch Adsorption bedingte Isotopieeffekte hinreichend klein zu halten.

QUANTITATIVE AUSBEUTEBESTIMMUNG AN ZWEI VERBRENNUNGSAPPARATUREN KLEINEREN AUSMASSES

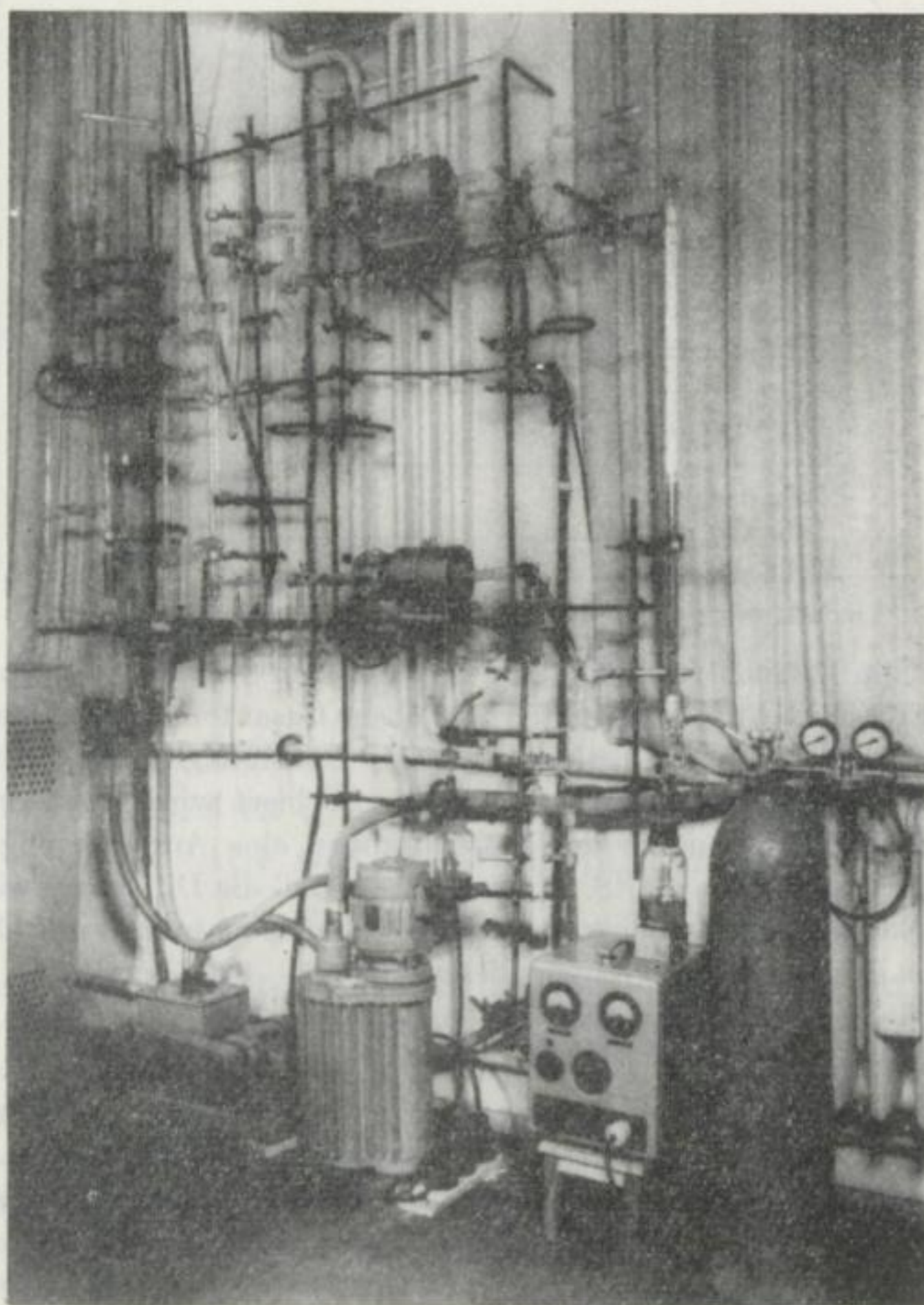
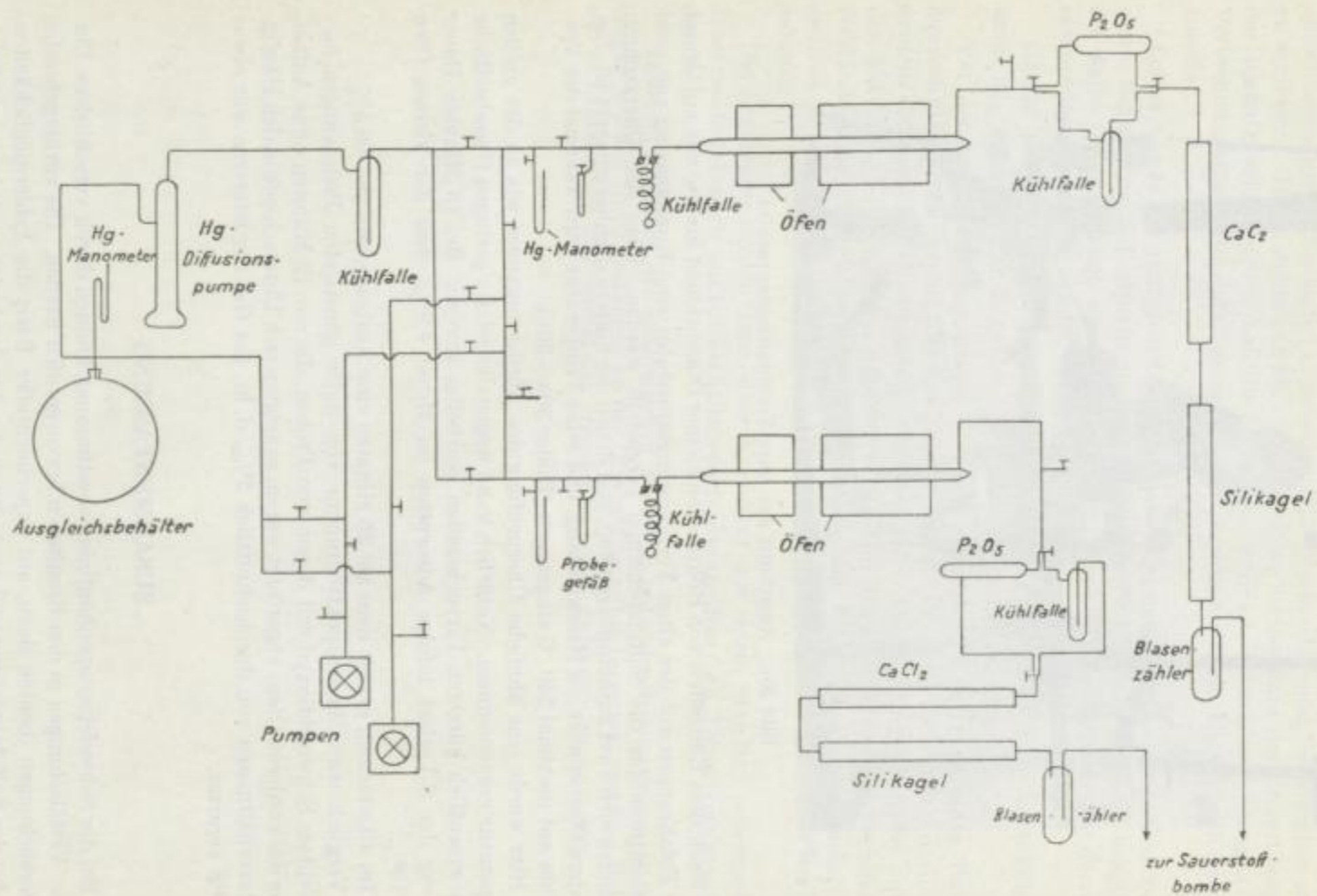


Bild 30a. Kleine Verbrennungsapparaturen



Quantitative Aschebestimmung

Bild 30 b. Verbrennungsapparaturen

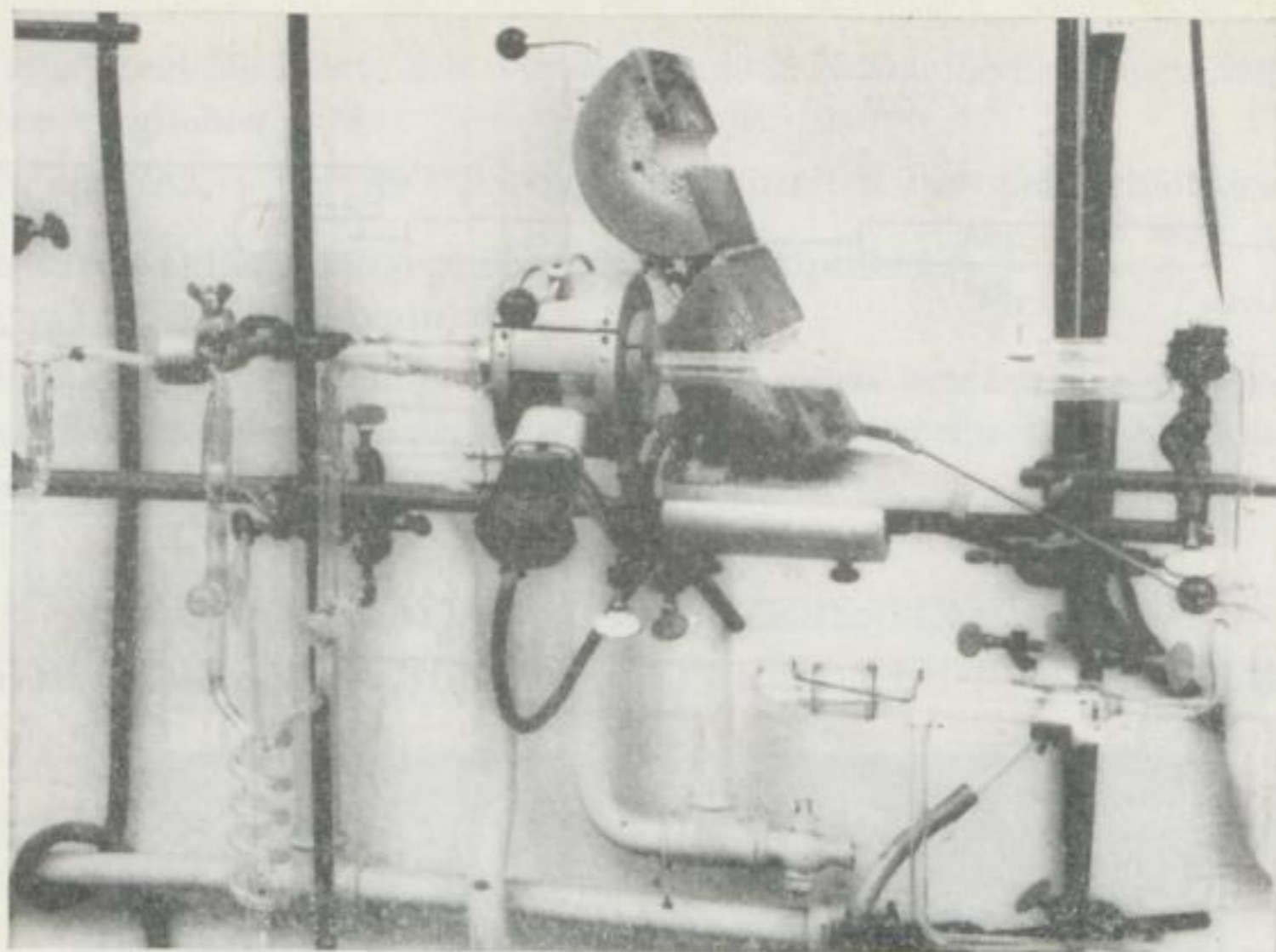


Bild 30c. Ausschnitt aus einer Verbrennungsapparatur

Nach dem Eintreffen von Röhrenöfen kleiner Dimensionen konnte nun auf Grund der Erfahrungen mit der alten Verbrennungsapparatur eine Kombination von zwei Apparaturen für die Sulfidabröstung hergestellt werden. Über den Quarzrohren befinden sich zwei aufklappbare Öfen, von denen der hintere drehbar gelagert ist. Der vordere Ofen ersetzt die Heizwicklung, und seine Temperatur wird während des Versuches auf maximal 340 °C eingeregelt (Bilder 30a—30c).

Hier wurde eine ähnliche Überprüfung des Abröstvorganges wie an der großen Apparatur vorgenommen. Natürlich kann wegen der relativ geringen Glasoberfläche mit wesentlich kürzeren Versuchszeiten gearbeitet werden. Bei 15 Minuten Dauer betrug der S-Verlust infolge Adsorption im Mittel 4,9%, ohne den kleinen Ofen rd. 10%.

Im allgemeinen erzielt man bei 25 Minuten eine Ausbeute von 98—98,5%.

Verglich man Massenspektrogramme von unter günstigsten Bedingungen hergestelltem Schwefeldioxyd mit denen von Proben, die nur 12 Minuten ohne Aufheizung des vorderen Ofens abgeröstet waren, so zeigten sich Unterschiede in den Häufigkeitsverhältnissen von durchschnittlich 2‰, d. h., das Gas der letzteren war etwas an ³⁴S verarmt.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Schwefelisotopenhäufigkeitsbestimmung können durch verschiedene Einflüsse Verfälschungen in den Resultaten hervorgerufen werden. Die vorhergehenden Untersuchungen dienten dazu, auf experimenteller Basis die Fehlermöglichkeiten, die bei der Sulfidabröstung und auch durch die Art der Isotopenanalyse — entspre-

chend den apparaturbedingten Gegebenheiten — vorhanden sind, festzustellen und zu verringern. Dabei stellte sich heraus, daß bei der Verbrennung der Proben besonders darauf geachtet werden muß, die Adsorptionseinflüsse an den Glaswandungen der Verbrennungsapparatur durch geeignete Vorkehrungen auf ein Mindestmaß herabzusetzen.

Leider war es aus zeitlichen Gründen noch nicht möglich, eine theoretisch fundierte Begründung der experimentellen Befunde zu geben, so daß zunächst lediglich die Tatsachen aufgezeigt werden konnten und die Versuchsdurchführung danach entsprechend angesetzt wurde.

Gemäß den vorhandenen Möglichkeiten wird die Präzisionsanalyse, deren Fehler unter 1⁰/₀₀ liegen muß, in folgender Form durchgeführt:

Vor der Kompensationsmessung wird mit einer der zu untersuchenden Probe äquivalenten Probe gespült, das Gas abgepumpt und dann ca. 25 Minuten nach erneutem Gaseinlaß der Häufigkeitsfaktor bestimmt. Alle Messungen werden unter den gleichen *p-t*-Bedingungen vorgenommen. Das Massenspektrometer ist selbstverständlich mit Schwefeldioxyd eingefahren, ehe man nach einer Untersuchung von anderen Substanzen die Analysen beginnt, und wird außerdem im Dauerbetrieb gehalten.

Die Ergebnisse werden dann einer Korrektur mit einem Standard unterzogen, dabei beschränken wir uns auf Verhältniswerte, die aus dem [SO₂⁺]-Spektrum genommen sind.

Nachdem nunmehr die methodischen Probleme zufriedenstellend gelöst waren, konnte mit den Untersuchungen an der Lagerstätte selbst begonnen werden. Dabei war es naheliegend, uns vorerst den erzgebirgischen Vorkommen zuzuwenden.

Teil III

A. Die Schwefelisotopenverteilung in einigen Lagerstätten des Erzgebirges

GEOLOGISCH-LAGERSTÄTTENKUNDLICHE ÜBERSICHT

Nach der bisher herrschenden Meinung können alle pegmatitisch-pneumatolytischen und hydrothermalen Lagerstätten des Erzgebirges mit den in die Aufwölbungen des größtenteils aus kristallinen Schiefen bestehenden Grundgebirges atektonisch eingedrungenen Graniten in Verbindung gebracht werden. Diese mit einem das ganze Gebiet unterteufenden Granitmassiv in nachweislichem Zusammenhang stehenden palingenen magmatischen Intrusionen besitzen varistisches Alter. Sie lassen sich (OELSNER 1952) in drei zeitlich aufeinanderfolgenden Gruppen unterteilen. Die erste Gruppe oder Reihe umfaßt die ältesten, wahrscheinlich der sudetisch-erzgebirgischen Phase zuzurechnenden Granite von Fleyh, Niederbobritzsch und Schellerhau (Bild 31).

Zur zweiten Gruppe gehören die im Westfal bis Stefan intrudierten Plutone von Freiberg (z. Z. noch nicht erbohrt), Marienberg, Annaberg und Eibenstock. Am jüngsten — vermutlich unterrotliegend — sind die Granite der dritten Gruppe von Sadisdorf, Altenberg, Zinnwald, Geyer und Ehrenfriedersdorf.

Während die erste Reihe relativ wenig Lagerstätten im Gefolge hatte, zeigen die an die entsprechenden Granite der beiden anderen Gruppen geknüpften Lagerstättenbezirke für das gesamte Erzgebirge charakteristische Metallabfolgen, nur ist die relative Häufigkeit der einzelnen Paragenesen verschieden.

Die unterschiedliche Verteilung der Metallinhalte in den Graniten (s. [19] Bild 4) (z. B. Vorherrschen von Blei und Zink im Freiburger Gebiet oder das relative Silbermaximum des Marienberger Bereichs) und die Anreicherung von leichtflüchtigen Bestandteilen in den jüngsten Plutonen deutet auf eine Differentiation des Stammagmas hin. Die Ursache dieser Differentiation ist aber noch ungeklärt. OELSNER spricht die Vermutung aus, daß zu einem großen Teil Thermodiffusionseffekte hierfür maßgebend sein können.

Wie schon eingangs erwähnt, war es die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit, festzustellen, ob die Verteilung der Schwefelisotope in den Lagerstätten überhaupt zur Lösung genetischer Fragen herangezogen werden kann. Aus diesem Grunde mußten systematische Schwefelisotopenhäufigkeitsbestimmungen an streng definiertem Probenmaterial vorgenommen werden.

Da die Erzlagerstätte von Freiberg hinsichtlich ihrer Genese und Tektonik mit zu den besterkundeten Erzvorkommen in Europa gehört, bot sie sich für solche Untersuchungen an.

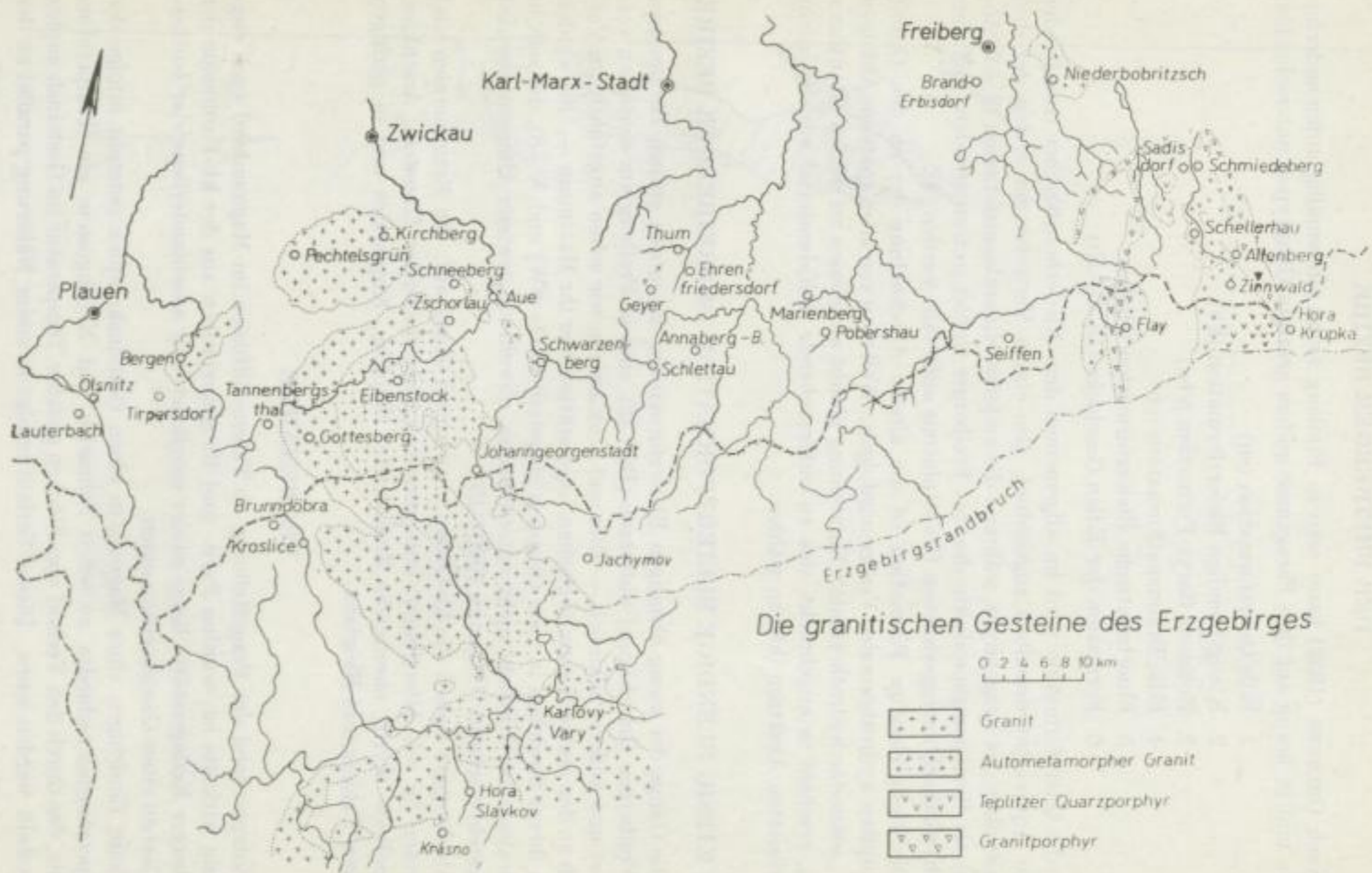


Bild 31. (Aus OELSNER [15])

DER FREIBERGER BEZIRK

Nach OELSNER (1952) kann man in Freiberg sechs altersmäßig aufeinanderfolgende und in bezug auf ihre Paragenese anders geartete Gangtypen unterscheiden.

1. Edle Quarzformation (eq)
2. Kiesig-blendige Bleierzformation (kb)
3. Roteisen-Baryt-Formation (eba)
4. Edle Braunspatformation (eb)
5. Fluorbarytische Bleierzformation (fba)
6. Formation der Edlen Geschicke (Bi-Co-Ni)

Die edle Quarzformation wird im allgemeinen dem Niederbobritzscher Granit oder einem Äquivalent desselben zugeordnet, also einem Vertreter der ersten der drei Granitreihen des Erzgebirges, während die anderen Mineralassoziationen (2.—6. Abfolge) als Restlösungsprodukte des das Freiburger Gebiet unterteufenden, z. Z. nur geophysikalisch nachgewiesenen Granitplutons aufgefaßt werden [3].

Die kiesig-blendige Formation ist die älteste Abscheidung der an den Granit geknüpften hydrothermalen Vererzungsfolgen. Weil man von allen späteren Abfolgen eine „sekundär-hydrothermale“ Entstehung glaubt annehmen zu dürfen (BAUMANN u. a.), erschien es angebracht, das zu untersuchende Sulfidmaterial aus den nicht mobilisierten Absätzen (kb) zu wählen.

