

Geochemische Charakterisierung von Goldvorkommen in Europa

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Naturwissenschaftlichen Fakultät III - Agrar-, Geowissenschaften,
Mathematik und Informatik
der



Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
von

Dipl. Ing. Alexander Schmiderer

Betreuung:

Prof. Dr. Gregor Borg
Institut für Geowissenschaften, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Prof. Dr. Ernst Pernicka
Institut für Ur- und Frühgeschichte und Archäologie des Mittelalters
Eberhard-Karls-Universität Tübingen

Spielberg, September 2008

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen bedanken, welche zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen haben. Insbesondere möchte ich mich bei folgenden Personen und Institutionen bedanken:

Meiner Familie sowie Julia, welche mir auch in schwierigen Zeiten stets eine zuverlässige Stütze waren und mir bei Vielem weiter halfen. Ohne sie wäre ich heute wahrscheinlich nicht so weit.

Herrn Prof. Dr. Gregor Borg für die Vermittlung des Themas, der Vielzahl an produktiven Diskussionen sowie den gemeinsam unternommenen Geländeexkursionen.

Herrn Prof. Dr. Ernst Pernicka für die sehr herzliche Aufnahme im Curt Engelhorn Zentrum für Archäometrie und der Möglichkeit, die notwendige Analytik dort durchführen zu können.

Jenen Privatpersonen und Institutionen, welche mich mit Probematerial und profundem Fachwissen versorgten. Dies sind: René Apfelknab, Dr. Frantisek Bakos, Dr. Petr Morávek, Dr. Josef Mörtl, MUL Leoben, NHM Wien, Prof. Dr. Werner Paar, Dr. Hubert Putz, Dr. Markus Schade, Werner Störck, Universität Salzburg, Heimo Urban, MSc. Peter Zitnan.

Dr. Michael Brauns sowie DI Bernd Höppner für die konstruktiven Diskussionen und die ungemeine Hilfe im Labor.

Frau Dipl. Arch. Sandra Schlosser sowie Dr. Mike Haustein für den intensiven fachlichen sowie privaten Austausch und die gemeinsame Geländezeit in der Slowakei.

Prof. Dr. Detlef Günther des Departments für Chemie und angewandte Biowissenschaften auf der ETH Zürich für die immense Unterstützung bei der Methodenentwicklung für die Laser-Ablationsmessungen und die herzliche Aufnahme in seinem Laboratorium. Ich hoffe ich kann dies irgendwann wieder gut machen.

Dipl. geol. Stephanie Klatt und Dipl. geol. Sebastian Stelter unterstützten mich tatkräftig bei der Geländearbeit und bei der Verkostung der Weinspezialitäten aus Pukanec.

Dem Arbeitsbereich Mineralogie und Geodynamik der Universität Tübingen, insbesondere Dr. Thomas Wenzel für die Unterstützung bei der Mikrosondenanalytik.

Den Kollegen der Martin Luther Universität Halle sowie dem CEZA in Mannheim, welche mir beruflich wie privat weiter halfen und bisher noch nicht genannt wurden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie meinen Eltern für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

Abkürzungen, Begriffsdefinitionen

a = Aktivität [$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$]