DIE KIESIG-BLENDIGE BLEIERZFORMATION IM FREIBERGER BEZIRK

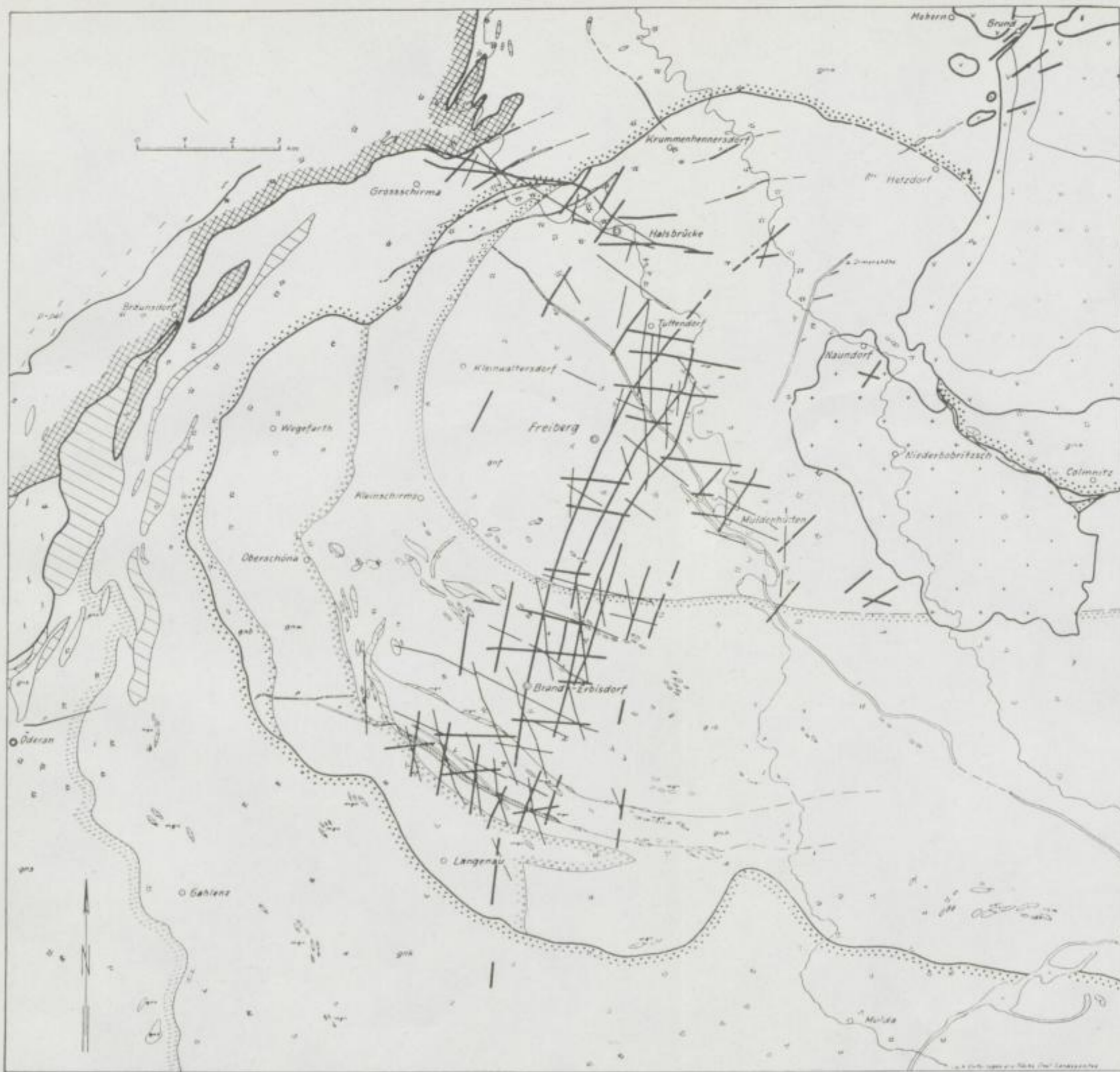
Die Gänge der kiesig-blendigen Bleierzformation, die in den grauen Paragneisen der Freiburger Gneiskuppel aufsetzen (Bild 32), sind in Freiberg am weitesten verbreitet und äußerst zahlreich — Blei und Zink haben, wie schon angeführt, im Vergleich zu den anderen erzgebirgischen Lagerstätten hier ihr Maximum —. Sie werden nach ihrem Streichen in zwei Gruppen eingeteilt (NO—SW) und N—S), die sich in mineralogischer Hinsicht nicht unterscheiden, obwohl ein gewisser Altersunterschied zu bestehen scheint (OELSNER 1930) [13].

Als Gangart weisen die kb-Gänge vorwiegend Quarz auf. An Erzmineralen sind vertreten (in rel. Altersfolge): untergeordnet hydrothermaler Zinnstein, Arsenkies, Magnetkies, Pyrit, eisenreiche Zinkblende, Zinnkies, Kupferkies und in geringen Mengen Fahlerz und Bleiglanz.

PROBENAHMEN

Entsprechend der Fragestellung, ob Thermodiffusion im Magmenherd auch eng-räumig wirksam ist, wurden Pyrit- und Bleiglanzproben aus der kb-Formation der Freiburger Erzlagerstätte längs zweier möglichst weit auseinanderliegender Isothermalflächen eines Ganges entnommen.

Beim Eindringen eines Magmas in einen Gesteinskomplex entsteht infolge des Temperaturunterschiedes zwischen Schmelze und Nebengestein ein Temperaturgefälle, das durch den Verlauf von Flächen gleicher Temperatur im Gesteinskomplex dargestellt werden kann. Dieser Verlauf erfolgt in erster Näherung parallel zu der



	Freiburger Gneis		Marburger Gneis		Quarz		Normal-Quarzporphyr
	Brand Gneis		Schiefergneis		Elmaschiefer		Quarzporphyr
	Mittelwürfeler Gneis		Varietäten des roten Gneis		Phyllit u. Altpaläozoikum		Lamprophy
	Wegfarth Gneis		Granitglimmerschiefer		Granit		Erzgangsystem
	Obere Gneisstufe						
	Untere Gneisstufe						

Bild 32. (Aus BAUMANN [3])



SLUB

Wir führen Wissen.

UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
FREIBERG



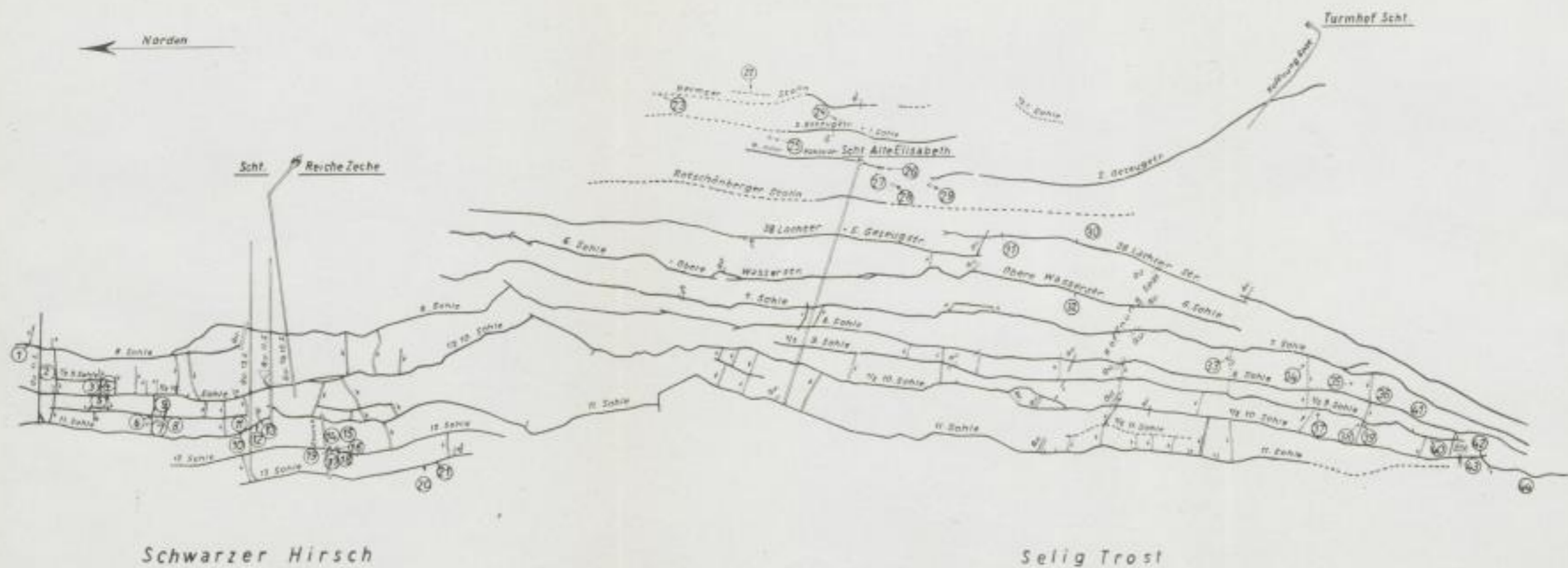


Bild 35. (Entworfen nach Institutsunterlagen)



SLUB

Wir führen Wissen.

UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
FREIBERG



Norden

Süden

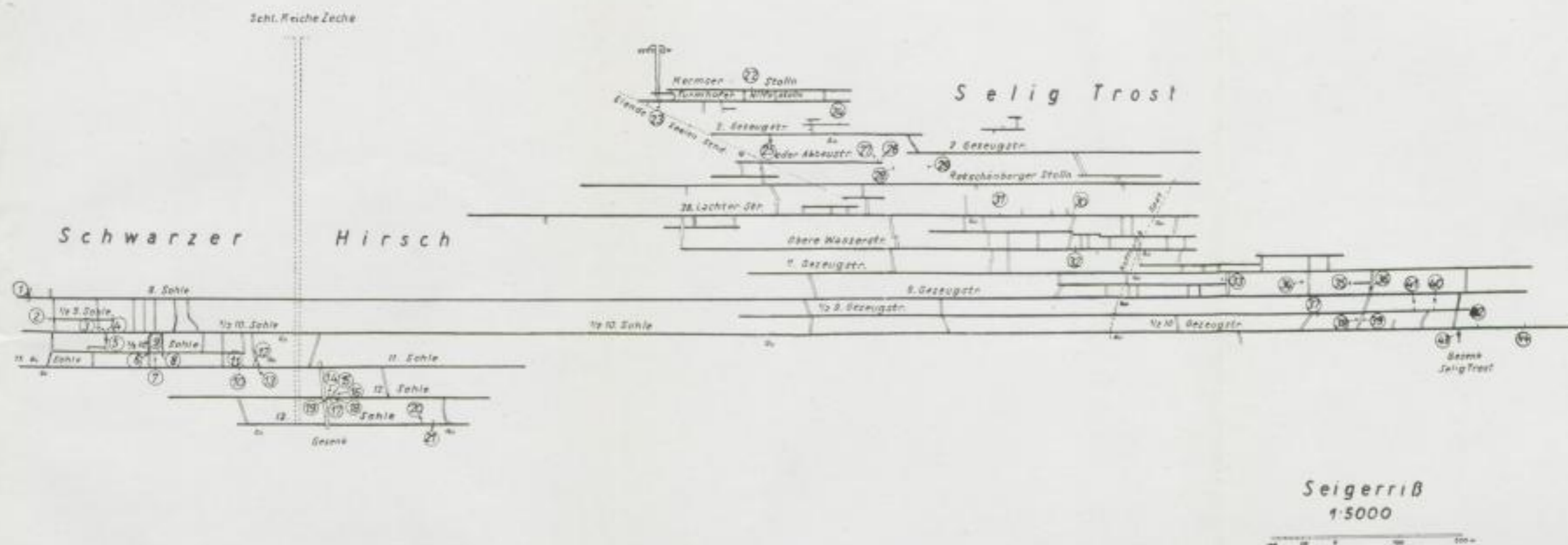


Bild 36. (Entworfen nach Institutsunterlagen)

Seigerriß 1:5000



SLUB

Wir führen Wissen.

UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
FREIBERG



jeweiligen Begrenzung der Schmelze. Im Scheitel des Plutons ist der Abstand dieser Flächen geringer als an den Flanken desselben. Durch die Aufheizung des Gebirges während der Intrusion wandern sie nach außen. Infolge der Abkühlung des Granites erfolgt eine rückläufige Bewegung der Isothermalflächen, wodurch je nach Rücklaufgeschwindigkeit ein Nebeneinander von Mineralassoziationen auftreten kann, das eigentlich ein Übereinander sein müßte. Die Größe und der Umfang dieses Teleskopings hängt neben anderen Faktoren vom Intrusionsniveau der Schmelze ab.

Für jede wirtschaftlich wichtige Paragenese ist wegen des Wanderns der Flächen gleicher Temperatur die Kenntnis ihrer oberen und unteren Bildungsgrenze, d. h. die Lage ihrer beiden Grenzisothermen im Ablagerungsraum bedeutsam, während eine absolute Temperaturangabe nicht erforderlich ist.

Die Ermittlung solcher Isothermalflächen kann auf verschiedene Weise erfolgen. Vor allem erlaubt die Bestimmung des Mischungsverhältnisses gewisser isomorpher Mischungen von Mineralen, das eine stärkere Temperaturabhängigkeit aufweist, deren Kennzeichnung. Es kann z. B. als Temperaturindikator das Mischungsverhältnis von α -Schapbachit-Hochtemperaturbleiglanz Verwendung finden. Von LEUTWEIN-HERRMANN [10] wurden für den Norden des Freiburger Reviers und von OELSNER-BAUMANN [18] im gesamten Gebiet kb-Bleiglanze auf ihren Wismutgehalt hin untersucht und von letzteren an Hand des „Wismut-Thermometers“ Isothermalflächen konstruiert (Bild 33).

Wegen der im Bereich der Grube Himmelfahrt besonders am Streichen und Fallen ausfaltenden Vererzung der N—S-Gänge war die Wahl eines ausgedehnten Ganges in diesem Gebiet für die Isotopenstudien naheliegend.

Als Bezugsfläche diene die 0,01%-Bi-Isotherme auf dem Schwarzen Hirsch-Selig Trost-Stehenden. Parallel zu ihr wurden zwei Flächen mit ca. 700 m senkrechtem Abstand voneinander konstruiert, von denen das Probematerial zu entnehmen war (Bild 34).

Für die Schwefelisotopenuntersuchungen schienen Pyrit und Bleiglanz wegen ihres Altersunterschiedes — Bleiglanz als jüngstes, Pyrit als eines der ältesten Glieder der Paragenese — die geeignetsten Minerale zu sein.

Im Gebiet des Selig Trost-Stehenden handelt es sich um sehr alte Streckenauf-fahrungen, die überhaupt nicht mehr oder nur unter sehr erschwerten Bedingungen befahrbar sind. In dankenswerter Weise wurde von den VEB Bleierzgruben „Albert Funk“ Archivmaterial aus diesen Grubenbauen zur Verfügung gestellt. Lediglich die Proben Nr. 30 bis 32 und 39, 40 und 43 mußten direkt aus der Grube beschafft werden. Von fünf Stufen ließ sich nicht die zur Untersuchung benötigte Menge Pyrit auslesen, so daß in diesen Fällen der dem Pyrit altersmäßig nahestehende Arsenkies verwendet wurde.

Auf dem Schwarzen Hirsch-Stehenden war nur in dem in Frage kommenden Gebiet von der 8. bis 13. Sohle Probematerial zugänglich. Die höher und tiefer gelegenen Strecken sind noch nicht weit genug erschlossen. Zudem trat auf der 13. Sohle Bleiglanz nicht mehr auf und Pyrit war nur noch dispers verteilt zu finden (Bild 35 und 36, Grund- und Seigerriß).

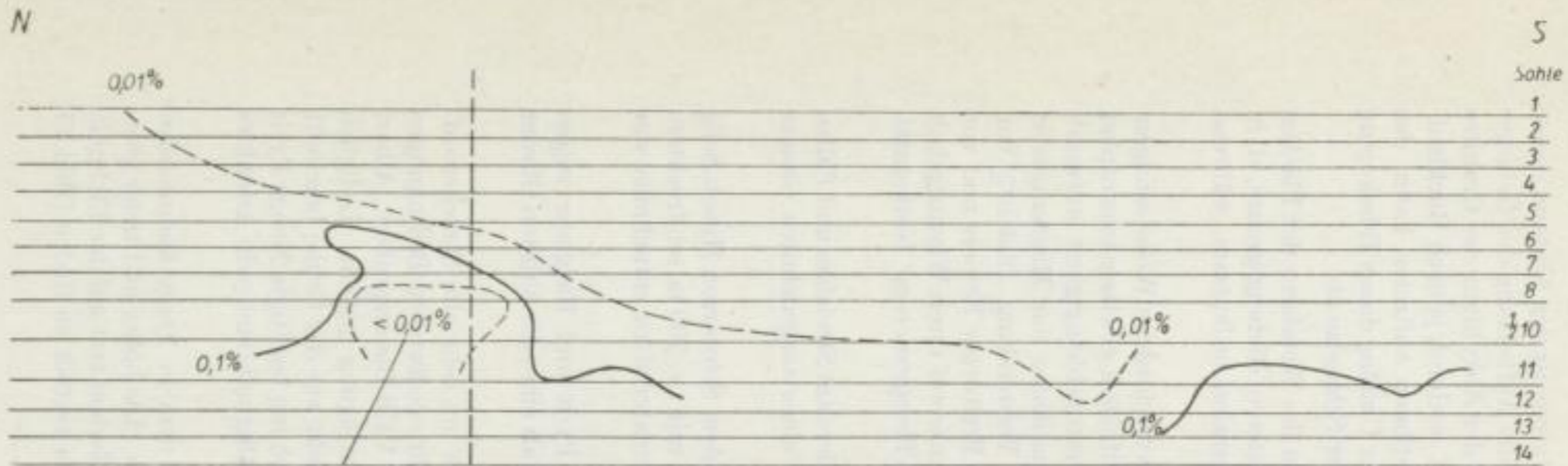


Bild 33. Bi im Bleiglanz als α -Schapbachit (aus OELSNER und BAUMANN [18])

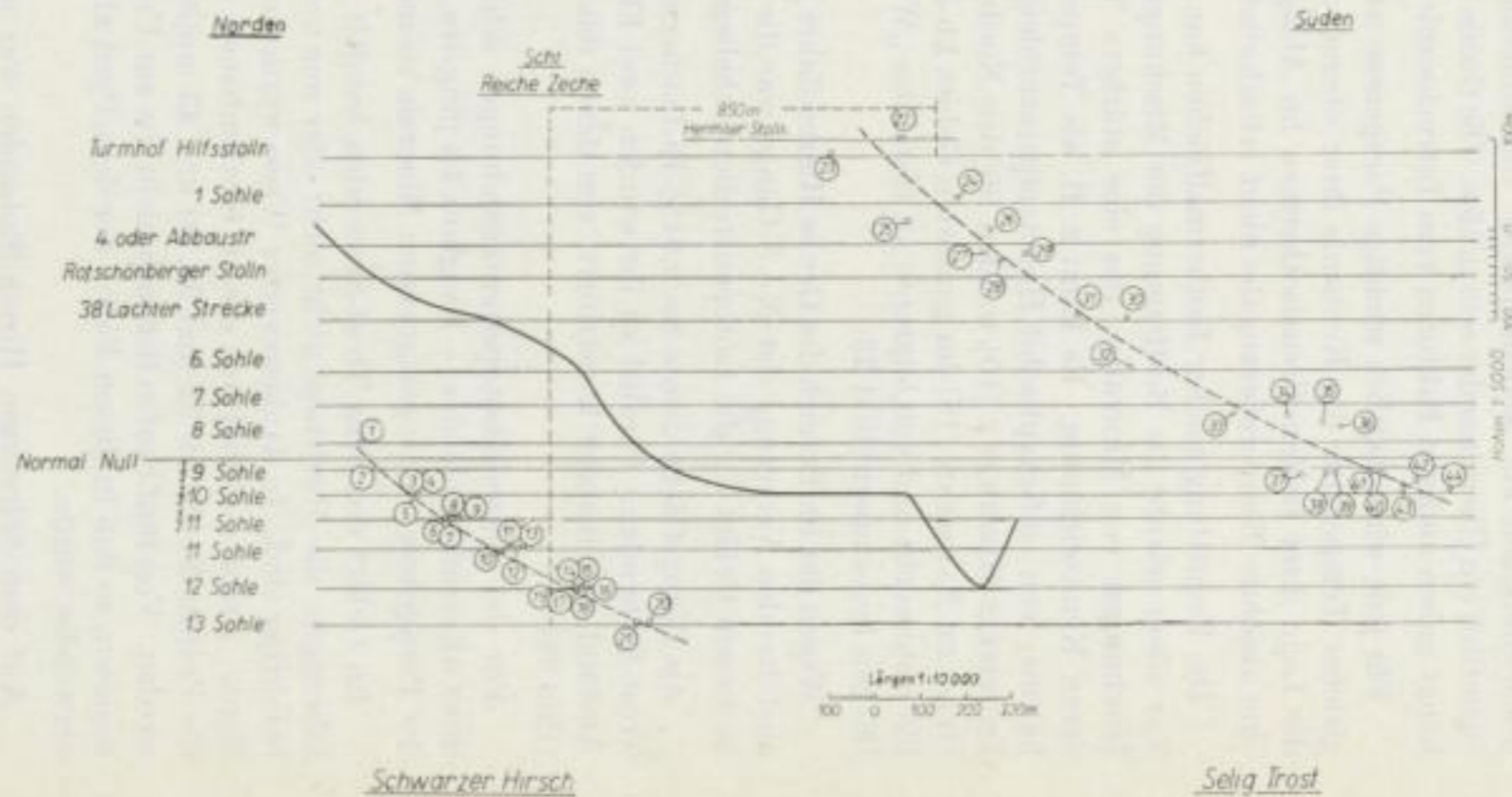


Bild 34. 0,01% Bi-Isotherme und Lage der Probepunkte

Schwarzer Hirsch

Nr.	Sohle	Genaue Ortsangabe	Mineral
1	8. Sohle	44 m nördlich vom Überhauen von der $\frac{1}{2}$ 10. zur 8. Sohle	PbS, FeS ₂
2	$\frac{1}{2}$ 9. Sohle	Am nördlichsten Wetterüberhauen von der $\frac{1}{2}$ 10. zur 8. Sohle 386 m nördlich vom Querschlag zur Reichen Zeche	PbS, FeS ₂
3	$\frac{1}{2}$ 10. Sohle	300 m nördlich vom Querschlag zur Reichen Zeche	PbS, FeS ₂
4	$\frac{1}{2}$ 10. Sohle	304 m nördlich vom Querschlag zur Reichen Zeche	FeS ₂
5	$\frac{1}{2}$ 10. Sohle	300 m nördlich vom Querschlag zur Reichen Zeche 6 m unter der $\frac{1}{2}$ 10. Sohle	PbS
6	$\frac{1}{2}$ 11. Sohle	103 m nördlich vom Überhauen von der 11. zur $\frac{1}{2}$ 10. Sohle	PbS, FeS ₂
7	$\frac{1}{2}$ 11. Sohle	101 m nördlich vom Überhauen von der 11. zur $\frac{1}{2}$ 10. Sohle	PbS, FeS ₂
8	$\frac{1}{2}$ 11. Sohle	93 m nördlich vom Überhauen von der 11. zur $\frac{1}{2}$ 10. Sohle	PbS, FeS ₂
9	$\frac{1}{2}$ 11. Sohle	89 m nördlich vom Überhauen von der 11. zur $\frac{1}{2}$ 10. Sohle	FeS ₂
10	11. Sohle	55 m nördlich vom Querschlag zur Reichen Zeche	FeS ₂
11	11. Sohle	46 m nördlich vom Querschlag zur Reichen Zeche	PbS
12	11. Sohle	33 m nördlich vom Querschlag zur Reichen Zeche	PbS, FeS ₂
13	11. Sohle	20 m nördlich vom Querschlag zur Reichen Zeche	PbS, FeS ₂
14	12. Sohle	11 m südlich vom Schwarzen Hirsch-Gesenk Grundstrecke	PbS
15	12. Sohle	9 m südlich vom Schwarzen Hirsch-Gesenk Abbaustrecke, Ost-Stoß	PbS, FeS ₂
16	12. Sohle	12 m südlich vom Schwarzen Hirsch-Gesenk Abbaustrecke, Ost-Stoß	PbS, FeS ₂
17	12. Sohle	9 m südlich vom Schwarzen Hirsch-Gesenk Abbaustrecke, West-Stoß	FeS ₂
18	12. Sohle	18 m südlich vom Schwarzen Hirsch-Gesenk Grundstrecke	PbS, FeS ₂
19	12. Sohle	16 m südlich vom Schwarzen Hirsch-Gesenk Grundstrecke	FeS ₂
20	13. Sohle	51 m nördlich des Querschlages vom Hauptstollengang	PbS, FeS ₂
21	13. Sohle	37 m nördlich des Querschlages vom Hauptstollengang	PbS, FeS ₂

Selig Trost

Nr.	Sohle	Genaue Ortsangabe	Mineral
22	Hermser-Stolln	ca. 20 m über der Stollnsohle bei der Jahrestafel 1809	FeS ₂
23	Turmhof-Hilfsstolln	nördlich der Jahrestafel 1805, südlich des Elende Seelen-Stehenden	FeS ₂
24	1. Sohle	südlich des Durchschnittsschachtes am Kreuz mit Benjamin-Spat aus altem geschlägelten Abbau, unmittelbar unter der 1. Gezeugstrecke	PbS
25	1. Sohle	Nördlich des Kreuzes mit Benjamin-Spat, Durchschnittsschacht an der Jahrestafel 1859	PbS, FeS ₂
26	4. oder Abbaustrecke	Abbau unmittelbar über der Abbaustrecke, Südteil Südliche Abscharung unter führendem Überhauen	PbS
27	4. Sohle	Im Schacht unter der Abbaustrecke, Feldstrecke nach Süden	FeS ₂
28	4. Sohle	Zwischen Abbaustrecke und Rotschönberger Stolln, südlich des Süd-Überhauens	PbS, FeS ₂
29	Rotschönberger Stolln	10 m südlich der Jahrestafel 1857	
30	38 Lachter-Strecke	105 m nördlich des Hoffnung-Spates	PbS, FeS ₂
31	38 Lachter-Strecke	220 m nördlich des Hoffnung-Spates	PbS, FeS ₂
32	6. Sohle	85 m nördlich des Hoffnung-Spates	PbS, FeS ₂
33	8. Sohle	südl. des Hoffnung-Spates Überhauen bei Jahrestafel 1887	PbS, FeS ₂
34	8. Sohle	Feldstrecke, zwischen Jahrestafel 1889/90 südl. des Hoffnung-Spates	PbS, FeAsS
35	8. Sohle	Südteil, Abbau über Jahrestafel 1892	PbS
36	8. Sohle	Südteil, nördlich des Schachtes bei Jahrestafel 1893	FeS ₂
37	1/2 10. Sohle	Blind-Überhauen, ca. 441 m südlich des Querschlages	PbS, FeS ₂
38	1/2 10. Sohle	480 m südlich des Querschlages	PbS
39	1/2 10. Sohle	380 m südlich des Hoffnung-Spates, aus dem Überhauen an der Jahrestafel 1908, 20 m über der 1/2 10. Sohle	PbS, FeS ₂ FeAsS
40	1/2 10. Sohle	470 m südlich des Hoffnung-Spates, aus dem Überhauen an der Jahrestafel 1909, 20 m über 1/2 10. Sohle	PbS, FeAsS
41	1/2 10. Sohle	Dicht an Jahrestafel 1909	PbS, FeAsS
42	1/2 10. Sohle	Abbau 952,9. Im Durchbau zur 1/2 10. Sohle	PbS, FeS ₂
43	1/2 10. Sohle	540 m südlich des Hoffnung-Spates, 2 m südlich Selig Trost-Gesenk	PbS
44	1/2 10. Sohle	735 m südlich des Hoffnung-Spates	PbS, FeS ₂

Die kb-Formation ist zwar schon geochemisch untersucht worden, da jedoch die Spurenelementgehalte gewisse Anhaltspunkte über Bildungstemperaturunterschiede geben können und auch eventuell Umlagerungen bei gleichen Isotopenverhältnissen kennzeichnen, erschien eine Betrachtung der Spurenelemente der Sulfidproben im Zusammenhang mit den Schwefelisotopenverhältnissen sinnvoll.

GEOCHEMISCHE UNTERSUCHUNG DER SULFIDE

Analysenmethodik

Die Bestimmung der Spurenelemente wurde vom Spektrollabor des Institutes für Mineralogie und Lagerstättenlehre der Bergakademie Freiberg mit einem Zeiß-Spektrographen Q 24 durchgeführt. Die Anregung der Elemente erfolgte im Gleichstromdauerbogen. Folgende Daten lagen den Messungen zugrunde:

Sulfid	Gleichstrom [A]	Elektroden Abstand [mm]	Spaltbreite [μ]	Spektrographen- blende	Stufenfilter mit Licht- durchlässigkeit	Belichtungs- zeit [s]
PbS	6	5	13	5	von 10%	40
FeS ₂	7	4	5	2	und 100%	80

Während die Gehalte an Wismut, Silber und Antimon mit einem Zeiß-Schnellphotometer ermittelt wurden, geschah die Auswertung der Spurenelementgehalte des Pyrits visuell halbquantitativ mit einem Spektrenprojektor und S.p.d.-Skala.

Diskussion der Meßergebnisse

Die Bilder 37—41 zeigen die Spurenelementverteilung in den Pyrit- und Bleiglanzproben der kiesig-blendigen Abfolge auf den Probenahmeflächen. — Thallium ließ sich nicht feststellen, bzw. es lagen die Gehalte unter der Nachweisgrenze. Vanadium war zwar in allen Proben vorhanden, in den meisten Fällen aber mit Gehalten unter 0,001% —. (Es sei darauf hingewiesen, daß bei dem in nur sehr geringer Menge auftretenden Nickel eine sehr differenzierte Abstufung in der Darstellung vorgenommen wurde und dadurch der Eindruck entstehen könnte, daß größere Unterschiede in den Nickelgehalten zwischen den einzelnen Sulfiden vorhanden sind).

In der Tab. 5 sind die angenäherten Durchschnittsgehalte der Spurenelemente für beide Profile zusammengestellt. (Auf die Unterteilung des oberen Profils wird weiter unten eingegangen).

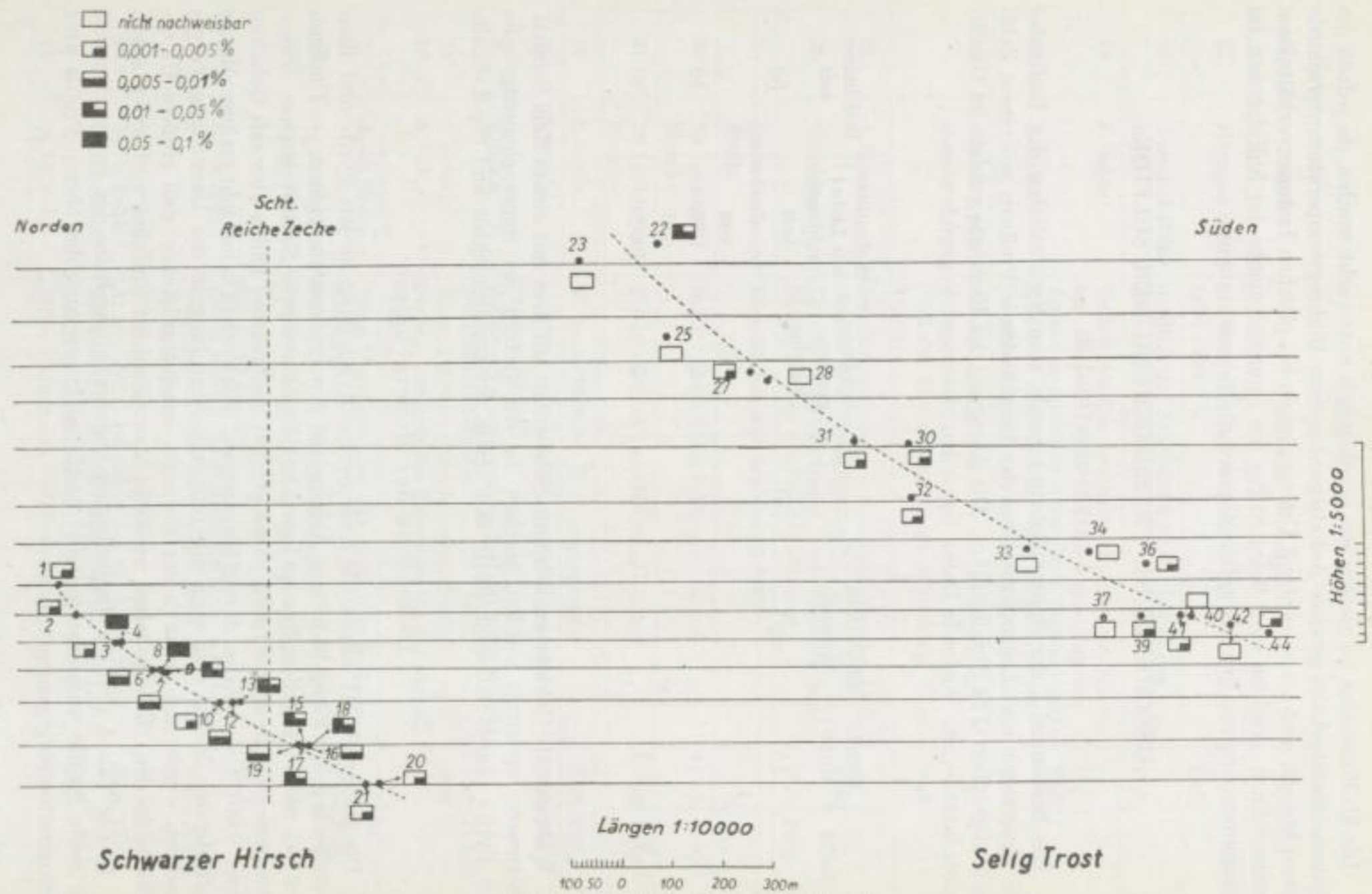
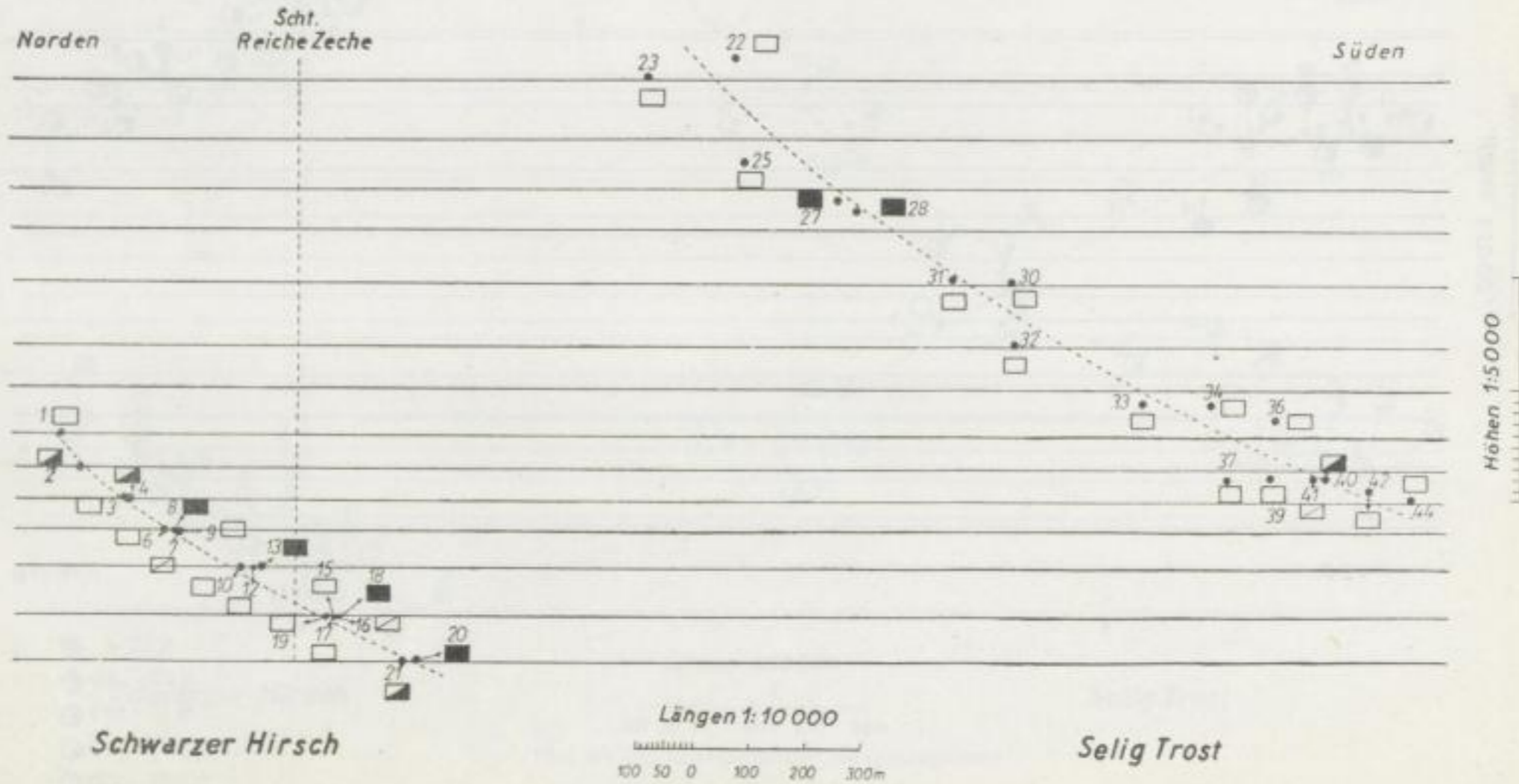


Bild 37. Kobalt-Gehalte der Pyritproben

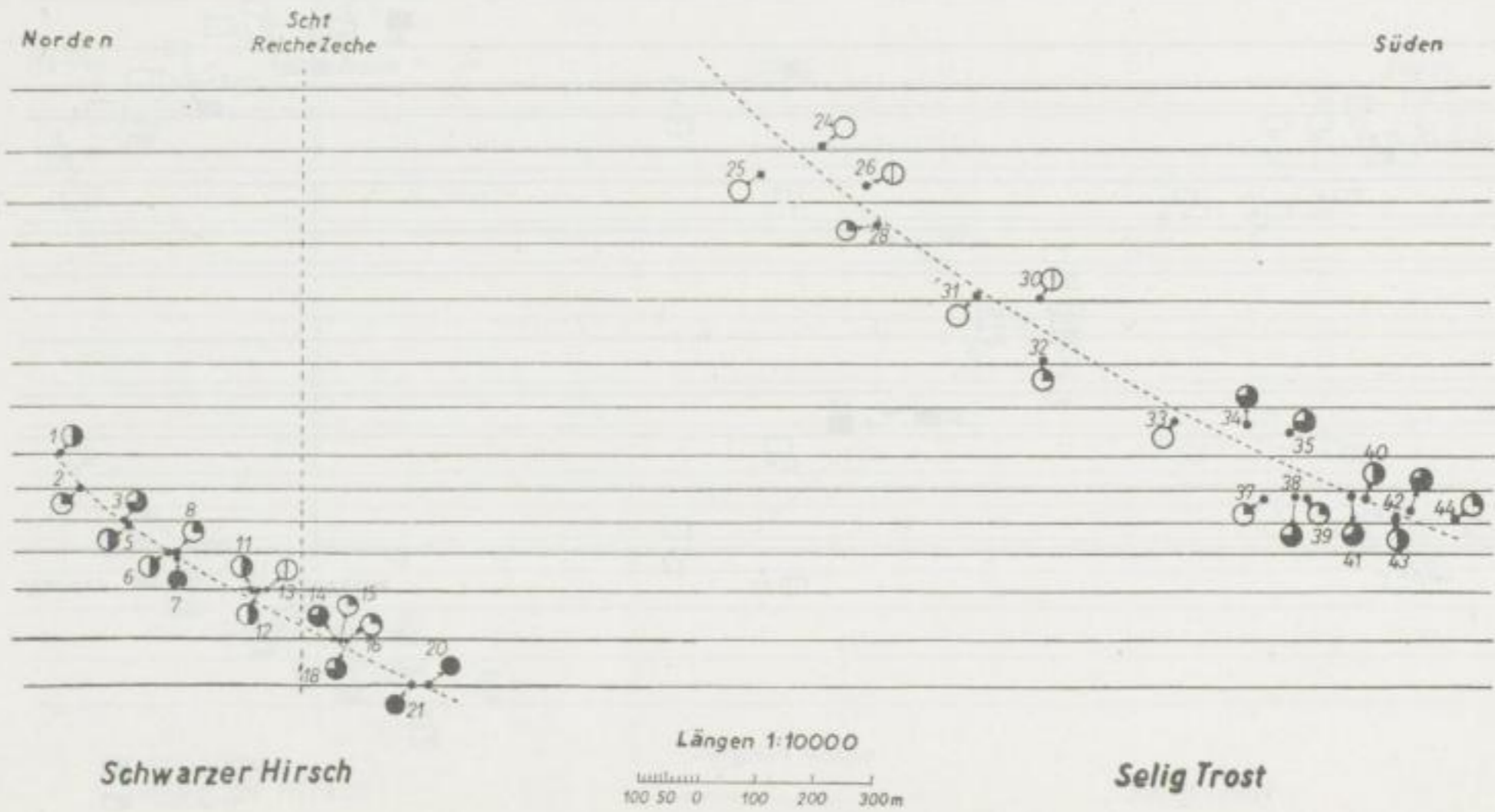
- nicht nachweisbar
- ◻ Spuren
- ◼ < 0,001 %
- 0,001 - 0,005 %



Geochemische Untersuchung der Sulfide

Bild 38. Nickel-Gehalte der Pyritproben

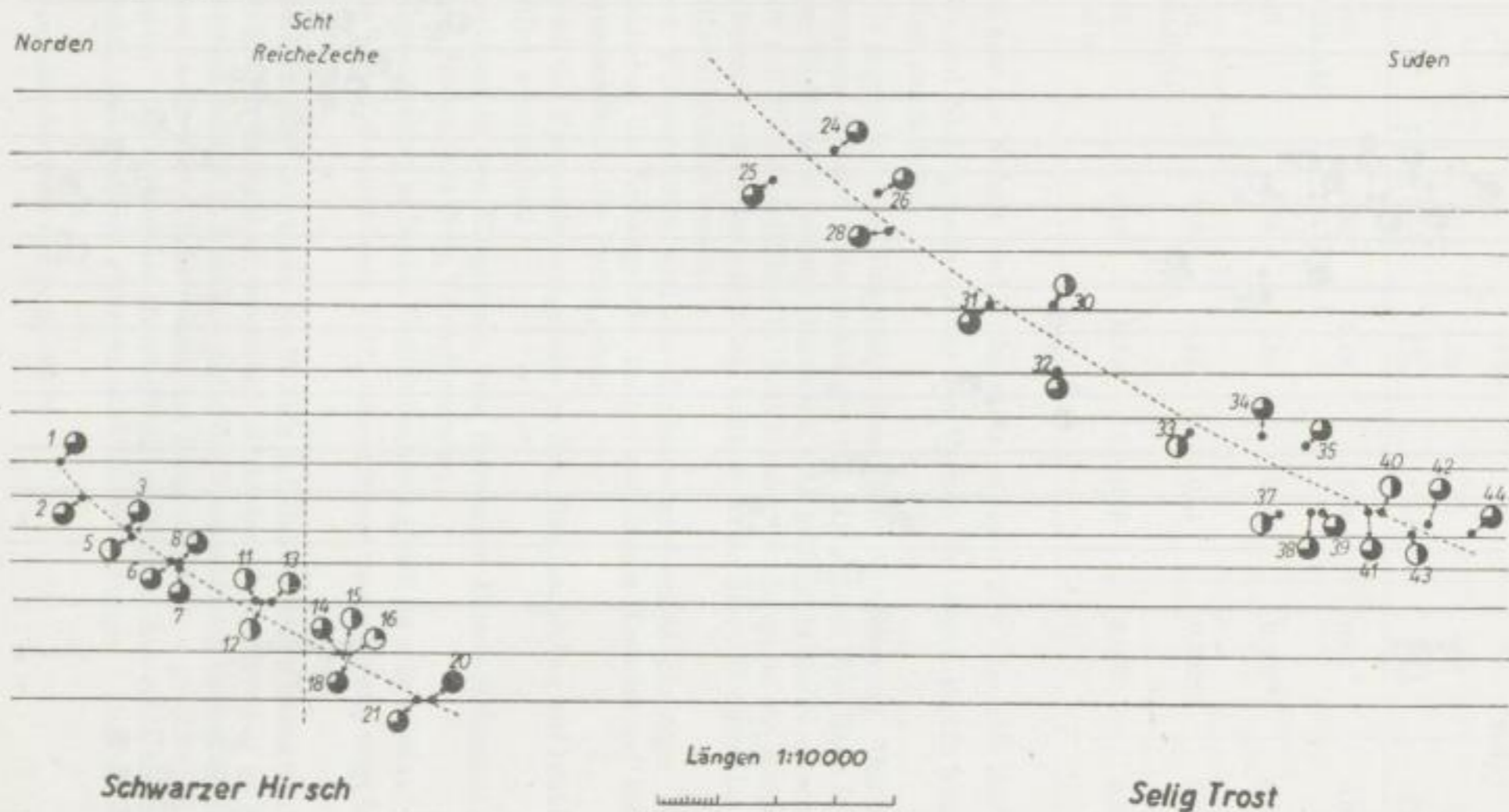
- nicht nachweisbar
- ⊙ 0,001 - 0,01%
- ◐ 0,01 - 0,05%
- ◑ 0,05 - 0,1%
- ◒ 0,1 - 0,5%
- > 0,5%



Teil III

Bild 39. Wismut-Gehalte der Bleiglanzproben

- 0,01 - 0,05 %
- ◐ 0,05 - 0,1 %
- ◑ 0,1 - 0,5 %
- > 0,5 %



Geochemische Untersuchung der Sulfide

Bild 40. Silber-Gehalte der Bleiglanzproben

- nicht nachweisbar
- ⊙ 0,001 - 0,01 %
- ◐ 0,01 - 0,05 %
- ◑ 0,05 - 0,1 %
- 0,1 - 0,5 %