ABCD = Alpen-Balkan-Karpaten-Dinariden Orogen

AMU = Atommasseneinheit

BMMB = Balkan Magmatischer and Metallogenetischer Gürtel

CCT = Kollisionsgas Technologie

Drift = Zeitliche Veränderung des Ausgangssignals bei stabilem Eingangssignal

DTA = Differenzthermoanalyse

EDX = Energiedispersive Röntgenanalytik

EMS = Elektronenstrahlmikrosonde

ged. = gediegen

Hz = Herz

ICP-MS = Induktiv gekoppelte Plasma - Massenspektrometrie

KED = Kontrollierte Energie Diskriminanz

LA = Laser Ablation

n = Anzahl der Proben oder Messwerte

NWG = Nachweisgrenzen

Oxidrate = Verhältnis des Messwertes eines Elementes zum Messwert dessen Oxides

Oz. = Feinunze

PCA = Hauptkomponentenanalyse

PGE = Platingruppenelemente

ppb = parts per billion = $10\text{E}-9$

ppm = parts per million = $10\text{E}-7$

REM = Rasterelektronenmikroskop

RSD = Relative Standardabweichung

SEDEX = Sedimentär exhalativ

SEE = Seltenerdeelemente

SRM = Standard Referenz Material

SyXRF = Synchrotron Röntgen Fluoreszenz

TG = Thermogravimetrie

VIAS = Vienna Institute of Archaeological Sciences

VKB = Veränderter Kornbereich

WDX = Wellenlängendispersive Röntgenanalytik

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit soll prinzipiell klären, ob die Spurenelementanalytik für die Provenienzanalyse von Goldartefakten anwendbar ist. Die im ersten Projektabschnitt durchgeführter Probenbeschaffung zeigte, dass Gold in Kleinstvorkommen extrem weit verbreitet ist. Die Anzahl der bekannten Seifengoldvorkommen ist überwiegend von der Bearbeitungsdichte (meist durch lokale Goldwäscher) abhängig und weniger ein Spiegel der tatsächlichen Vorkommensverteilung. Andererseits ist aber zu beobachten, dass sich auch die Vielzahl der Kleinstvorkommen in Lagerstättenprovinzen formiert und daher durchaus wissenschaftlich greifbar ist. Den zweiten wichtigen Teil der Arbeit machte die Entwicklung der Messmethodik aus. Die angewandte Laser Ablation ICP-MS ist eine für die Spurenelementanalytik von Gold noch sehr junge Methodik. Es konnte eine Methode entwickelt werden, welche die Vorteile der Lösungskalibration mit jener der Festkörperkalibration verbindet und so zu einer bisher unerreichten Präzision und Genauigkeit der Analyse verhilft. Im dritten Teil der Arbeit wurde unter Anwendung klassischer lagerstättenkundlicher Arbeit (Mikroskopie, EMS, REM) die Vorarbeit für die Spurenelementanalytik gelegt. Die dabei bestimmten morphologischen Eigenschaften sowie Einschlüsse und Zonierungen waren wichtige Eingangsparameter für die anschließende Spurenelementanalytik. Diese Analytik bildet das Herzstück der Arbeit. Durch die hohe Ortsauflösung bei Nachweisgrenzen meist unter einem ppm boten sich Möglichkeiten zur Schaffung einer bisher unerreichten Datenbasis. Neben der primären Fragestellung der Provenienzanalyse konnten Fragen zur supergenen Veränderung im Randbereich der Goldkörner während des Seifengoldtransportes sowie zur Veränderung der Spurenelementzusammensetzung während des Verhüttungsprozesses bei unterschiedlichen Bedingungen (oxidierend, reduzierend) geklärt werden. Mittels statistischer Methoden und Werkzeuge wurden diese Daten aufbereitet und interpretiert. Dabei konnte gezeigt werden, dass je nach im Gold enthaltenem Spurenelement der Einfluss extrinsischer Faktoren auf diese sowohl unbedeutend als auch gravierend sein kann. Basierend auf diese Erkenntnisse wurde für den Vergleich von Goldvorkommen mit Artefakten eine Elementsuite ausgewählt, welche weitgehend unverändert vom Goldvorkommen in das Artefakt übertragen wird. Die Auswertung der Daten ergab, dass die Herkunft der Himmelsscheibe von Nebra auf wenige der untersuchten Gebiete eingeschränkt werden konnte.

Neben diesen Erkenntnissen wurde auch versucht, basierend auf den Ergebnissen der Arbeit einen Blick in die Zukunft der Provenienzanalyse zu werfen. Dabei zeigte sich, dass insbesondere die Muster der Platingruppenelemente sowie die Isotopensignatur von Blei und eventuell auch von Osmium und Zinn ein möglicher Ansatz für die Zukunft der Provenienzanalyse sein könnten.