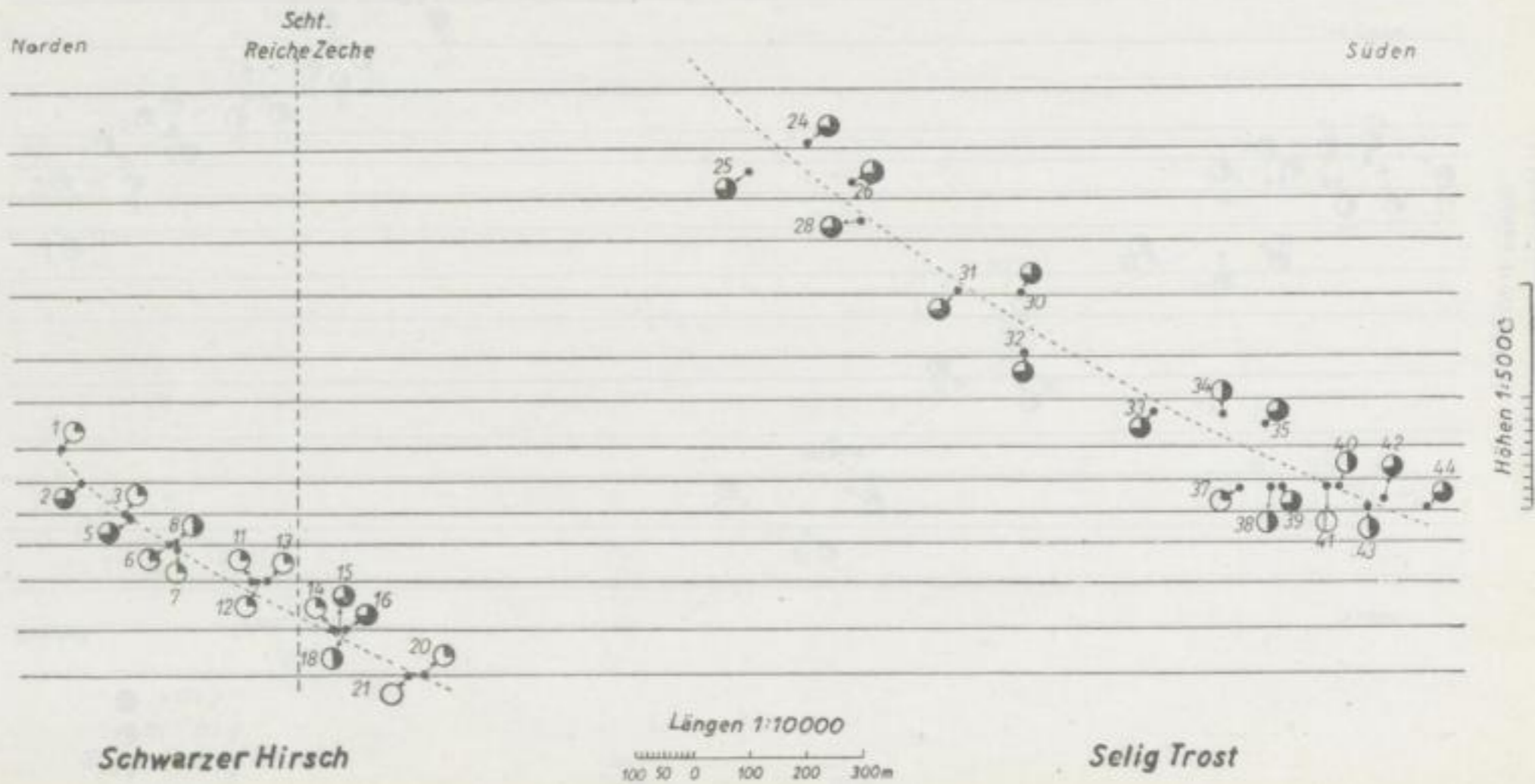


Bild 41. Antimon-Gehalte der Bleiglanzproben

Tabelle 5

	PbS			FeS ₂	
	Bi [%]	Ag [%]	Sb [%]	Co [%]	Ni [%]
Unteres Profil (Schwarzer Hirsch)	0,30	0,18	0,06	0,02	0,0005
Oberes Profil (Selig Trost)	0,10	0,15	0,21	0,002*	0,0002
Oberes Profil bis zur 7. Sohle (I)	0,01	0,17	0,31	0,002*	0,0002
Oberes Profil ab 8. Sohle (II)	0,18	0,136	0,13	0,002	0,0001

Betrachtet man die Kobalt- und Nickelwerte, so ergibt sich folgendes Bild:

1. Die Kobalt- und Nickelgehalte sind in den Pyriten des oberen Profils kleiner als in den Proben des unteren.
2. Kobalt zeigt gegenüber dem Nickel eine wesentliche Anreicherung. Das steht in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von HEGEMANN [9]. Nach ihm sind die geringen Nickelwerte bedingt durch die sehr geringe kristallchemische Verwandtschaft von Nickel und Eisen in disulfidischer Bindung; da das Kobalt dem Eisen geochemisch näher verwandt ist, kann es in größeren Mengen (bis 2,5%) ins Pyritgitter eingebaut werden.

Bei höheren Temperaturen sind die Einbaumöglichkeiten günstiger, deshalb können zumindest die Kobaltgehalte im gewissen Sinne Hinweise auf Bildungstemperaturunterschiede der Pyrite geben.

Ein Vergleich der Spurenelementgehalte in den Bleiglanzproben auf beiden Profilen läßt deutlich werden, daß

1. der Wismutanteil in den Bleiglanzen vom Schwarzen Hirsch-Stehenden größer ist als in den Proben vom Selig Trost-Stehenden;
2. die Silberkonzentration in beiden Grubenbezirken gleich zu sein scheint;
3. Antimon im Material vom oberen Profil eine stärkere Anreicherung zeigt im Vergleich zum unteren.

Beim Betrachten des Diagramms Nr. 39 fällt auf, daß auf den unteren Sohlen des Selig Trost-Stehenden Wismut in wesentlich stärkerem Maße vertreten ist als auf den höher gelegenen Sohlen, d. h. daß — unter der Voraussetzung eines vollständigen Wismuteinbaues in Form von Schapbachit ins Bleiglanzgitter — gemäß dem „Wismut-Thermometer“ der Verlauf des oberen Profils nicht ganz dem einer Isothermalfläche entspricht. Diese scheint vielmehr nach oben abzubiegen. Deshalb wurden

* ohne den herausfallenden Wert von Probe Nr. 22.



jeweils (Tab. 5) die Spurenelementgehalte von den Sulfiden der oberen Sohlen und von den Proben der tieferen Sohlen (oberes Profil I und oberes Profil II) zusammengefaßt.

Während sich durch diese Unterteilung ganz deutliche Unterschiede sowohl in den Wismut- als auch in den Antimon-Werten zwischen beiden Profiltteilen herausstellten, ist dies bei den Kobalt- und Nickelgehalten nicht der Fall. Zwei Ursachen könnten hierfür maßgebend sein:

1. Entweder ist Wismut ein empfindlicherer Indikator als Kobalt oder
2. der ursprüngliche Verlauf der Isothermalflächen hat sich bei der Abkühlung des Granitplutons geändert.

Es kann an dieser Stelle der hier aufgeworfenen Frage nicht weiter nachgegangen werden, es sei aber bemerkt, daß trotz der größeren Wahrscheinlichkeit von Ursache 1 durch Ursache 2 eine gewisse Parallelität zwischen Spurenelementverteilung und Schwefelisotopenverhältnis erklärlich erschiene (s. S. 80).

Wie aus der Tabelle 6 ersichtlich ist, existiert eine gegenläufige Tendenz von Wismut- und Antimongehalten in den Galeniten. Bekanntlich erfolgt die Bildung der kompliziert zusammengesetzten Sulfantimonide und Antimonide erst bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen. Da die Antimongehalte im Bleiglanz sicherlich auf Einschlüsse solcher Minerale zurückzuführen sind, ist obiger Gang verständlich.

Das Verhältnis von Wismut zu Silber ist im Schapbachit annähernd 1:0,516. Unter der Voraussetzung, daß das vorhandene Wismut vollständig in diesem Mineral gebunden ist, müßten beispielsweise 0,3% Wismut ca. 0,155% Silber entsprechen. Die Silbergehalte der Bleiglanzproben liegen aber im allgemeinen über den den Wismutgehalten äquivalenten Werten (s. Tab. 6). Das spricht für das Vorhandensein selbständiger Silberminerale wie Silberglanz oder Silberfahlerz im Bleiglanz. In der nachfolgenden Tabelle sind die zu den gemessenen Wismutwerten bei Schapbachitbildung entsprechenden Silbergehalte aufgeführt und die Silberdifferenzbeträge den Antimongehalten gegenübergestellt.

Tabelle 6

	Bi	Ag im Schapbachit gebunden	Ag- Restbetrag	Sb
	[%]	[%]	[%]	[%]
oberes Teilprofil I	0,01	0,005	0,165	0,31
oberes Teilprofil II	0,18	≈0,093	0,043	0,14
unteres Profil	0,30	0,155	0,015	0,06

Nach Abzug der im Schapbachit gebundenen Silbermenge tritt recht deutlich eine Parallelität zwischen Silber- und Antimongehalten zutage. Das weist auf Einschlüsse von Antimonfahlerz, vermutlich Freibergit, hin — diese sind bekanntlich im Bleiglanz enthalten —. LEUTWEIN und HERRMANN [10] stellten schon bei ihren geochemischen Untersuchungen von kb-Mineralen bei hohen Silberüberschüssen große Antimongehalte fest (in Übereinstimmung mit obigen Resultaten).

Wegen der sehr geringen Meßgenauigkeit der spektralanalytischen Methode darf den Einzelwerten kein allzu großes Gewicht beigemessen werden. Wie OELSNER [23] andeutete, können jedoch herausfallende Werte teilweise durch Wärmemantelbildung um Zufuhrkanäle hydrothermaler Lösungsmengen zu erklären sein (evtl. gilt das für die Proben Nr. 4, 8 und 22). Der fehlende Antimongehalt von Galenit 21 deutet darauf hin, daß der gesamte Silberanteil in der Probe zur Schapbachitbildung benötigt worden ist. Ähnliches gilt vermutlich für den Bleiglanz Nr. 41.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß ein deutlicher Temperaturunterschied zwischen beiden Profilen bestanden hat, wie aus den Spurenelementgehalten in den Sulfiden hervorgeht, wenn auch unter Bezugnahme auf die Wismutwerte das obere Profil nicht ganz dem Verlauf einer Isothermalfläche entspricht. Nach einer Unterteilung der oberen Probenahmefläche zeigt sich eine Gegenläufigkeit in den Wismutgehalten einerseits und nicht an Schapbachit gebundenem Silber und Antimon andererseits, die für Freibergiteinschlüsse im Bleiglanz spricht.

MASSENSPEKTROMETRISCHE ISOTOPENANALYSE

Methodik

Das massenspektrometrische Meßverfahren wurde im Teil II bereits eingehend geschildert. Es erwies sich als günstig, von jeder Probe 5 Kompensationsmessungen (nach dem Einzelauffängerverfahren) vorzunehmen und den Mittelwert mit einem Sub-Standard zu korrigieren, der jeweils aus dem entsprechenden Lagerstättengebiet stammt, und der dann, um vergleichbare Werte zu den $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ -Werten anderer Veröffentlichungen zu erhalten, an den Weltstandard angeschlossen wurde. Zunächst wurden von der unteren Probenahmefläche Pyrit Nr. 1 und Bleiglanz Nr. 15 und von der oberen Probenahmefläche die Proben Nr. 31 und 32 als Substandards gewählt. Da sich ihre Verhältniswerte jedoch nur wenig voneinander unterschieden, wurden später für beide Profile die an einen Troilit ($^{32}\text{S}/^{34}\text{S} = 22,21$) aus Mexiko angeschlossenen Bezugsstandards Pyrit Nr. 32 (22,22) und Bleiglanz Nr. 31 (22,21) verwendet. — Für die Anschlußmessung war die Abröstung der Sulfide bei 1250 °C (zur Vermeidung von Fraktionierung infolge Bleisulfatbildung) in der großen Verbrennungsapparatur vorgenommen worden. — Die $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ -Werte der Sulfide waren dann bei genauem Einhalten der Vorschriften bei der SO-Herstellung auf 0,3‰ reproduzierbar.

Diskussion der Meßergebnisse

Einen Überblick über die Resultate der Schwefelisotopenhäufigkeitsbestimmung vermittelt Bild 42. Hier sind die Probenahmepunkte längs der Profile und die zu den entsprechenden Proben gehörigen $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ -Werte eingetragen. Bemerkenswerter Weise zeigte sich, daß

1. sowohl auf dem unteren als auf dem oberen Profil die $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ -Werte nur geringe Streuungen (22,20—22,22) aufweisen,

Norden

Süden

Scht.
Reiche Zeche

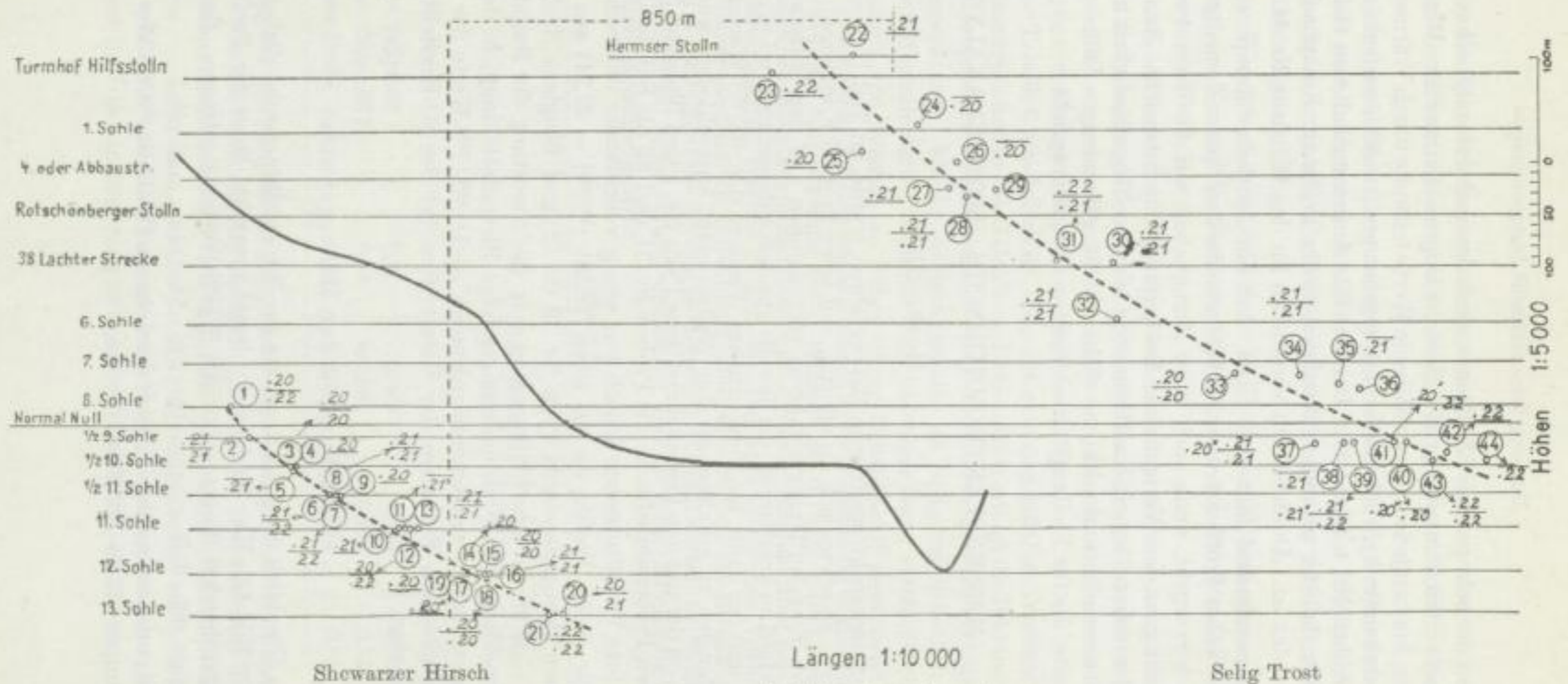


Bild 42. Schwefelisotopenverhältnis von Pyrit = 22,n bzw. Arsenkies 22,n* und Bleiglanz 22,n; 22 ≥ n ≥ 20

2. auch beim Vergleich der Isotopenverhältnisse der Sulfide beider Probenahme-
flächen nur ganz geringfügige Differenzen vorhanden sind,
3. die in einem längeren Zeitabstand (10^5 — 10^6 Jahre) voneinander abgeschiedenen
Minerale Pyrit und Bleiglanz in ihren Isotopenwerten nahezu konstant sind.

Man kann somit im ganzen Lagerstättenbezirk für die Minerale der kiesig-blendigen
Formation mit einem Durchschnittshäufigkeitswert von 22,21 rechnen. — Für den
Bezugsstandard, einen Troilit aus Mexiko (nähere Angaben darüber unbekannt),
war ein Verhältnis von 22,21 angenommen worden. —

Damit ist die eingangs angeführte Vermutung einer möglichen dispersen Ver-
teilung der Schwefelisotope für magmatisch-hydrothermale Lagerstätten, bei denen
ein ionarer Transport stattgefunden hat und deren Abscheidung längere Zeit in An-
spruch nahm, widerlegt.

An Hand der Ergebnisse läßt sich ferner die Feststellung treffen, daß zur „Isoto-
pen-Charakterisierung“ solcher Lagerstätten nur eine geringe Anzahl von Proben
benötigt wird.

Ähnlich wie bei den Spurenelementgehalten ist es auch hier auf Grund der durch
die Meßgenauigkeit gesetzten Grenzen der Aussagemöglichkeit nicht diskutabel, auf
die geringfügigen Unterschiede zwischen den Werten der Einzelproben (0 — $1^0/_{00}$)
Bezug zu nehmen. Ein Vergleich von $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ -Mittelwerten der Einzelprofile hingegen
zeigt eine gewisse Unterschiedlichkeit in der Schwefelisotopenverteilung. — Es sei
aber darauf hingewiesen, daß diese Differenzen nicht quantitativ sondern nur quali-
tativ gewertet werden dürfen, da für exakte Angaben in dieser Größenordnung
unsere Analysengenauigkeit nicht ausreicht. —

Zur Mittelwertbildung wurden die noch nicht auf die zweite Dezimale auf- bzw.
abgerundeten Werte verwendet.

Die Unterteilung des oberen Profils erfolgte gemäß den Wismutwerten (Profil I
bis 7. Sohle, Profil II ab 8. Sohle).

Tabelle 7

	$^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$	
	Pyrit	Bleiglanz
Profil I + II	22,207	22,211
unteres Profil	22,204	22,211
oberes Profil I	22,209	22,205
oberes Profil II	22,209	22,213

Nach den Angaben der Tabelle 7 hat es den Anschein, daß

1. der Bleiglanz im allgemeinen gegenüber dem Pyrit ein etwas höheres Schwefel-
isotopenverhältnis besitzt,
2. der Pyrit im unteren Profil und im oberen Profil II eine deutliche Anreicherung
mit ^{34}S gegenüber den entsprechenden Bleiglanzwerten aufweist,
3. hingegen das Verhältnis zwischen Pyrit und Bleiglanz im oberen Profil I gerade
entgegengesetzt dem vom unteren und oberen Profil II ist,

4. die Pyritwerte der unteren Probenahme­fläche niedriger sind als die der oberen,
5. eine Unterteilung des oberen Profils auf Grund der Isotopenverhältnisse der Pyrite nicht gerechtfertigt zu sein scheint (s. S. 71 Co-Gehalte),
6. diese Teilung für die Bleiglanz­werte gefordert werden muß (s. Bi-Gehalte),
7. der Bleiglanz­schwefel des oberen Profils I gegenüber dem des unteren Profils und oberen Profils II am schwereren Isotop angereichert ist bzw. am leichteren verarmt,
8. das $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ -Verhältnis des Bleiglanzes im unteren Profil kleiner ist als im oberen Profil II.

Im Laufe der letzten Jahre haben verschiedene Forschergruppen begonnen, systematischere Untersuchungen in verschiedenen Lagerstätten und Lagerstättenbezirken vorzunehmen.

So stellten VINOGRADOV u. a. [32] in der Hauptgruppe der Kieslagerstätten des Urals unabhängig von deren geographischer Lage und genetischer Stellung eine stark ausgeprägte Einheitlichkeit der Bleiisotope fest, die für eine weitgehende regionale und geochemische Gleichartigkeit der Quellen der Kiesvererzung spricht.

Die schwedischen Wissenschaftler GAVELIN, PARWEL und RYHAGE [7], deren Untersuchungen beispielsweise im Bolidener Gebiet relativ konstante Werte ergeben hatten, stellten innerhalb bestimmter Lagerstätten beträchtliche Unterschiede in den Schwefelisotopenverhältnissen fest, ohne dabei gewisse Gesetzmäßigkeiten in der Schwefelisotopenverteilung erkennen zu können. Sie zogen aus ihren Messungen u. a. die Schlußfolgerung: „In an ore district characterized by a zonal arrangement of metals around certain emanative centers no simple correlation exists between spatial zonal arrangement of minerals and their sulphur isotope compositions. Therefore, if considerable variations of $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ -ratios do exist within an ore body or in an ore district no general trend of variation can be stated from high-temperature to low temperature formations.“

SAKAI [25] vermutete eine kontinuierliche Veränderung des Isotopengehaltes des magmatischen Quellenmaterials während des aufeinanderfolgenden Sulfidabsatzes, konnte aber keine systematische Änderung mit Tiefe und Erzgang bei den Sulfiden der Yoichi-Mine feststellen. Ihm scheint im Pyrit das schwerere Isotop gegenüber der Zinkblende angereichert zu sein, wo beide Minerale nebeneinander vorkommen, doch bezeichnet er den Effekt noch als zu gering und hält erst noch genauere Untersuchungen mit ausgewählten Proben für erforderlich.

Es soll an dieser Stelle nicht weiter auf die umfangreiche Literatur über die Verbreitung der Schwefelisotope in der Natur eingegangen werden. Bei AULT [1] findet sich ein umfassender historischer Überblick darüber. Es seien lediglich noch die von AUSTIN und SLAWSON [2] durchgeführten detaillierten Bleiisotopenstudien an verschiedenen Proben der Blanchard-Property-Mine in New Mexico erwähnt. Die Forscher konnten an Einkristallen Unterschiede zwischen den inneren und äußeren Teilen nachweisen, und sie glauben in den lokalen relativen Isotopenvariationen Hinweise auf relative Unterschiede im Erzabsatz zu sehen.

Da unsere Messungen an Mineralen durchgeführt wurden, die eindeutig aus ionaren Lösungen abgeschieden sind und somit starke Streuungen in den Isotopenverhält-

nissen von vornherein ausgeschaltet waren (s. S. 65), zum anderen auch die Mittelwerte miteinander verglichen wurden, dürften die in unserem Institut erhaltenen Unterschiede in den $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ -Werten doch reell sein. Sie würden durch das Soret-Phänomen eine Erklärung finden, d. h. durch die Wirksamkeit von Thermodiffusionsvorgängen in den hydrothermalen Restlösungen. Selbstverständlich geht eine Isotopentrennung bei Temperaturgefällen — Anreicherung der schwereren Komponente an den kälteren Teilen — vor allem in Flüssigkeiten recht langsam vonstatten. Weil aber die Füllung einer Gangspalte auch sehr lange Zeiträume beansprucht und die auftretende Isotopenfraktionierung, wie aus den Messungen hervorgeht, nur gering ist, steht das nicht in Widerspruch zueinander.

Ganz schematisch betrachtet könnte sich die Isotopenverschiebung etwa folgendermaßen herausgebildet haben: Nach Öffnung einer Gangspalte scheidet sich aus den in diese eindringenden Lösungen als eines der ersten Erzminerale der Pyrit ab. Anfänglich besteht noch ein starkes Temperaturgefälle zwischen dem kälteren Nebengestein und der Hydrotherme. Die Lösung kühlt sich an den Gesteinswandungen verhältnismäßig rasch ab, wodurch sich in dem auskristallisierenden Pyrit das schwerere Isotop etwas anreichern kann.

Bei weiterem Aufreißen der Spalte verringert sich die Temperatur der nachdringenden Lösung während des Aufstieges in stärkerem Maße als die Temperaturabnahme im Gestein gemäß der geothermischen Tiefenstufe erfolgt. Dadurch wird der Temperaturunterschied zwischen Nebengestein und Hydrotherme geringer, so daß die Thermodiffusion im Vergleich zu dem tieferen Spaltengebiet weniger wirksam wird und der $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ -Wert des Pyrits also größer ist.

Wenn es zum Absatz des Bleisulfides kommt, ist die Kluftbildung bereits erfolgt. Es hat sich schon ein Wärmemantel um den Zufuhrkanal gebildet [23] und damit der horizontale Temperaturgradient verringert. Dadurch erklärt sich das im Vergleich zum Pyrit größere Isotopenverhältnis des Bleiglanzes auf den unteren Sohlen.

Für den Unterschied in den Bleiglanzwerten zwischen den in tieferen und höheren Gangteilen gebildeten Absätzen könnte nunmehr der vertikale Temperaturgradient in der den Gang vollständig ausfüllenden Lösung verantwortlich gemacht werden. Im tieferen Niveau der Spalte sind somit entsprechend der dort herrschenden höheren Lösungstemperatur die $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ -Werte des Bleiglanzes größer als in höheren Lagen (Profil I bis zur 7. Sohle).

VERGLEICHENDE BETRACHTUNG VON $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ -WERTEN UND SPURENELEMENTGEHALTEN

Die geringfügige festgestellte Differenzierung in den Isotopenhäufigkeitswerten zwischen dem oberen (I + II) und dem unteren Profil sowie die sich ergebende unterschiedliche Spurenelementverteilung ließen eine Überprüfung einer eventuellen Abhängigkeit von Spurenelementgehalten und $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ -Werten ratsam erscheinen. Die Tab. 8 und 9 zeigen eine Gegenüberstellung von Spurenelementanteilen und $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ -Werten der verschiedenen kb-Sulfidproben — geordnet nach steigendem Isoto-

Tabelle 8. Pyrit kb-Formation Freiberg

$\frac{^{32}\text{S}}{^{34}\text{S}}$	Co [%]	Ni [%]	Nr.
22,20	<0,003	—	1
20	<0,003	—	3
20	0,1	<0,001	4
20	0,02	—	9
20	0,01	—	12
20	0,03	—	15
20	0,02	—	17
20	0,02	0,001	18
20	0,01	—	19
20	<0,003	0,002	20
20	<0,003	<0,001	25
20	—	—	33
20	—	<0,001	40
20	0,005	Sp.	41
22,21	0,005	<0,001	2
21	0,01	—	6
21	0,006	Sp.	7
21	0,08	0,001	8
21	<0,001	—	10
21	0,02	0,002	13
21	0,01	Sp.	16
21	(0,05)	—	22
21	0,005	0,001	27
21	0,001	—	28
21	<0,003	—	30
21	<0,003	—	32
21	—	—	34
21	—	—	37
21	<0,003	—	39
22,22	<0,003	<0,001	21
22	—	—	23
22	<0,003	—	31
22	—	—	42
22	0,004	—	43

penverhältnis. In der Einzelprobe ergibt sich kein unmittelbarer Zusammenhang zwischen beiden. Ein anderes Bild entsteht jedoch, wenn man die aus einer größeren Anzahl von Proben resultierenden Werte miteinander vergleicht (Tab. 10).

Danach entspricht ganz eindeutig

ein höheres Schwefel- isotopenverhältnis	}	einem hohen Bi-Gehalt im Bleiglanz
		einem niedrigen Co-Gehalt im Pyrit
ein niedriger $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ -Wert	}	einem niedrigen Bi-Gehalt im Bleiglanz
		einem höheren Co-Gehalt im Pyrit

Tabelle 9. Bleiglanz kb-Formation Freiberg

$\frac{^{32}\text{S}}{^{34}\text{S}}$	Bi [%]	Ag [%]	Sb [%]	Nr.
22,20	0,50	0,1	0,04	3
20	0,35	0,15	0,025	14
20	0,015	0,09	0,15	15
20	0,25	0,1	0,06	18
20	—	0,2	0,5	24
20	<0,003	0,15	0,45	26
20	—	0,07	0,17	33
20	0,07	0,08	0,06	40
22,21	0,04	0,1	0,1	2
21	0,08	0,06	0,1	5
21	0,05	0,15	0,09	8
21	0,06	0,08	0,04	11
21	0,005	0,05	0,03	13
21	0,04	0,04	0,1	16
21	>1,00	>1,00	0,01	20
21	—	0,4	0,5	25
21	0,05	0,2	0,2	28
21	<0,003	0,07	0,3	30
21	—	0,2	0,1	31
21	0,04	0,1	0,25	32
21	0,2	0,1	0,05	34
21	0,5	0,15	0,12	35
21	0,02	0,05	0,04	37
21	0,5	0,25	0,06	38
21	0,15	0,20	0,35	42
22,22	0,10	0,15	0,02	1
22	0,08	0,1	0,05	6
22	1,00	0,2	0,03	7
22	0,10	0,05	0,04	12
22	>1,00	0,3	—	21
22	0,045	0,15	0,30	39
22	0,20	0,15	0,005	41
22	0,09	0,08	0,07	43
22	0,04	0,15	0,20	44

Man kommt also zu der Feststellung, daß bei dem untersuchten Material der kb-Formation eine Beziehung zwischen Spurenelementgehalten und Isotopenhäufigkeit besteht.

In diesem Zusammenhang sei noch einmal auf die schon auf Seite 72 erwähnte Parallelität auf den Profilen von Wismut und $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ -Werten einerseits und Kobalt und $\text{S}^{32}/^{34}\text{S}$ -Werten andererseits hingewiesen (Tab. 11).

Es ist auffällig, daß sich vom oberen Profil I zum oberen Profil II der Wismutgehalt und auch das Schwefelisotopenverhältnis gleichsinnig ändern, während beim

Tabelle 10

$\frac{^{32}\text{S}}{^{34}\text{S}}$	Bleiglanz		Pyrit	
	Bi [%]	Sb [%]	Co [%]	Ni [%]
22,20	0,148	0,182	0,016	(0,0004)
22,21	0,161	0,143	0,013	(0,0003)
22,22	0,300	0,080	0,002	—

Tabelle 11

	Bleiglanz		Pyrit	
	$\frac{^{32}\text{S}}{^{34}\text{S}}$	Bi [%]	$\frac{^{32}\text{S}}{^{34}\text{S}}$	Co [%]
unteres Profil	22,211	0,30	22,204	0,02
oberes Profil I	22,205	0,01	22,209	0,002
oberes Profil II	22,213	0,18	22,209	0,002

Pyrit sowohl in den Kobalt- als auch in den Schwefelisotopenwerten überhaupt kein Unterschied zwischen Profil I und II vorhanden ist.

Man könnte daraus schließen, daß wegen der offenbar existierenden Abhängigkeit von $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ -Werten und Spurenelementanteilen in den Sulfiden die Fraktionierungstendenz in der Tabelle 11 reell sein dürfte. — Es spricht auch das aufgezeigte Verhalten von Bi — $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ und Co — $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ für die Annahme, daß der Isothermalfächenverlauf z. Z. des Pyritabsatzes ein anderer gewesen sein kann als z. Z. der Bleiglanz-ausscheidung. —

Wegen der guten Übereinstimmung in den $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ -Verhältnissen von allen Sulfidproben der kiesig-blendigen Bleierzformation im Gebiet der Grube Himmelfahrt wurde auch im Süden des Freiburger Vererzungsbezirkes — im Brander Revier — eine kb-Magnetkiesprobe (für deren Überlassung ich Herrn Prof. Dr. OELSNER danke) untersucht. Es ergab sich ein Schwefelisotopenverhältnis von 22,20, das also ganz dem im Bereich der Grube Himmelfahrt erhaltenen Werte entspricht.

Damit ist durch die vorliegenden Untersuchungen der Beweis erbracht, daß in einem Vererzungsbezirk, wo ein ionarer Transport stattgefunden hat und sich die Abscheidung der Minerale über einen längeren Zeitraum erstreckte, die Verteilung der Schwefelisotope nahezu gleich ist.

Nachdem nun die Verhältnisse im Freiburger Bezirk hinreichend definiert erschienen, konnte an eine Ausdehnung der Untersuchungen auf andere Bezirke gedacht werden.

DIE kb-FORMATION IM MARIENBERGER GEBIET

Wie früher schon erwähnt (s. S. 58) treten in allen mit den Graniten in Verbindung stehenden hydrothermalen Lagerstätten des Erzgebirges die gleichen charakteristischen Mineralparagenesen auf, wenn auch die relative Verteilung der Metallinhalte unterschiedlich ist.

Im Gegensatz zu den von den älteren Graniten herleitbaren Lagerstätten haben im Marienberger Gebiet die jüngeren Abfolgen die größte Verbreitung. Die hochthermale kiesig-blendige Formation besitzt nur einen geringen Anteil an Bleiglanz und Zinkblende; Kupferkies ist zwar häufiger, aber im großen gesehen waren in diesem Vorkommen die kiesig-blendigen Absätze nie bauwürdig. Die Paragenesenfolge beginnt mit Arsenkies. Es folgen dann hydrothermaler Zinnstein, eisenreiche Zinkblende, Kupferkies und in geringen Mengen Bleiglanz.

DISKUSSION DER ISOTOPENVERHÄLTNISSE VON kb-SULFIDEN
AUS MARIENBERG

Bei der Untersuchung von Sulfidproben aus dem Mittel- und Westerzgebirge mußte auf Sammlungsmaterial des Institutes für Mineralogie und Lagerstättenlehre zurückgegriffen werden.

Nr.	Ortsangabe	Mineral
85	Alte Drei-Brüder-Fundgrube	Zinkblende
86	Abraham-Morgengang Marienberg	Arsenkies
87		Zinkblende
88	Lauta bei Marienberg	Pyrit
89		Zinkblende
90	Am Steinbüschel, Wilhelm-Fundgrube	Zinkblende
91	Annaberg	Zinkblende

In Tab. 12 sind die Ergebnisse der massenspektrometrischen Analyse von kb-Material des Marienberger Bezirkes zusammengefaßt.

Tabelle 12

Mineral	Nr.	$\frac{^{32}\text{S}}{^{34}\text{S}}$	Mineral	Nr.	$\frac{^{32}\text{S}}{^{34}\text{S}}$
Zinkblende	85	22,23			
Zinkblende	87	22,22	Arsenkies	86	22,23
Zinkblende	89	22,23	Pyrit	88	22,22
Zinkblende	90	22,23			
Zinkblende	91	22,23			

Hier zeigte sich ebenso wie in Freiberg eine beachtliche Einheitlichkeit der Werte, was nach den aus den vorhergehenden Untersuchungen gewonnenen Erkenntnissen auch nicht anders zu erwarten war.

Interessant hingegen ist die gute Übereinstimmung von den $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ -Verhältnissen der Sulfide aus der kb-Formation von Freiberg und Marienberg — der Mittelwert des Marienberger Materials liegt bei $\approx 22,23$, der der Freiburger Proben bei $22,21$ —, die für eine einheitliche Quelle der die kiesig-blendigen Absätze bringenden Hydrothermen spricht.

Da diese Hydrothermallösungen auf die das jeweilige Gebiet unterteufenden Granite zurückgeführt werden können (OELSNER 1952), weisen auch die Resultate der Isotopenhäufigkeitsbestimmungen, d. h. die \approx Identität in der Isotopenverteilung zwischen mittel- und osterzgebirgischer Lagerstätte, auf den Zusammenhang zwischen den einzelnen Granitplutonen hin.

Gemäß der als gesichert anzusehenden Vorstellung über die erzgebirgischen Granite (s. S. 58) stellen die verschiedenen Granitplutone gewissermaßen nur Aufwölbungen des das ganze Erzgebirge unterteufenden Granitmassivs dar. Nun ist es sehr wahrscheinlich, daß sich eine in dem zunächst noch in größerer Teufe befindlichen Stammagma einsetzende Differentiation, als deren maßgebliche Ursache OELSNER (1958) Thermodiffusionsvorgänge vermutete, nicht nur auf den Metallinhalt erstreckte, sondern auch auf die Schwefelisotope in dem Sinne, daß sich in den Randzonen der palingenen Schmelze das schwerere Isotop anreicherte, während das leichtere das Bestreben hatte, mehr in die inneren heißeren Gebiete zu wandern.

Wenn Thermodiffusion im Stammagma wirksam gewesen wäre, dann müßten die älteren Granitintrusionen, die vorwiegend aus „Randzonenmaterial“ bestehen, gegenüber den jüngeren höhere Gehalte an ^{34}S aufweisen und somit auch die an diese älteren Granite geknüpften Lagerstätten Sulfide, die ein kleineres $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ -Verhältnis besitzen als die Sulfide der auf die jüngeren Granite zu beziehenden Erzvorkommen.

Tatsächlich läßt sich in den Proben von Freiberg ein etwas größerer Anteil von ^{34}S feststellen als in den Marienberger Sulfiden. Das könnte aber auch nur zufällig durch örtliche Gegebenheiten bedingt sein und muß noch nicht ein Beweis für die Thermodiffusionshypothese sein.

Da die Granite von Freiberg und Marienberg einer gemeinsamen Granitreihe zugeordnet werden, die die vermutlich vom Westfal bis Stefan intrudierten Plutone umfaßt (OELSNER 1952), dürfte wegen des verhältnismäßig kurzen Zeitintervalls zwischen der Intrusion beider eine durch Thermodiffusion bedingte Veränderung in der Schwefelisotopenzusammensetzung der Schmelze nur gering sein.

Deshalb erschien ein Vergleich der Freiburger $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ -Werte mit den Verhältnissen von Sulfidproben aus der hydrothermalen Abfolge eines Granites der ersten Granitreihe angebracht. (Tabelle 13a)

Man sieht, daß das Häufigkeitsverhältnis der Schwefelisotope vom Probematerial aus der edlen Quarzformation der ca. 10 km nördlich von Freiberg entfernten Grube bei Kleinvoigtsberg deutlich zugunsten des schwereren Isotops verschoben ist. Das könnte zu dem Schluß führen, daß

1. tatsächlich eine Fraktionierung der Schwefelisotope im Stammagma eingetreten ist,
2. diese Fraktionierung durch Thermodiffusionsvorgänge bewirkt wurde, da die Absätze der älteren Granite gegenüber den jüngeren eine Anreicherung an schwererem Schwefel aufweisen und bei größerem Zeitraum zwischen der Intrusion der Granite auch der Isotopieffekt größer zu sein scheint.

SPURENELEMENTGEHALTE DER MARIENBERGER PROBEN

Wegen der Regelmäßigkeit in der Isotopenverteilung von Pyrit- und Bleiglanzproben im Freiburger Revier und wegen der bei der Bleiglanzabröstung möglichen Bleisulfatbildung waren im Marienberger Gebiet hauptsächlich Zinkblenden untersucht worden.

Dadurch fehlt aber gewissermaßen in der Gegenüberstellung von Spurenelementgehalten und Häufigkeitswerten der Marienberger Sulfide eine Vergleichsbasis (Tab. 13b).

Tabelle 13 a

	$\frac{^{32}\text{S}}{^{34}\text{S}}$
Edle Quarzformation (Alte Hoffnung Gottes bei Kleinvoigtsberg)	22,16
Kiesig-blendige Bleierzformation Freiberg	22,21
Kiesig-blendige Bleierzformation Marienberg	22,23

kb-Formation Marienberg — Tabelle 13 b

Zinkblende

Nr.	Mn [%]	Cd [%]	Cu [%]	Sn [%]	$\frac{^{32}\text{S}}{^{34}\text{S}}$
85	0,3	0,6	0,3	0,01	22,23
87	0,1	0,5	0,3	0,3	22,22
89	0,2	0,3	0,3	0,005	22,23
90	0,3	0,5	0,3	0,05	22,23
91	0,6	0,5	0,3	0,01	22,23

Pyrit und Arsenkies*

Nr.	Co [%]	Ni [%]	V [%]	Tl [%]	$\frac{^{32}\text{S}}{^{34}\text{S}}$
86*	—	—	—	—	22,23
88	0,01	0,01	—	—	22,22

Es seien aber (Tab. 14) die in früheren Arbeiten bestimmten Werte für die Spurenelementanteile in kb-Zinkblenden aus Freiberg und Brand (zit. nach BAUMANN [3]) den Durchschnittsgehalten der fünf Marienberger Proben gegenübergestellt.

Tabelle 14

ZnS aus der kb-Formation	Cu [%]	Mn [%]	Cd [%]	Sn [%]	In [%]
Freiberg	1,6	0,43	0,6	0,39	0,10
Brand	0,9	0,23	0,77	1,2	0,07
Marienberger	>0,3	0,3	0,48	0,075 (0,02)*	0,06 (0,02)*

*Unter Ausschluß eines herausfallenden Wertes

Die Spurenelementanteile von Kupfer, Kadmium, Zinn und Indium liegen in den Zinkblenden des Marienberger Gebietes allgemein etwas niedriger als in Freiberg und Brand, vor allem wird das augenscheinlich bei Kupfer und Zinn. An und für sich sind zwar kleine Kupfer- und Indiumwerte ein Zeichen für eine niedrige Bildungstemperatur des Zinksulfides — in die Hochtemperaturform der Zinkblende werden leicht Mangan, Kupfer und Indium eingebaut, in die Tieftemperaturform vor allem Kadmium — andererseits richtet sich aber der Einbau von Spurenelementgehalten nach dem Angebot und natürlich auch nach der Herkunft der erzbringenden Lösungen —, diese kann jedoch in obigem Fall als gleich angenommen werden —, so daß eigentlich ein Temperaturvergleich nur innerhalb eines Gebietes möglich ist.

SCHWEFELISOTOPENUNTERSUCHUNG AN EINIGEN UMKRISTALLISIERTEN MINERALEN DER EDLEN BRAUNSPATFORMATION IN FREIBERG

Die edle Braunspatformation, eine karbonatische Mineralisationsphase, ist häufig auf denselben Gängen vertreten wie die kb-Absätze. Nach den Untersuchungen von BAUMANN [3] traten die jüngeren Lösungen mit dem älteren Mineralbestand in Wechselwirkung, so daß kb-Mineralen z. T. stark korodiert wurden und in größerem Umfange umgewandelte und umgelagerte Minerale zu finden sind.

Da die Frage, ob durch Umkristallisation von Mineralen eine Isotopenfraktionierung eintritt, ganz interessant erschien, wurden als Ergänzung zu den bisherigen Arbeiten zwei Bleiglanze aus dieser eb-Formation untersucht. Es ergaben sich $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ -Verhältnisse von 22,21 und 22,22. Sowohl diese Werte als auch die Häufigkeitswerte zweier in Umwandlung von Magnetkies zu Pyrit begriffener kb-Mineralen (22,21 und 22,23) lassen keine Verschiebung in der Schwefelisotopenzusammensetzung erkennen. Es ist aber durchaus möglich, daß unsere Untersuchungsmethodik für solche Effekte noch zu ungenau ist und man bei einer Steigerung der Meßgenauigkeit oder durch die Untersuchung einer größeren Anzahl von Proben eine gewisse Differenzierung bemerken würde.

In den Umwandlungsmineralen waren weder Kobalt noch Nickel nachweisbar, und man könnte vermuten, da nach HEGEMANN die kristallchemische Verwandtschaft

dieser Spurenelemente zum Magnetkies etwas größer ist als zum Pyrit, daß Kobalt und Nickel fortgeführt worden sind, oder aber, daß der Absatz des primären Magnetkieses bei niedrigen Temperaturen erfolgte.

ISOTOPENHÄUFIGKEITSBESTIMMUNG AN EINIGEN SULFIDEN AUS DEM GANGEGFOLGE EINES ESSEXITS

Im böhmischen Mittelgebirge bei Rongstock an der Elbe befindet sich eine kleine Blei-Zinklagerstätte im Gefolge eines essexitischen Gesteins. OELSNER [17], [22] erklärt diese Verknüpfung von sialischer Lagerstätte mit simatischem Intrusionskörper dadurch, daß bei der Hybridisierung des gabbroiden Magmas Blei und Zink aus dem Nebengestein aufgenommen und bei der Erstarrung der Schmelze wieder abgegeben wurden.

Nr.	Genaue Ortsangabe		Mineral
	Umwandlungsminerale, Magnetkies zu		Pyrit
101	Grube Himmelfahrt, Freiberg		FeS/FeS ₂
102	½ 14. Sohle, Benno-Stehender, Glück-Auf-Schacht Brand-Erbisdorf, (kb)		FeS/FeS ₂
103	15. Sohle, kb-Formation, Gangstrecke 3 m S Brand-Erbisdorf		FeS
100	Kristall aus einer Druse im Owo-Spat, 4. Stichquerschlag nach West, 15. Gezeugstrecke, Brand		PbS
	Rongstock/Elbe, Böhmisches Mittelgebirge Material aus dem Gangfolge eines Essexits		
104	Im Segen-Gottes-Stolln		ZnS
105	Vor Ort des Kirchenstollns, rechtes Saalband		PbS
106	Im Kirchenstolln		FeS ₂
	Andere Formationen		
	Formation		
107	eq	Heinrich Stehender	PbS
108	eq	Alte Hoffnung Gottes bei Kleinvoigtsberg	PbS
109	eb	Verborgten Flacher, Grube Himmelfürst	PbS
110	eb	Neuhohbirkner Stehender, 6. Gezeugstrecke, 62 Lachter vom Prophet-Samuel-Spat im Norden Grube Beschert Glück	PbS

Die Isotopenanalyse von drei Sulfiden dieses Vorkommens erbrachte Werte von 22,22 und 22,23.

Obwohl also dieses Gestein dem finalen Vulkanismus zuzurechnen und somit vermutlich ins Tertiär zu stellen ist, liegen die Isotopenverhältnisse im Bereich der für die erzgebirgischen Granite typischen kb-Werte. Aus diesen Überprüfungen

Tabelle 15

Nr.	Mineral	$\frac{^{32}\text{S}}{^{34}\text{S}}$
101	Umwandlungsprodukte	22,21
102	Magnetkies zu Pyrit	22,23
100	Bleiglanz (fba-Drusenmineral)	22,45
103	Magnetkies (kb)	22,20
104	Zinkblende	22,22
105	Bleiglanz (aus dem Gangfolge eines Essexits)	22,23
106	Pyrit	22,22
107	Bleiglanz	22,16
108	Bleiglanz (eq)	22,17
109	Bleiglanz	22,22
110	Bleiglanz (eb)	22,21

Tabelle 16

Nr.	Probe	Co [%]	Ni [%]	V [%]	Tl [%]	$\frac{^{32}\text{S}}{^{34}\text{S}}$
103	kb-Form. Brand Magnetkies	—	<0,003	—	—	22,20
101	Umwandlungsminerale	—	—	—	—	22,21
102	Magnetkies zu Pyrit	—	—	—	—	22,23
106	Pyrit von Rongstock	—	—	—	—	22,22
Nr.	Probe	Bi [%]	Ag [%]	Sb [%]		$\frac{^{32}\text{S}}{^{34}\text{S}}$
105	Bleiglanz von Rongstock	0,005	0,05	0,1		22,23
Nr.	Probe	Mn [%]	Cd [%]	Cu [%]	Sn [%]	$\frac{^{32}\text{S}}{^{34}\text{S}}$
104	Zinkblende von Rongstock	0,2	>1,0	0,01	0,003	22,22

ist also festzustellen, daß die Zeit, wann der Erzabsatz erfolgt, keine Rolle spielt, sondern der Anteil von Schwefelisotopen in der Quelle maßgebend für die $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ -Werte ist (Tab. 15 und 16).