Summary

The present work should clear in principle whether the trace element analytics are applicable for the provenance analysis. The test procurement carried out in the first project segment showed that gold is extremely widespread in small sized occurrences. In particular the number of the known placer occurrences is prevailing from the treatment density (mostly by local gold panners) dependent. However, on the other hand, is to be observed that also the huge number of the small sized occurrences is formed itself in circumscribed provinces and is absolutely academically handy, hence. The development of the measuring methodology put out the second important part of the work. One is the applied lasers Ablation ICP-MS for the trace element analytics of gold still very young method. A method could be developed which connects the advantages of the liquid calibration with that of the solid calibration and helps thus to up to now unequalled precision and exactness. In the third part of the work the preliminary work was laid under use more classically of petrographical work (microscopy, EMS, REM) for the trace element analytics. The besides certain morphological qualities as well as inclusions and zonations were important initial parameters for the next trace element analytics. The trace analytics is the main part of the thesis. By the high local resolution with detection limits mostly below one ppm came up possibilities to the creation of an up to now unequalled data base. Beside the primary question of the provenance analysis questions could be cleared for the supergenen change in the rims of the gold grains as well as for the change of the trace element composition during the smelting process with different conditions (oxidising, reducing). By means of statistical methods and tools these data were compiled and interpreted. Besides, it could be shown that according to trace element contained in the gold the influence of extrinsic factors on this can be unimportant as well as serious. Based on this knowledge an element suite which will transfer widely consistently from the gold deposits into the artefact was selected for the comparison of the gold deposits with the artefacts. The evaluation of the data showed, that the origin of the Sky Disc of Nebra could be limited to few of the examined areas. Beside this knowledge it was also tried to throw a look in the future of the provenance analyses based on the results of this work. Besides, appeared that in particular the patterns of the platinum group elements as well as the isotope signature of lead and, perhaps, also from osmium and tin could be a possible beginning for the future of the provenance analysis.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	8
2	Goldvorkommen in Europa.....	9
2.1	Goldvorkommen des Variszikums in Europa	9
2.1.1	Goldvorkommen in Tschechien sowie den angrenzenden deutschen und polnischen Gebieten	9
2.1.1.1	Übersicht über die auftretenden Goldvererzungstypen.....	10
2.1.1.2	Zuordnung der Goldvererzungen zu den großtektonischen Einheiten der Böhmisches Masse und angrenzender Gebiete	13
2.1.2	Vorkommen des Harzes und des Rheinischen Schiefergebirges	21
2.2	Alpiden	24
2.2.1	Alpen.....	24
2.2.1.2	Karpaten, Balkan	33
2.3	Seifengoldvorkommen innerhalb der untersuchen Einheiten	40
2.4	Abschätzung des prähistorischen Lagerstättenpotenzials	40
3	Probenahme, Probenbeschaffung und Proben-verwaltung	43
4	Mikroskopische und Mikrosondenuntersuchungen	43
4.1	Auflichtmikroskopie.....	44
4.2	Rasterelektronenmikroskopie (REM), Mikrosonde (EMS).....	45
4.2.1	Morphologische Untersuchungen.....	45
4.2.1.1	Vergleich der Einschlüsse im Gold mit dem Lagerstättentypus.....	47
4.3	Synchrotron-Röntgenfluoreszenz (SyXRF)	54
5	Methodenentwicklung LA-ICP-QMS, LA-Messungen	55
5.1	Geräteoptimierung – Gerätesetup	55
5.1.1	Chemisch-physikalische Einflüsse durch den Ablationsvorgang	58
5.1.2	Partikeltransport, Partikelgröße	58
5.1.3	Ablationsgas, Oxidfaktoren, Geräteeinstellung („Tuning“).....	60
5.1.3.1	Auswahl des Ablationsgases.....	60
5.1.3.2	Auswahl der Gerätebetriebsart	61
5.1.3.3	Interferenzen, Elementüberlagerungen	61
5.2	Quantifizierung der Messung	63
5.2.1	Quantifizierung mittels Festkörperstandards.....	64
5.2.2	Quantifizierung mittels Lösungsstandards	65
5.2.2.1	Messung von Hauptelementen mittels LA-ICP-MS	65
5.2.2.2	Wiederholbarkeit der Messungen bei Lösungskalibration.....	66
5.2.3	Kombinierte Quantifizierung mittels Lösungen und Festkörperstandards	66
5.2.3.1	Messfehler, Nachweisgrenzen	66
5.2.3.2	Gegenüberstellung des Messfehlers bei rein lösungskalibrierter Messung	67
5.3	Ergebnisse der Spurenelementmessungen – Vergleich mit Artefaktgold	70
5.3.1	Auswahl der für das Fingerprinting signifikanten Variablen	70
5.3.2	Elementassoziationen in Bereichen unterschiedlicher Silbergehalte desselben Korns	70
5.3.2.1	Spurenelementsignaturen in Kern- und Randzonen desselben Korns.....	71
5.3.3	Streuung der Spurenelemente innerhalb eines Vorkommens.....	74