Im allgemeinen sind die Spurenelementgehalte in diesen Sulfiden gering. Lediglich Antimon und Kadmium zeigen eine Anreicherung — letzteres ist mit einem Anteil von über 1% vertreten —. Daraus könnte man auf eine niedrigthermale Bildung der Erze schließen.

fba-FORMATION FREIBERG

Auf Grund der sehr zufriedenstellenden Ergebnisse der Isotopenhäufigkeitsbestimmungen an Sulfiden der kiesig-blendigen Bleierzformation einiger erzgebirgischer Lagerstätten erschien es angebracht, von einer Erzabfolge, die einen ganz anderen Charakter besitzt als die vor ihr erfolgten kb-eba-eb-Absätze und über deren Herkunft die Meinungen auseinandergehen, nämlich von der fluorbarytischen Bleierzformation, einige Proben massenspektrometrisch zu untersuchen.

LAGERSTÄTTENKUNDLICHE SITUATION

Diese fba-Formation setzt sich aus zwei Abfolgen zusammen (BAUMANN), die durch eine Zwischenfolge zeitlich voneinander getrennt sind. Die ältere, von den Bergleuten als „Hartes Trum“ bezeichnet, führt als Gangart Baryt, der nach der Tiefe zu in stärkerem Maße von Quarz verdrängt wird — daher der Name —.

Bei dem sog. „Weichen Trum“ wird der Baryt in tieferen Lagerstättenteilen von reichlichen Mengen Flußspat abgelöst. Der hier auftretende Bleiglanz ist im Vergleich zum feinkörnigen und silberreichen Galenit des „Harten Trum“ sehr grobspätig ausgebildet und besitzt nur einen verhältnismäßig geringen Silberanteil.

Betreffs der Herkunft der fluorbarytischen Lösungen existieren zwei verschiedene Meinungsrichtungen.

MÜLLER (1901) nahm für die fluorbarytischen Abscheidungen oligocänes Alter an und vermutete in basaltischen Magmen den Erzbringer. Auch BRANDES (1930) trat für einen basaltisch-tertiären Erzlieferanten ein, wo gegen von der Freiburger Schule seit SCHUMACHER für alle Abfolgen (2—6) ein gleiches Stammagma postuliert wurde.

TISCHENDORF (1955) sah in der fba-Formation eine primäraszendente Mineralbildung als Produkt einer zweiten Differentiationsfolge des Freiburger Plutons.

Nach BAUMANN (1958) scheinen auf Grund paragenetischer, geochemischer und spaltentektonischer Untersuchungen die fba-Paragenesen auf teilweise Umlagerungen von kb-Mineralen hinzuweisen.

HERKUNFT DES PROBEMATERIALS

Die Sulfidproben der fluorbarytischen Formation von Freiberg und Schneeberg entstammen dem Archiv der VEB Bleierzgruben „Albert Funk“ und den Sammlungen vorräten unseres Institutes. Herrn Prof. Dr. OELSNER danke ich für die Überlassung der Probe Nr. 60 und Herrn STARKE für die zur Verfügung gestellten Galenite Nr. 61, 62, 99 und 100.

fba-Formation im Freiburger Bezirk

Nr.	Sohle	Genaue Ortsangabe	Mineral
45	350 m—So	Grube Beihilfe, Halsbrückner-Spat, Firste 365	Bleiglanz
46	400 m—So	Grube Beihilfe, Halsbrückner-Spat, Firste 425	Bleiglanz
47	250 m—So	Grube Beihilfe Samuel-Spat, wenig SO Abscharung vom Halsbrückner-Spat	Bleiglanz
48	300 m—So	Samuel-Spat, Hangendes, ca. 50 m SO Anfahrung 345	Bleiglanz
49	350 m—So	Samuel-Spat	Bleiglanz
50	4. So	Grube Kurprinz Drei-Prinzenspat, ca. 20 m vom Friedrich-Stehenden nach W	Schalenblende Markasit
51	4. So		
52	8. So	Drei-Prinzenspat, ≈ 6 m von Monatsmarke 31. 7. 57	Pyrit
53	250 m—So	Grube Beihilfe, Drei-Prinzenspat	Markasit
54	300 m—So	Samuel-Spat, ca. 37 m SO Querschlag 300 NO	Pyrit
55	400 m—So	Samuel-Spat, 433 NW, 57 m nNW + PP 113	Pyrit
56	400 m—So	Halsbrückner-Spat, 400 m SO aus dem Michael-Stehenden	Pyrit
57	300 m—So	Grube Beihilfe, Diagonaltrum aus dem Firsten- kasten, 10 m W des SO-Steigortes	Pyrit
58	350 m—So	Hartes Trum Grube Beihilfe, Halsbrückner-Spat, Firste 399	Bleiglanz
59	400 m—So	Grube Beihilfe, Halsbrückner-Spat, Firste 433	Bleiglanz
60	½ 14. So	Brand-Erbisdorf, Owo-Spat 1770 m vom Lade des Bundes-Schacht	Bleiglanz
61	15. So	3. Stichquerschlag Ost	Bleiglanz
62	15. So	1. Stichquerschlag West	Bleiglanz
99	15. So	Gangstrecke vom 16. Stichquerschlag	Bleiglanz

ERGEBNISSE DER MASSENSPEKTROMETRISCHEN ANALYSEN

Als Resultat der schon beschriebenen Untersuchungen sei noch einmal festgehalten:

Die Schwefelisotopenverhältnisse der kb-Absätze sind

1. innerhalb einer Lagerstätte annähernd konstant;
2. in einem ganzen Vererzungsbezirk — mit kleinen, vermutlich durch Thermodynamische bedingten Unterschieden — ebenfalls gleich.

Überblickt man hingegen die Isotopenanalysen der Sulfide aus der fluorbarytischen Formation (Tab. 17) in Freiberg, so zeigt sich teilweise eine recht bedeutende Abweichung von den kb-Werten. Einige Probenwerte stimmen allerdings mit letzteren überein. Überraschend ist auch, daß die von kb verschiedenen $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ -Verhältnisse der Bleiglanze niedriger liegen als die der anderen Sulfide und vor allem innerhalb eines Teilgebietes der Lagerstätte relativ wenig streuen.

Tabelle 17

Fluorbarytische Formation des Freiburger Bezirkes

Mineral	Nr.	$\frac{^{32}\text{S}}{^{34}\text{S}}$	Mineral	Nr.	$\frac{^{32}\text{S}}{^{34}\text{S}}$
Bleiglanz	45	22,43	Pyrit	52	22,77
	46	22,42		54	22,21
	47	22,44		55	22,21
	48	22,41		56	22,22
	49	22,43		57	22,93
Bleiglanz (hartes Trum)	58	22,42	Markasit	51	22,77
	59	22,41		53	22,20
Bleiglanz	60	22,22	Schalenblende	50	22,66
	61	22,33			
	62	22,35			
	99	22,34			

Im Halsbrücker Revier beträgt der Unterschied der Bleiglanzwerte zum kb-Durchschnittswert = 0,21, im Brander Revier 0,13. „Isotopenmäßig“ stimmen auch hartes und weiches Trum überein.

Im allgemeinen ergaben sich Verhältniswerte $>$ kb, ein Wasserkies aus der fba-Formation des Halsbrückner Gebietes zeigte jedoch einen Wert von 22,05.

DISKUSSION DER MESSRESULTATE

Hypothese eines Granitnachsches aus dem Stammagma

Man könnte zunächst auf den Gedanken kommen, daß die $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ -Werte der fluorbarytischen Bleiglanze auch durch Thermodynamische Vorgänge eine Erklärung finden würden (s. S. 82 ff.) in Verbindung mit der Vorstellung eines Nachschubes palingener Schmelze aus dem weiter differenzierten Stammagma.

Diese Mutmaßung läßt sich aber durch folgende Überlegung widerlegen, bei der die Angaben aber absolut keinen Anspruch auf Exaktheit erheben.

Nimmt man als ein gewisses Maß für die Thermodiffusionswirkung im Stammagma die zwischen den Schwefelisotopenverhältnissen der zeitlich unterschiedlichen eq- kb-(Freiberg)- und kb-(Marienberg)-Sulfide erhaltenen Differenzen und rechnet man mit einer Zeitspanne von 20×10^6 Jahren zwischen der Intrusion des ca. Anfang Oberkarbon aufgestiegenen Granits, der die eq-Absätze brachte, und des Freiburger Granits, ferner mit 8×10^6 Jahren zwischen der Intrusion des Freiburger und Marienberger Granits, so kann man unter der Voraussetzung einer linearen Abhängigkeit

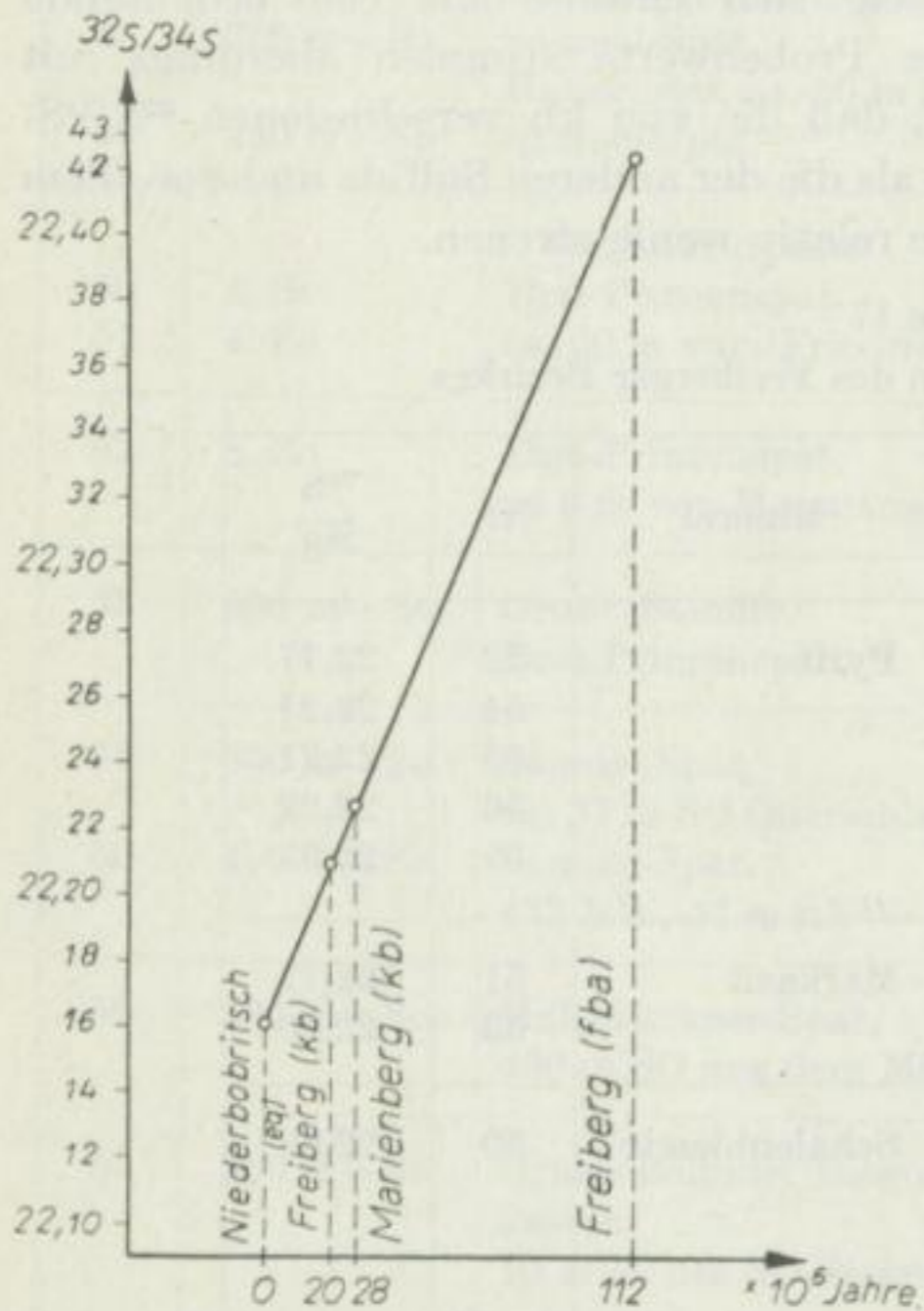


Bild 43.

$^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ — Verhältnis in Abhängigkeit von der Intrusionszeit der Granitnachschiebe

liegenden im Tharandter Wald), sind auch so lange Abkühlungszeiten des das Erzgebirge unterteufenden Granitplutons nicht möglich.

Nach den Berechnungen OELSNER'S [17] (1956) über Abkühlungszeiten von Graniten ergibt sich z. B. für einen 10 km mächtigen Pluton in 15 km Tiefe eine Erstarrungszeit von nur $4,45 \times 10^6$ Jahren.

Zur Erklärung der wesentlich größeren Zeiten müßte sich also das „Stammagma“ auf alle Fälle lange in größeren Tiefen befunden haben. OELSNER schreibt: „Während Orogenese und Palingenese liegt die palingene Schmelze in sehr großer Tiefe und ist von sialischen kristallinen Schiefen umgeben. Bis in große Tiefen hinein bleibt die sialische geothermische Tiefenstufe erhalten, bzw. sie wird noch durch die tektonische Verformungswärme erhöht, so daß schon bei Tiefen über 20 km die Er-

von Schwefelisotopenverhältnis und Intrusionsalter der erzbringenden Granitplutone durch Extrapolation auf die Zeit schließen, wann der für die fba-Lösungen verantwortliche Magmenachschub hätte erfolgen müssen (Bild 43).

Die Mineralausscheidungen der fluorbarytischen Bleierzformation wären danach ca. 90 Millionen Jahre später erfolgt als die Absätze der kiesigblendigen Formation.

Nach der geochronologischen Skala von HOLMES (1960) wäre dieser Granitnachschiebe \approx an der Grenze Perm-Trias, nach der von SCHTSCHERBAKOW (1961) sogar erst an der Grenze Trias-Jura erfolgt. (Die von den verschiedenen Forschern aufgestellten Zeitskalen weisen für einzelne Formationen z. T. erhebliche Unterschiede auf.)

Abgesehen davon, daß zu diesen Zeiten im Erzgebirge längst der „sialische“ Vulkanismus beendet war (der letzte Durchbruch erfolgte im Unterrot-

starrungstemperatur nicht mehr erreicht wird. Dieser Fall gilt aber nur für die erste Zeit nach der Entstehung, da das Orogen aufschwimmt und auch die palingene Schmelze bestrebt ist, auf Grund ihrer niedrigeren Dichte unabhängig von dynamischen Transporten in orogenen Phasen im schwereren Nebengestein hochzusteigen.“

Gleichzeitig mit dem Granitaufstieg ging aber die Abtragung vonstatten (z. B. war der Anfang Oberkarbon intrudierte Niederbobritzscher Granit schon während des Stefan freigelegt), und damit wurde die Abkühlung beschleunigt.

Andererseits ist zur Zeit die Teufe der Granitunterkante auf Grund geophysikalischer Messungen auf ca. 13 km festgelegt [12]. Die Unterrotliegend-Landoberfläche lag etwa im Bereich der heutigen Oberfläche — die Anhebung der nördlichen Scholle an der Erzgebirgsrandverwerfung hatte auch nur eine Verschiebung von ca. 1000 Metern mit sich gebracht, in der Regel sogar noch weniger — also wird dazumal die untere Begrenzung der Granitschale auch nicht viel tiefer gelegen haben, so daß Erstarrungszeiten über das Unterperm hinaus von vornherein nicht anzunehmen sind.

Da sich für den fba-Bleiglanz aus Halsbrücke ein Wert von $22,42_3$, für den Brander Galenit hingegen ein Isotopenverhältnis von $22,34$ ergab, würde das nach obiger Hypothese (s. Bild 43) einen Altersunterschied von 36×10^6 Jahren bedeuten. Es ist aber völlig unwahrscheinlich, daß zwei fba-Gänge zeitlich so weit auseinander liegen.

Aus diesen Darlegungen ist ersichtlich, daß Thermodiffusion im Stammagma nicht für die großen $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ -Werte der fba-Sulfide verantwortlich gemacht werden kann.

Mobilisationshypothese

Auch der Standpunkt einer Entstehung der fba-Absätze durch Mobilisation alter Paragenesen von granitischen Restlösungen läßt sich nicht mit den Resultaten der Isotopenuntersuchungen in Einklang bringen.

a) Zunächst sei vereinfachend mit der Bildung der fba-Paragenesen die Vorstellung verbunden, daß die Mobilisation der älteren Abscheidungen durch sauerstoffreiche, aber hinsichtlich des Schwefel- und Metallinhaltes sehr arme aus dem erstarrenden Granit kommende Hydrothermen vonstatten gegangen ist.

Danach wäre eine nach der Mobilisation einsetzende Schwefelisotopentrennung in der Lösung zu fordern. Nehmen wir für die folgende überschlägige Rechnung an, daß als Sulfid nur Bleiglanz ausgeschieden wurde. Für die Bleiglanzproben im Halsbrücker Spat ergab sich ein $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ -Verhältnis von $22,42$, im Owo-Spat von $22,34$. Von der barytischen Gangart wurden in ersterem erst drei Schwefelisotopenanalysen durchgeführt, auf Grund deren man für den Schwerspatschwefel zunächst mit einem Isotopenverhältnis von rund $22,00$ rechnen kann. Im Owo-Spat erbrachte eine Untersuchung einen Wert von $22,10$. Dieser darf aber noch nicht als verbindlich angenommen werden und müßte erst durch Analysen von mehreren Baryten bestätigt werden. (Die Barytwerte wurden von HERRN STARKE übernommen, dem ich für die Mitteilung derselben danke.)

Bei dem Isotopenverhältnis der ursprünglichen Sulfide von ca. 22,20 hätten sich ungefähr 50% Bleiglanz und 50% Schwerspat in den Gängen absetzen müssen, um die Isotopenverhältnisse von 22,00 Baryt und 22,40 PbS des Halsbrücker Gebietes aufzuzeigen. (Bezieht man sich im Owo-Spat auf den einen $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ -Wert von 22,10 (Baryt), so wären ca. 60% Baryt und 40% Bleiglanz erforderlich.) Würde das Verhältnis von Bleiglanz zu Baryt wie 1:5 sein, so müßte sich ein Häufigkeitswert des Bleiglanzes von 23,29 ergeben bei einem Barytwert von 22,00 (für einen 22,10er Barytwert ein Isotopenverhältnis des Galenits von 22,73), bei einem Verhältnis von 1:10 sogar ein Wert von 24,47 (Tabelle 18). Das obige Beispiel dürfte gezeigt haben, daß auf Grund der Schwefelisotopenhäufigkeiten diese Hypothese unwahrscheinlich ist.

Tabelle 18

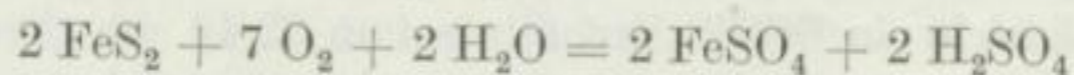
Barytanteil [%]	PbS-anteil [%]	$^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ Baryt	$^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ PbS	$^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ Baryt	$^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ PbS
20	80	22,00	22,276	22,10	22,23
40	60		22,335		22,27
50	50		22,40		22,30
60	40		22,52		22,35
80	20		23,08		22,63
90,9	9,1		24,47		23,30
98	2		40,26		28,47

Von geochemischer Seite sind ebenfalls Einwände gegen diese Art der Mobilisation zu erheben.

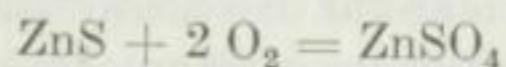
Da ist vor allen Dingen die Frage des Sauerstoffes zu klären. Zur Oxydation der kb-Sulfide wären Lösungen mit einem erheblichen Sauerstoffpartialdruck erforderlich gewesen, d. h., die Restlösungen aus dem erstarrenden Granitpluton müßten auf irgendeine Weise mit Sauerstoff angereichert worden sein.

Wir wollen für unsere kleine Betrachtung einmal annehmen, daß diese Sauerstoffzufuhr durch Oberflächenwässer erfolgt ist, da eine ascendente Herkunft von so großen Mengen Sauerstoff schwer vorstellbar ist.

Ein 30 cm mächtiger Gang von 1200 m seigerer Teufe und 2 km streichender Länge sei zu 65% mit Erz gefüllt (40% Pyrit, 13% Zinkblende und 12% Bleiglanz) und es sollen Pyrit- und Zinkblende oxydiert werden. Unter der Annahme folgenden Reaktionsverlaufes (SMIRNOW, 1954 [27])



und



würden zur Oxydation der $1,84 \times 10^6$ Tonnen Erz ($\text{FeS}_2 + \text{ZnS}$) $1,62 \times 10^6$ Tonnen freier Sauerstoff benötigt.

Da 1 Liter Oberflächenwasser bei $20^\circ \approx 0,0434$ g Sauerstoff gelöst enthält (D'ANS—LAX [6]), würde das eine Zufuhr von $3,7 \times 10^{13}$ Liter Wasser bedeuten.

Zur Oxydation der Pyrit- und Zinkblendefüllung von 25 solchen Gängen brauchte man $9,25 \times 10^{14}$ (also rund 10^{15}) Liter Wasser. Das würde bedeuten, daß es auf eine Fläche von 80000 m² — entsprechend der Regenhöhe im Perm — ca. 58000000 Jahre hätte regnen müssen, um diese Wassermenge zu ergeben.

Ferner finden sich auf den fba-Gängen weder Eisensulfat bzw. andere Eisenverbindungen, sondern fast ausschließlich Schwerspat, d. h. es wäre unerklärlich, was aus den Kationen geworden sein sollte, da sie weder in Sulfat- noch Oxydverbindung vorliegen. Es soll hier nicht weiter auf das umstrittene Problem eingegangen werden. Nach den Überlegungen ist diese Oxydations- d. h. Mobilisationshypothese aber ziemlich unwahrscheinlich. Man muß aus geochemischen Erwägungen heraus eher einen Soltransport des Schwerspates vermuten. — Untersuchungen von STARKE am Owo-Spat im Brander Revier scheinen dieses zu bestätigen. —

b) Im vorhergehenden wurde über die Annahme der fba-Paragenesen als Mobilisationsprodukte von kb-Mineralen diskutiert.

Es läßt sich nun auch, wie schon angedeutet, die Meinung vertreten, daß der Baryt primär als Sol transportiert und nur der Bleiglanz mobilisiert worden ist. Dann müßte sich aber, wie auch aus den Werten der kb-Umlagerungsminerale zu entnehmen ist, für die Sulfide das kb-Verhältnis einstellen. Das ist in Freiberg aber nur z. T. der Fall.

Etwas anders ist die Situation in der fba-Formation der westerzgebirgischen Lagerstätte von Schneeberg (Tab. 19).

Nr.	Ortsangabe	Mineral
92	Schneeberg	Pyrit
93	Schneeberg	Pyrit
94	Schneeberg	Pyrit
95	Schneeberg	Pyrit
96	Kalbe-Fundgrube bei Neustädtel Junger Kalbener Spat	Bleiglanz
97	Daniel-Fundgrube bei Neustädtel	Bleiglanz
98	Schindler-Fundgrube bei Neustädtel	Bleiglanz

fba- und jüngere Formationen im Schneeberger Revier

Tabelle 19

Mineral	Nr.	³² S/ ³⁴ S
Pyrit	92	22,20
Pyrit	93	22,77
Pyrit	94	22,57
Pyrit	95	22,57
Bleiglanz	96	22,23
Bleiglanz	97	22,23
Bleiglanz	98	22,23

In diesem Vorkommen ist Blei im Gegensatz zu Freiberg nur sehr spärlich vorhanden. Nun zeigen die drei untersuchten Bleiglanzproben aus diesem Gebiet Häufigkeitswerte von 22,23. Gemäß den vorhergehenden Untersuchungen gilt mit großer Wahrscheinlichkeit für die kb-Formation aller erzgebirgischen Lagerstätten ein Verhältniswert um 22,21. Man könnte daraus folgern, daß es sich bei den drei Galeniten von Schneeberg (ebenso auch bei Pyrit Nr. 92) um kb-Mobilisate handelt und weil Bleiglanz dort nur untergeordnet vertreten ist, in diesem Falle die Vermutung aussprechen, daß hier keine neue Zufuhr von Blei stattgefunden hat.

Hypothese eines Lösungsnachschubs aus dem Freiburger Pluton

TISCHENDORF (1955) war der Ansicht, daß es sich bei den die fba-Absätze bringenden Hydrothermen um einen — nach einem gewissen Zeitraum — erneuten Lösungsnachschub von den Restlösungsprodukten des Freiburger Plutons handelt. Das ist auf Grund der Isotopenhäufigkeitsbestimmung ebenfalls nicht verständlich.

Wie schon gezeigt wurde, sind trotz des Altersunterschiedes des Granits von Freiberg und der Granite von Niederbobritzsch und Marienberg, d. h. trotz der Differentiation des Stammagmas, nur geringe Abweichungen in den Schwefelisotopenverhältniswerten festzustellen. Man müßte deshalb auch bei der Annahme eines Lösungsnachschubs aus dem Freiburger Granit in der Quelle der fba-Hydrothermen eine Schwefelisotopenverteilung entsprechend oder nur wenig verschieden von den kb-Werten erwarten.

Nun wurde in verschiedenen Ganglagerstätten bei zusammenvorkommenden Sulfiden und Sulfaten — in Übereinstimmung mit unseren Analysen — eine Anreicherung des schwereren Isotops im Sulfat gegenüber dem Sulfid festgestellt, die auf Austauschreaktionen zurückgeführt wird.

Nach SAKAI [25] u. a. kann unter der Voraussetzung eines Gleichgewichtes der Anreicherungsfaktor als „geologisches Thermometer“ dienen. — Über ein solche Temperaturbestimmung im Owo-Spat wird STARKE in einer anderen Arbeit berichten. Hier soll lediglich aufgezeigt werden, daß kaum eine den kb-Werten ähnliche Isotopenverteilung in der fba-Quelle existiert haben kann. —

Entsprechend dem Mengenverhältnis von Sulfid zu Baryt (ca. 10% Sulfid und 90% Schwerspat) würde sich, abgesehen davon, daß ein solcher Austausch nur in ionaren Lösungen stattfinden kann, bei Annahme eines Isotopenaustausches zwischen den Ionen oder einem bevorzugten ^{34}S -Einbau in das Barytmolekül während der Bildung der Verbindungen PbS und BaSO_4 im Sol unter der Voraussetzung einer anfänglichen Isotopenverteilung in der Quelle von ^{32}S zu ^{34}S wie 22,20 zu 1 vollkommen unreale Werte ergeben.

Bei einer Änderung des Sulfatschwefelisotopenverhältnisses um 0,05 erhielte man entsprechend der Gangzusammensetzung für das Bleisulfid schon ein Isotopenverhältnis von 22,67, bei einer Verschiebung um 0,1 schon einen Bleiglanzwert von 23,16. Daraus ist zu schließen, daß sich zwar durch Austausch die Streuungen in den Sulfidwerten erklären ließen, aber mit großer Wahrscheinlichkeit die Isotopenzusammensetzung in der fba-Quelle eine andere gewesen sein muß.

Für lokale Vorgänge würden die Isotopenwerte zweier von Herrn STARKE im Owo-Spat untersuchter Drusenminerale sprechen, wo der Baryt in der Druse gegenüber dem Gangbaryt ein niedrigeres Schwefelisotopenverhältnis, der Bleiglanzkristall aber im Vergleich zum Galenit des Ganges ein höheres Verhältnis [28] aufweist.

Schlußbetrachtung

Nach obigen Darlegungen scheinen sich alle drei Hypothesen (fba-Absatz 1. bedingt durch Granitnachschiebung aus dem differenzierten Stammagma, 2. durch Mobilisation der kb-Paragenesen von aus dem Granit kommenden Hydrothermen und 3. durch erneuten Lösungsnachschiebung aus dem Freiburger Granit als zweiter Primärabsatz) im Hinblick auf die $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ -Verhältniswerte nicht aufrechterhalten zu lassen.

Es entsteht also die Frage, woher kommen die fluorbarytischen Lösungen?

Die fba-Formation ist geologisch nachweislich jünger als die kb-Abfolge. Auf Grund des Thermodiffusionsschemas kommt eine granitische Entstehung nicht in Frage. Auch die anderen Überlegungen führten zu dem Schluß, daß vermutlich eine nichtgranitische Quelle in Betracht zu ziehen wäre.

Man würde sich damit wieder der Meinung von MÜLLER und BRANDES nähern, die Basalte als Erzbringer für die jüngeren Formationen der erzgebirgischen Lagerstätten forderten, zumal die parallel zum Erzgebirgsrandabbruch auftretenden Extrusionen des finalen Vulkanismus und auch die in verhältnismäßig geringer Tiefe unter dem Erzgebirge zu verlaufen scheinende Conraddiskontinuität diese Mutmaßung durchaus nicht so abwegig erscheinen lassen.

— Daß durch Hybridisation simatischer Magmen Lagerstättenbildung ähnlicher Art möglich ist, hat OELSNER [17] [21] ja mehrfach aufgezeigt. —

Betrachtet man in diesem Zusammenhang die von VINOGRADOV, TUGARINOV et al. [31] durchgeführten Altersbestimmungen an erzgebirgischen Pechblenden, die zwar nur größenordnungsmäßig gewertet werden können, da die zur Korrektur an gewöhnlichem Blei verwendeten Werte etwas in Frage zu stellen sind, so wird man auch auf ein jüngeres Alter der Vererzung hingewiesen (laramisch).

Entsprechend dem heutigen Stand der Kenntnis konnten über die Genese der fluorbarytischen Absätze nur Vermutungen geäußert, aber noch keine definitiven Aussagen getroffen werden.

Zur Kontrolle, ob die für das Erzgebirge gefundene Konstanz in den Isotopenverhältnissen auch für andere Gebiete Gültigkeit besitzt, wurden im folgenden Sulfidproben verschiedener Lagerstätten Südeuropas massenspektrometrisch analysiert.

B) Südeuropäische Blei-Zink-Lagerstätten

GEOLOGISCHE SITUATION [5]

In Südeuropa, d. h. im ganzen Südteil des alpiden Geosynklinalraumes, ist ein ausgesprochener Zug von Blei-Zink-Lagerstätten ausgebildet. Die einzelnen Erzvorkommen sind teils magmatischen (postlaramisch), teils magmatisch-sedimentären

Ursprungs (triadisch) oder auch Produkte einer Mobilisation. Ein großes Ausmaß erreichen die tertiären hydrothermalen Vererzungen vor allen Dingen in den Dinariden und Rhodopen.

Diese tertiären Lagerstätten beginnen im Gebiet des Drinadurchbruchs bei Zvornik in Jugoslawien. Sie verlaufen von Belgrad aus in einer relativ schmalen Zone SO bis Skopolje und zum Zletovo-Kratovo-Massiv, d. h. zwischen den inneren Dinariden und Rhodopen und sind auch in der Rhodopenzone auf bulgarischem Territorium zu finden. Sie sind also nur im östlichen Teil der innerdinarischen Hauptzone und im Rhodopengebiet vertreten, dort jedoch sehr zahlreich.

Man kann im jüngeren magmatischen Geschehen Jugoslawiens drei Intrusionsphasen unterscheiden. Es finden sich — vermutlich paläogene — synorogene Hochplutone mit granodioritischen Gesteinen vor, die lediglich einige Kontaktlagerstätten im Gefolge hatten. Am wichtigsten ist die mehr oder minder intermediäre subsequente vorwiegend dem Miozän zuzuordnende Hauptphase des Magmatismus mit teils effusiven, teils subvulkanischen Bildungen. Hier herrschen hauptsächlich Dazite und in geringerem Maße Andesite vor. Das Erstarrungsniveau ist sehr unterschiedlich, und oft sind die Grenzen zwischen Subvulkan und Hochpluton schwer zu ziehen. Der größte Teil der Blei-Zink-Lagerstätten Jugoslawiens und Bulgariens ist mit diesen subvulkanischen, dazitisch-andesitischen Intrusionen verknüpft, d. h., die Erzbezirke treten innerhalb oder in unmittelbarer Umgebung dieser Vulkane auf. Die finale Phase des Vulkanismus, die ins Pliozän gesetzt wird, mit basischem Charakter tritt nur untergeordnet in Erscheinung.

Nach CISSARZ [5] läßt sich für die subvulkanisch-hydrothermalen Lagerstätten auf Grund ihrer Raumbildung und geologischen Form folgende Untergliederung treffen:

A Raumbildung durch metasomatische Verdrängung des Nebengesteins

I Im Eruptivgestein selbst

1. Imprägnationen in unregelmäßigen Zerrüttungszonen
2. Erzkörper und Linsen, ausgehend von gerichteten Spalten

II Im Nebengestein der Intrusion

1. Imprägnationen in Silikatgesteinen verschiedener Art
2. Erzkörper in Kalken und Dolomiten
 - a) mit Beteiligung von kontaktpneumatolytischer Materialzufuhr
 - b) ohne Beteiligung von kontaktpneumatolytischer Materialzufuhr

B Ausfüllung von Spalten ohne wesentliche Metasomatose

I Erzkörper in tektonischen Spalten im Eruptivgestein selbst

II Erzkörper an der Grenze Eruptiv-/Nebengestein

III Erzkörper in den umgebenden Gesteinen

- a) Ausfüllung tektonischer Spalten verschiedener Art
- b) Erzkörper auf Gesteinsgrenzen verschiedener Art
- c) Erzkörper und Linsen in Aufblätterungszonen schiefriger Gesteine

Hauptsächlich haben wir es mit Lagerstätten vom Typ A zu tun, da beim subse-quenten Vulkanismus die Tektonik überhaupt nicht oder nur untergeordnet und sekundär Bewegungsbahnen für die Erzlösungen geschaffen hat; es mußte also zu einer metasomatischen Verdrängung des Nebengesteins kommen.

Uns war für unsere Untersuchungen der Schwefelisotopenhäufigkeiten der tertiären Lagerstätten Südeuropas leider nur von wenigen Gebieten Material zugänglich, so in Jugoslawien von Avala-Šuplja-Stena, Ripanj, Rudnik, Trepča und Kienica und Zletovo, in Bulgarien vom Bezirk Madan und der genetisch noch nicht genau definierten Lagerstätte Ruen (Bild 45).

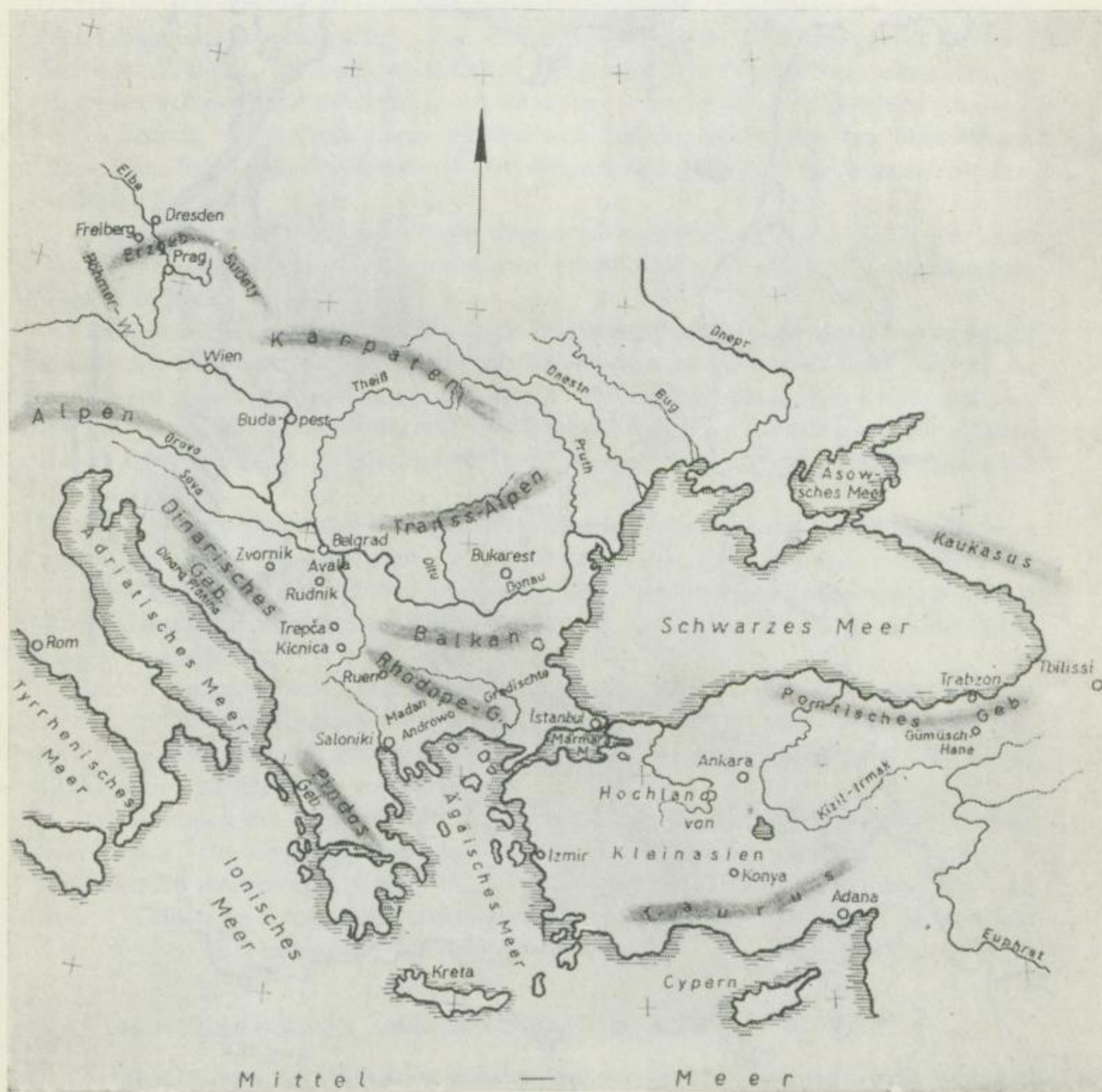


Bild 44



Bild 45

Interessehalber wurde auch Material der türkischen Grube Gümüş-Hane analysiert (Bild 44).

Es wird vermutet, daß zwischen den Lagerstätten am Avalaberg und dem dortigen hypothetischen Pluton eine genetische Beziehung besteht und die Erzabsätze pneumatolytisch-hydrothermale Übergangsbildungen darstellen. In Avala wurde der vermeintliche Staffelbruch zur pannonischen Senke mit reichen Bleierzen ausgefüllt, und im kalkigen Nebengestein bildete sich durch Metasomatose ebenfalls ein Erzkörper. Auch im Kosmaj-Gebiet herrschen ähnliche Verhältnisse, d. h. die in dem Flyschgebiet auftretenden Spalten weisen Bleiglanz auf, und das Nebengestein ist verschiedentlich stärker, aber unregelmäßig vererzt.

Die zwischen beiden Vorkommen liegende Lagerstätte von Ripanj ist dem gleichen Vererzungsbezirk zuzuordnen. Von der Blei-Zink-Grube in Avala selbst besaßen wir kein Material, wir konnten lediglich Pyrit von dem Quecksilbervorkommen — Zinnober in einer Silifizierungszone im Serpentin — von Avala-Šuplja-Stena erhalten.

In Jezero, im Rudnikgebirge, finden sich Imprägnationserze von Magnetkies, Arsenkies, Pyrit und Zinkblende in den Zerrüttungszonen kontaktmetamorph veränderter Kalke.

Die größte Blei-Zink-Lagerstätte Jugoslawiens ist Stari Targ bei Trepča. Das Vorkommen besteht aus einem miozänen großen metasomatischen Verdrängungskörper im Kalk.

In Kienica bei Janjevo imprägnierten Erzlösungen sowohl die gangartig in paläozoische metamorphe Schiefer und Serpentine eingedrungenen Andesite selbst, als auch — in größerem Umfange — das umgebende Nebengestein. Auf Scherzonen war die Vererzung sehr ausgedehnt, und dort fand eine teilweise Verdrängung der Silikate durch Pyrit statt. Im kalkhaltigen Flysch konzentrierte sich der größte Bleianteil der Lagerstätte.

Im Zusammenhang mit dem großen dazitisch-andesitischen Massiv von Zletovo stehen die dort vorkommenden Bleilagerstätten. Es sind Erzgänge vertreten, die randlich in Imprägnationszonen übergehen. Zunächst fanden Gelparagenesen ihren Absatz, dann intrudierte Sanidindazit und erst später wurde die Hauptbleiglanzmenge abgeschieden.

Zum Vererzungsbezirk von Zletovo scheint die hier ebenfalls untersuchte Lagerstätte von Ruen in Bulgarien zu gehören, ca. 8 km von der jugoslawischen Grenze entfernt. Hier sind Gangtrümerzonen in Gneisen und Granitporphyren mit Pyrit, Zinkblende und Bleiglanz vorherrschend.

Am Südhang der mittleren Rhodopen in Bulgarien liegt der Lagerstättenbezirk von Madan. Die Erzgänge dieser bemerkenswert eisen- und zinkarmen Vorkommen durchsetzen metamorphe Geosynklinalsedimente mit eingelagerten Kalken. In diesen Kalken treten in der Nachbarschaft der Gänge metasomatische Lager mit dem gleichen Mineralbestand wie dem der Gänge auf.

DISKUSSION DER ISOTOPENHÄUFIGKEITSWERTE

Vergleicht man die $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ -Verhältniswerte der teils als Gangfüllungen, teils als metasomatische Verdrängungskörper auftretenden Lagerstätten Südeuropas mit-



Bild 46

einander (Bild 46, Tab. 20), so zeigen sich doch trotz der großen räumlichen Abstände erstaunlich einheitliche Werte (22,09—22,12). Selbst die kleinasiatische Lagerstätte von Gümüş-Hane bei Trapezunt liefert zu diesen Resultaten identische Häufigkeitswerte. Daraus kann man doch mit ziemlicher Sicherheit in diesem Vererzungsterritorium mit einer Einheitlichkeit der Quellen der erzführenden Lösungen rechnen.

Der Zletovoer Vererzungsbezirk ergab gegenüber dem Mittelwert von diesen Lagerstätten (22,11) um 0,10 höhere Häufigkeiten, die Lagerstätte Kicnica differierte um 0,07. Da hier das Probematerial der Sammlung entnommen wurde, kann man z. B. bei Zletovo nicht ohne Kenntnis der Lagerstättenverhältnisse sagen, ob

Nr.	Ortsangabe	Mineral
Jugoslawien		
63	Šuplja-Stera am Avalaberg	Pyrit
64 65	Ripanje, Serbien	Pyrit Bleiglanz
66	Rudnik, Jezero-Gebiet	Magnetkies
67 68 69	Trepča, Grube Stan Arg	Bleiglanz Magnetkies Pyrit
70	Grube Kižnica bei Priština	Pyrit
71 72	Zletovo, Mazedonien	Bleiglanz Bleiglanz
Bulgarien		
73 74	Ruen, Stolln I, Querschlag 2 1. Trümerzone	Bleiglanz Pyrit
75 76	Gradischte, 786 m—Sohle unteres Lager	Bleiglanz Zinkblende
77 78	Erma Reka Bohrung Kote + 78, Skarnerz	Zinkblende Bleiglanz
79 80	Erma Reka, Grube Androwo Kote + 669, Gangerz	Bleiglanz Pyrit
81 82	Westbezirk von Ribnitza	Zinkblende- konzentrate
Türkei		
83 84	Grube Dere Maden Gümüş-Hane bei Trapezunt	Bleiglanz Zinkblende

Tabelle 20

Lagerstätte	Mineral	Nr.	$\frac{^{32}\text{S}}{^{34}\text{S}}$	Mineral	Nr.	$\frac{^{32}\text{S}}{^{34}\text{S}}$
Šuplja-Stena				Pyrit	63	21,92
Ripanje	Bleiglanz	65	22,09	Pyrit	64	22,09
Rudnik				Magnetkies	66	22,11
Trepča	Bleiglanz	67	22,12	Pyrit	69	22,12
				Magnetkies	68	22,12
Kišnica				Pyrit	70	22,18
Zletovo	Bleiglanz	71	22,21			
		72	22,22			
Ruen	Bleiglanz	73	22,10	Pyrit	74	22,09
Gradischte	Bleiglanz	75	22,09	Zinkblende	76	22,10
Erma Reka	Bleiglanz	77	22,11	Zinkblende	78	22,11
Androwo	Bleiglanz	79	22,11	Pyrit	80	22,10
Mittel des Westbezirkes von Ribnitza				Zinkblende- Konzentrate	81	22,08
					82	22,08
Gümüşch-Hane	Bleiglanz	83	22,11	Zinkblende	84	22,10

die Werte die Isotopenzusammensetzung der ersten Erzabsätze widerspiegeln oder der Hauptvererzung zugehörig sind und inwieweit auch hier Thermodynamische Vorgänge wirksam gewesen sind. Vermutlich kann aber Ruen genetisch nicht dem Lagerstättenbezirk von Zletovo zugeordnet werden.

Bei der niedrigthermal gebildeten Quecksilberlagerstätte von Šuplja-Stena am Avalaberg (21,92) beträgt die Abweichung im $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ -Verhältnis vom Normalwert 0,19. Daher ist auch hier wohl auf eine andere Erzlösung zu schließen.

Es ist auf Grund dieser Gleichheit in der Isotopenverteilung in Südeuropa (22,11) einerseits und dem Erzgebirge (22,21) andererseits die Feststellung zu treffen, daß bei einer einheitlichen Quelle mit ionarem Lösungstransport konstante Verhältniswerte innerhalb eines Vererzungsbezirkes zu erwarten sind.

Auch bei Soltransport kann über große Erstreckung eine Einheitlichkeit auftreten (Halsbrücker Spat, Owo-Spat im Freiburger Revier). Daraus ist der Schluß zu ziehen, daß die $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ -Verhältnisse im wesentlichen von der Herkunft des Materials abhängig sind.

C. ALLGEMEINE SCHLUSSFOLGERUNGEN UND ZUSAMMENFASSUNG

a) Vor den eigentlichen Isotopenuntersuchungen an der Lagerstätte selbst wurde erst eine den am Institut gegebenen Möglichkeiten entsprechende Arbeitsmethodik entwickelt und die Untersuchung so gestaltet, daß Fraktionierungseffekte sowohl bei der Abröstung der Sulfide als auch bei der massenspektrometrischen Analyse weitgehend reduziert werden konnten. Durch den Einbau einer Kompensationsbrücke (von der Herstellerfirma) in das Massenspektrometer konnten Kompensationsmessungen nach dem Einzelauffängerverfahren durchgeführt und dadurch die Meßgenauigkeiten wesentlich heraufgesetzt werden. Bei exaktem Arbeiten war es dann möglich, die Schwefelisotopenverhältnisse auf $3/10^0/00$ reproduzierbar zu erhalten.

b) Anwendung der Schwefelisotopenbestimmungsmethode auf lagerstättenkundliche Probleme:

Die Überprüfung der Schwefelisotopenverteilung wurde zunächst an einer gut erkundeten Lagerstätte begonnen. Auf einem ausgedehnten Gang des Freiburger Bezirks, der mit kiesig-blendigem, nicht mobilisiertem und eindeutig von einer palinogenen Schmelze ableitbarem Material gefüllt war, wurden längs zweier Profile (in ca. 700 m senkrechtem Abstand voneinander), die dem Verlauf von Isothermalflächen folgten, Pyrite und Galenite entnommen und diese einer spektrochemischen und massenspektrometrischen Untersuchung unterzogen. Es ergab sich eine erstaunliche Konstanz der Isotopenverhältnisse für die Sulfide beider Profile. Die Abweichung in den Werten der einzelnen Proben voneinander betrug max. $1^0/00$. Der Mittelwert der $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ -Verhältnisse lag bei 22,21. Bei einem Vergleich der Durchschnittshäufigkeitswerte des Materials des Ganges ließ sich einmal ein kleiner Unterschied in den $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ -Verhältnissen der gleichen Probenart zwischen den Profilen, zum anderen zwischen älterem und jüngerem Mineral feststellen (Bleiglanz ergab einen größeren Verhältniswert als Pyrit), der vermutlich auf Thermodiffusionsvorgänge in den Hydrothermen zurückgeführt werden kann.

In der Gegenüberstellung von Spurenelementgehalten, — wo der Einbau ins Sulfidgitter temperaturabhängig ist — und von $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ -Werten zeigte sich bei den Einzelwerten kein Zusammenhang, in den Mittelwerten jedoch in dem Sinne, daß großen Häufigkeitsverhältnissen niedrige Gehalte an Kobalt und hohe Gehalte an Wismut entsprachen.

Die Untersuchungen wurden nun vom Zentralteil aus auf den Süden der Freiburger Lagerstätte ausgedehnt. Da sich aber dort der gleiche Verhältniswert wie auf dem Gang des mittleren Lagerstättengebietes ergab, konnte die Feststellung getroffen werden, daß innerhalb der kb-Formation des Erzvorkommens von Freiberg eine gleichmäßige Schwefel-Isotopenverteilung herrscht.

Daraus war wiederum abzuleiten, daß zur Isotopencharakterisierung einer magmatisch-hydrothermalen Lagerstätte nur eine geringe Anzahl von Proben benötigt wird.

Gemäß der Vorstellung einer Verknüpfung aller hydrothermalen Lagerstätten des Erzgebirges mit auf einen Granitpluton zurückführbaren Graniten wurden an obige Untersuchungen verschiedene Isotopenstudien in der kb-Formation einer mittelerzgebirgischen Lagerstätte (Marienberg) angeschlossen. Der dort erhaltene

Durchschnittsverhältniswert von 22,23 lag um 1‰ höher als der Wert aus den Freiburger Vorkommen, d. h., die von den Graniten einer gemeinsamen Reihe herleitbaren Lagerstätten weisen (innerhalb der kb-Formation) einheitliche Schwefelisotopenhäufigkeiten auf.

Nun wurden die Abscheidungen aus den Restlösungen von Graniten der älteren und jüngeren Gruppe miteinander verglichen. Die Proben aus der edlen Quarzformation (von Kleinvoigtsberg) und die aus der kb-Formation von Freiberg zeigten in den Isotopenverhältnissen Unterschiede von $\approx 2\text{--}2,5\text{‰}$.

Betrachtet man die altersmäßig verschiedenen Lagerstätten, so ergibt sich mit abnehmendem Alter eine zunehmende Anreicherung an dem leichteren Schwefelisotop, die sehr wahrscheinlich durch Thermodiffusionseffekte im Stammagma selbst zu erklären ist.

Wegen der guten Übereinstimmung der Schwefelisotopenverhältnisse in den erzgebirgischen Vorkommen wurde ein Zug von südeuropäischen tertiären metasomatischen Blei-Zink-Lagerstätten untersucht. Obwohl diese sich über ein sehr großes Gebiet erstrecken (ca. 550 km Luftlinienentfernung von Avala—Madan, wenn man die kleinasiatische Lagerstätte bei Trapezunt noch mit berücksichtigt, 1650 km Luftlinienstrecke von Avala nach Gümüş-Hane), ist eine bemerkenswerte Einheitlichkeit in der Schwefelisotopenverteilung festzustellen, die auf eine gemeinsame Quelle hindeutet.

Der Unterschied in den Schwefelisotopenhäufigkeitswerten zwischen diesem Gebiet und Freiberg beträgt $\approx 0,10$.

Man kann somit zu der verallgemeinernden Schlußfolgerung kommen, daß nicht nur in einer Lagerstätte, sondern in allen Lagerstätten eines Vererzungsbezirkes, wo ionare Lösungszufuhr erfolgte und wo die Erzabscheidung sich über einen längeren Zeitraum erstreckte, eine ziemlich gleichmäßige Schwefelisotopenverteilung zu erwarten ist.

Auch die Frage, ob durch Umkristallisation bzw. Umwandlung von Mineralen eine Isotopenfraktionierung eintritt, wurde am Rande mit betrachtet. Die Analyse ließ aber keine Verschiebung im Schwefelisotopenverhältnis sowohl bei den umkristallisierten Mineralen der edlen Braunspatformation in Freiberg als auch bei den in Umwandlung von Magnetkies zu Pyrit begriffenen Mineralen der kb-Formation erkennen.

Eine Isotopenbetrachtung der bisher als eine spätere Abfolge des Freiburger Plutons angesehenen fba-Formation erbrachte jedoch die Tatsache, daß zwar einige Werte dem kb-Verhältnis entsprachen, der größte Teil aber über dem kb-Wert lag. — Während sich innerhalb eines Ganges relativ konstante Verhältnisse der Schwefelisotope beim Bleiglanz ergaben, streuten die Pyritwerte erheblich. — Drei Erklärungsmöglichkeiten für diese Ergebnisse wurden überprüft. Doch konnte in Verbindung mit den allerdings noch in zu geringer Zahl vorliegenden $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ -Werten der die Sulfide dieser Abfolge begleitenden Baryte keine dieser Hypothesen, die alle auf dem Freiburger Granit als Erzbringer basieren, den erhaltenen Isotopenverhältnissen gerecht werden. Durch gewisse Austauschvorgänge und örtliche Oxydations-

und Reduktionsprozesse ließen sich zwar die starken Streuungen in den Verhältnissen der Pyrite und der Schalenblende bei nebeneinander vorkommendem Sulfid und Sulfat erklären (wie auch in verschiedenen Publikationen angeführt wird), aber entsprechend dem Mengenverhältnis von Baryt zu Sulfid in der fba-Formation kann die ursprüngliche Isotopenverteilung in der Quelle der fba-Lösungen nicht mit der in den Graniten identisch gewesen sein.

Entsprechend dem heutigen Stand der Kenntnis kann noch keine definitive Aussage hierüber gemacht werden, aber es erscheint so, als ob sowohl Sulfid als auch Baryt durch Soltransport zugeführt wurden (ob aus der gleichen oder aus verschiedenen aber höchstwahrscheinlich nicht granitischen Quellen, steht noch offen) und dabei ältere Sulfide mobilisiert wurden. (Das entspräche offenbar der Ansicht von Baumann, nur daß dieser eine granitische Herkunft annahm).

Ein Vergleich der fba-Formation von Freiberg mit der entsprechenden Formation der westerzgebirgischen Lagerstätte von Schneeberg zeigt, daß in letzterer die Isotopensituation ganz ähnlich der von Freiberg ist, nur entsprechend dem geringen Bleiangebot keine neue Blei-Zink-Zufuhr stattgefunden zu haben scheint.

Zusammenfassend läßt sich somit folgendes festhalten:

1. In den älteren, auf einen Granit zurückführbaren hydrothermalen Abfolgen der erzgebirgischen Lagerstätten ist eine einheitliche Schwefelisotopenverteilung vorhanden.
2. Kleine Unterschiede in den $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ -Verhältnissen dürften mit großer Wahrscheinlichkeit auf engräumige Thermoeffusionseffekte und auf Termodiffusionsvorgänge im Magma zurückzuführen sein.
3. Durch Häufigkeitsbestimmungen von Schwefelisotopen lassen sich deutlich Vererzungsbezirke feststellen (Erzgebirge, Gebiet der tertiären Blei-Zink-Lagerstätten).
4. Bei einer einheitlichen Magmenquelle sind für Primärabsätze konstante Verhältnismerte zu erwarten (das ergab sich in Übereinstimmung mit verschiedenen Veröffentlichungen). Es ist noch zu überprüfen, inwieweit das für alle Lösungen gilt. Es scheint aber so, als ob das nicht nur auf ionare Lösungen beschränkt zu bleiben braucht, sondern, worauf die einheitlichen PbS-Werte innerhalb eines Ganges hinweisen, auch auf Sole übertragen werden könnte.
5. Die Isotopenuntersuchungen an Material aus der fluorbarytischen Bleierzformation des Erzgebirges deuten auf eine nicht granitische Quelle der Absätze hin. (Ob diese in Zusammenhang mit dem finalen Vulkanismus steht, bedarf noch einer Klärung).

Die vorliegende Arbeit stellt erst einen Anfang der Isotopenforschung im Dienste der Lagerstättenlehre in der DDR dar. Es liegt ein weites und interessantes Aufgabengebiet offen, das, wie schon erwähnt, von großem Nutzen bei der Abschätzung von Erzvorräten und für den Ansatz von Lagerstättenprospektionen sein kann.

Literatur

Teil I und Teil II

- [1] AULT, W. U.: Isotopic fractionation of sulphur in geochemical processes. *Researches in Geochemistry v. Abelson*, New York 1959, S. 241—259.
- [2] BILTZ, H. und W.: Ausführung quantitativer Analysen. Zürich 1947: Hirtzel-Verlag, S. 313.
- [3] EWALD und HINTENBERGER: Methoden und Anwendungen der Massenspektroskopie Weinheim 1953: Verlag Chemie GMBH.
- [4] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. Nr. 9, Schwefel. 1959.
- [5] HOUBEN-WEYL: Methoden der Organischen Chemie. 4. Aufl., Bd. III, Teil 1: Physikalische Methoden von JENCKEL und DÖRRENBURG. Stuttgart 1955: Georg Thieme Verlag, S. 693—750.
- [6] RANKAMA, K.: Isotope Geology. Pergamon Press 1954, S. 276—289.
- [7] THODE, HG., MACNAMARA, J., und COLLINS, C. B.: Natural variations in the isotopic content of sulphur and their significance. *Can. J. Research*, 1949, S. 361—373.
- [8] THODE, HG., MACNAMARA, J., und FLEMMING, W. H.: Sulphur isotope fractionation in nature and geological and biological time scales. *Geochim. et Cosmochim. Acta* (1953) 3, S. 235—243.
- [9] THODE, HG., WANLESS, R. K., und WALLOUCH, R.: The origin of native sulphur deposits from isotope fractionation studies. *Geochim. et Cosmochim. Acta* (1954) 5, S. 286—298.
- [10] VINOGRADOV, A. P., CHUPAKHIN, M. S., GRINENKO, V. A., und TROFIMOV, A. V.: Die Isotopenzusammensetzung von Schwefel und die Beziehung zum Alter von Pyriten sedimentären Ursprungs. *Geokhimiya* (1956) 1, S. 96—105.
- [11] WESTPHAL, W.: Physikalisches Wörterbuch 1952.
- [12] ZEISE, H.: Thermodynamik, Bd. III/2. Leipzig: Hirtzel-Verlag, S. 35.
- [13] Atlas Werke, Bremen Bedienungsanleitung.

Teil III

- [1] AULT, W. U.: Isotopic fractionation of sulphur in geochemical processes. *Researches in Geochemistry v. ABELSON*, New York 1959, S. 241—259.
- [2] AUSTIN und SLAWSON: *American Mineralogist*, vol. 46 Sept.—Okt. 1961, S. 1132—1140.
- [3] BAUMANN, L.: Tektonik und Genesis der Erzlagerstätte von Freiberg (Zentralteil). *Freib. Forsch.-H. C 46* (1958).
- [4] BRANDES, W.: Über die zwei Vererzungsperioden in den Freiburger und Oberharzer Gangrevieren. *Z. f. prakt. Geologie* 38 (1930) S. 106.
- [5] CISSARZ, A.: Lagerstätten und Lagerstättenbildung in Jugoslawien in ihrer Beziehung zu Vulkanismus u. Tektonik. *Rasprave zavoda za geološko i geofizičko istražvanje N. R. Srbje. Sveska VI*, Beograd 1956.
- [6] D'ANS—LAX: Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Berlin, Springer Verlag 1943.
- [7] GAVELIN, S., PARWEL, A., und RYHAGE, R.: Sulphur isotope fractionation in sulfide mineralization (*Economic Geology*, Vol. 55 (1960) S. 510—530).
- [8] GROSSE, S., KOPF, SONNTAG: Ergebnisse der Gravimetermessungen im Westerzgebirge. *Freib. Forsch.-H. C 110*.
- [9] HEGEMANN, FR.: Die geochemische Bedeutung von Kobalt und Nickel im Pyrit. *Z. f. angewandte Mineralogie* Bd. IV, 1954, Heft 2/3.

- [10] LEUTWEIN, FR., HERRMANN, A. G.: Kristallchemische und geochemische Untersuchungen über Vorkommen und Verteilung des Wismuts im Bleiglanz der kiesig-blendigen Formation des Freiburger Gangreviers. *Geologie* 1954, H. 8, S. 1039—56.
- [11] MÜLLER, H.: Die Erzgänge des Freiburger Bergreviers, Leipzig. Erläuterungen zur geol. Spezialkarte von Sachsen, 1901.
- [12] OELSNER, CH.: Ergebnisse der Gravimetermessungen im Osterzgebirge, in Vorbereitung.
- [13] OELSNER, O. W.: Beiträge zur Kenntnis der kiesigen Bleiformation. *Sächs. Jb. f. d. Berg- u. Hüttenwesen*, 1930, S. 3—50.
- [14] OELSNER, O. W.: Die Abhängigkeiten der Paragenesen erzgeb. Lagerstättenbezirke vom Intrusionsalter der zugehörigen Granite. *Freib. Forsch.-H. C 3* (1952 a), S. 24—34.
- [15] OELSNER, O. W.: Die pegmatitisch-pneumatolytischen Lagerstätten des Erzgebirges mit Ausnahme der Kontaktlagerstätten. *Freib. Forsch.-H. C 4* (1952 b).
- [16] OELSNER, O. W.: Die Lagerstätten des Freiburger Bezirks. *Bergbautechnik* 2 (1952 c) S. 555—561.
- [17] OELSNER, O. W.: Zur Frage der Entstehung der saxonischen Lagerstätten, speziell auf den Randspalten des Thüringer Waldes. *Geologie* 5 (1956) Nr. 8, S. 685—694.
- [18] OELSNER, O. W., BAUMANN, L.: Über die Konstruktion von Isothermalfächen in einem Lagerstättenbezirk als Hilfsmittel zur Abschätzung möglicher Erzvorräte. *Neue Hütte*, 2 (1957) H. 1, S. 205—213.
- [19] OELSNER, O. W.: Die erzgebirgischen Granite, ihre Vererzung und die Stellung der Bi-Co-Ni-Formation innerhalb dieser Vererzung. *Geologie* 7 (1958) H. 3—6.
- [20] OELSNER, O. W.: Erzlagerstätten. 3. Lehrbrief Bergakademie Freiberg, Fernstudium 1959.
- [21] OELSNER, O. W.: Bemerkungen zur Bedeutung von Assimilationsvorgängen bei der Intrusion initialer Magmen zur Genese oxydischer Geosynklinallagerstätten. Copenhagen, Report of the International Geological Congress XXI Session Norden, 1960.
- [22] OELSNER, O. W.: Möglichkeiten zur Mobilisation von Blei-Zink-Erzen aus bestehenden Lagerstätten und Kriterien zu ihrer genetischen Einstufung. *Neues Jahrb. Mineralogie*, 94. Festband Ramdohr, 1960, S. 98—120.
- [23] OELSNER, O. W.: Mineralogisch-geochemische Probleme der physikalischen Altersbestimmung. *Chemie der Erde*, im Druck.
- [24] PIETSCH, K.: Abriß der Geologie von Sachsen. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin, 1956.
- [25] SAKAI, H.: Fractionation of sulphur isotopes in nature. *Geochim. et Cosmochim Acta* 1957, Vol. 12 pp. 150—169.
- [26] SCHNEIDERHÖHN: Erzlagerstätten (Kurzvorlesung). Picator-Verlag Stuttgart, 1949.
- [27] SMIRNOW, S. S.: Die Oxydationszone sulfidischer Lagerstätten. Akademie-Verlag Berlin, 1954.
- [28] STARKE, R.: Die Strontiumgehalte der fba-Baryte des Freiburger Lagerstättenbezirkes. *Bergakademie* 14 (1962), H. 4/5, S. 282—86.
- [29] SCHTSCHERBAKOW: Die neue sowjetische geochronologische Zeittafel. Akademie-Verlag Berlin 1961.
- [30] TISCHENDORF, G.: Paragenetische und tektonische Untersuchungen auf Gängen der fba-Formation, insbesondere am Halsbrücker Spat. *Freib. Forsch.-H. C 18* (1955).
- [31] VINOGRADOV, A. P., TUGARINOV, A., ZHIROWA, V. V., SYKOW, S. J., KNORRE, K. G., und LEBEDEV, V. J.: Über das Alter der Granite und Erzvorkommen in Sachsen. *Freib. Forsch.-H. C 57* (1959).
- [32] VINOGRADOV, A. P., TARASOV, S. J.: Die Isotopenzusammensetzung des Bleis in Kieserz-lagerstätten des Urals. *Geochimija* 1960, 6, S. 475—489.
- [33] WESTPHAL, W.: *Physikalisches Wörterbuch*, 1952.

FREIBERGER FORSCHUNGSHEFTE

Schriftenreihe für alle Gebiete der Montanwissenschaften

C 87

MINERALOGIE - LAGERSTÄTTENLEHRE

JOACHIM LÖFFLER

Die Carnallitgesteine des Raumes Aschersleben-Schierstedt

Format 17 × 24 cm — 63 Seiten — 27 Bilder — 7 Tabellen — DM 6,—
Erschienen Januar 1960

Die Arbeit gliedert sich in drei wesentliche Abschnitte: nach einer einleitenden Beschreibung der geologischen, stratigraphischen und tektonischen Verhältnisse des Gesamtgebietes Aschersleben — Schierstedt werden die geologischen Verhältnisse an Hand der Gruben-aufschlüsse diskutiert.

Ein zweiter Abschnitt behandelt Probleme der Umwandlung des Kalisalzlagers, wobei die Zeugnisse für eine metamorph-metasomatische Veränderung des Flözes Staßfurt ausgewertet werden.

Der dritte Teil der Arbeit ist der Beschreibung der petrographischen Verhältnisse, des Mineralinhalts und der Gefügeverhältnisse gewidmet.

Die Untersuchungsergebnisse zeigten, daß das kalisalzfreie Gebiet des Ascherslebener und Schierstedter Sattels anders als bisher abgegrenzt werden muß. Das geschichtete Carnallitgestein geht infolge tektonischer Einwirkung allmählich in Trümmern carnallit über. Die Ursache für eine fazielle Differenzierung des Kalisalzlagers im Gebiet Aschersleben — Schierstedt bilden nach Ansicht des Verfassers Metamorphoselaugen, deren Herkunft ungeklärt blieb. Autigenen Laugen wird für eine Metamorphose keine Bedeutung beigemessen. Die Hartsalzentstehung erfolgte sekundär, aber in jedem Falle prätektonisch.

A K A D E M I E - V E R L A G . B E R L I N

FREIBERGER FORSCHUNGSHEFTE

Schriftenreihe für alle Gebiete der Montanwissenschaften

Reihe C Geowissenschaften

C 92

MINERALOGIE — LAGERSTÄTTENKUNDE

HANS JÜRGEN RÖSLER

Zur Petrographie, Geochemie und Genese der Magmatite und Lagerstätten des Oberdevons und Unterkarbons in Ostthüringen

Format 17 × 24 cm — 275 Seiten — 106 Bilder — 49 Tabellen — 1 Beilage — DM 25,—

Die oberdevonischen und unterkarbonischen basischen und sauren Magmatite (Diabase, Spilite, Quarzkeratophyre, Quarzporphyre) am Westrand des Bergener Sattels (Ostthüringen) werden eingehend petrographisch und geochemisch bearbeitet. Von den Eisenerzen des sog. Schleizer Troges werden die Ergebnisse mineralogischer Untersuchungen mitgeteilt. Genetische Betrachtungen werden bei den Sedimenten u. a. zur Frage der Rotschiefer-, Phosphorit- und Kohlenkalkbildung angestellt, während bei den Eruptivgesteinen die substantielle Entwicklung des Vulkanismus während des Oberdevons und Unterkarbons sowie Differentiations- und Assimilationsprobleme behandelt werden.

A K A D E M I E - V E R L A G · B E R L I N

FREIBERGER FORSCHUNGSHEFTE

Schriftenreihe für alle Gebiete der Montanwissenschaften

Reihe C Geowissenschaften

C 106

MINERALOGIE — LAGERSTÄTTENKUNDE

HANS-JOACHIM BAUTSCH

Mineralogisch-petrographische Untersuchungen an Chrommagnetit- und Forsteritsteinen

Format 17×24 cm — 75 Seiten — 45 Bilder — 18 Tabellen — DM 7,—

Die Arbeit ist eine methodische Anleitung zur Untersuchung von feuerfesten Materialien. Der erste Teil (Abschn. 2) befaßt sich mit den mikroskopischen Untersuchungsversuchen und der mikroskopischen Physiographie von Magnetit-, Chrommagnetit- und Chromerzsteinen, wie sie in Siemens-Martin-Öfen Verwendung finden. Die auflichtmikroskopischen Verfahren der qualitativen und quantitativen Mineraldiagnose und Gefügekennzeichnung sind ausführlich dargestellt. Zur Berechnung der normativen Zusammensetzung aus der chemischen Analyse wurde eine neue Methode ausgearbeitet.

Im zweiten Teil (Abschn. 3—6) werden einige Ergebnisse über statische Untersuchungen in Teilen der entsprechenden Oxydsysteme und Beobachtungen an gebrauchten Steinen mitgeteilt. Zur Untersuchung von Schmelzdiagrammen wurde die differentialthermoanalytische Methode herangezogen. Bei den Forsteritsteinen zeigt sich eine intensive Regelung der Forsteritkristalle durch Umkristallisation im Temperaturgefälle und die Bildung einer Glasmatrix.

A K A D E M I E - V E R L A G · B E R L I N