5.3.3.1	Statistische Kennwerte zur Streuung von Spurenelementen innerhalb eines Vorkommens.....	75
5.3.3.2	Fallbeispiele zur Streuung von Spurenelementkonzentrationen und deren Ursachen..	76
5.3.4	Vergleich der geologischen Rahmenbedingungen mit den Spurenelementensignaturen.....	80
5.3.4.1	Vorkommen der Assoziation Au-PGE-(Se) im Bereich der postvariszischen Diskordanz	80
5.3.4.2	Vorkommen des Gold-Antimontyps.....	85
5.3.4.3	Neogene und kretazische Vorkommen der Karpaten (Porphyries, Epithermalsysteme)	89
5.3.4.4	„Variszische“ Vorkommen Tschechiens und Bayerns.....	91
5.3.4.5	Vorkommen der Ostalpen (Tauernfenster, Ostalpin).....	95
5.3.4.6	Weitere untersuchte, bisher nicht abgehandelte Vorkommen	97
5.3.4.7	Vorkommen großer Flüsse (Rhein, Donau, Mur).....	98
5.3.4.8	Diskussion der Spurenelementensignaturen	103
5.3.5	Vergleich der Platingruppenelemente (PGE) innerhalb der Vorkommen sowie der untersuchten Artefakte.....	104
5.3.6	Vergleich der untersuchten Goldvorkommen mit ausgewählten Artefakten.....	108
5.3.6.1	Herkunftsbestimmung der Himmelscheibe von Nebra und der anderen untersuchten Artefakte	109
5.4	Bleiisotopenmessung mittels Laser Ablation	117
5.5	Schmelzversuche	121
5.6	Zinn in Goldvorkommen	123
5.6.1	Lagerstättenbeispiele für Zinn-Goldparagenesen.....	124
5.6.2	Kontamination von Artefakten mit Zinn während der Verhüttung	125
5.6.2.1	Verschleppung von gediegenem Zinn, Beispiel am Goldvorkommen Pukanec.....	125
5.6.2.2	Vergesellschaftung von Kassiterit und ged. Gold	128
6	Gesamtdiskussion	131
7	Literaturverzeichnis	134
8	Anhang.....	141

1 Einleitung

Zur multidisziplinären Untersuchung der 1999 in der Nähe von Nebra (Sachsen-Anhalt) gefundenen „Himmelsscheibe von Nebra“ wurde 2004 mit einem insgesamt sechsjährigen, von der DFG finanzierten Forschungsschwerpunktprogramm (FOR 550) begonnen. Das Projekt ist als Verbund zwischen Naturwissenschaftlern und Archäologen angesetzt und beschäftigt etwa 25 Wissenschaftler.

In der vorliegenden Arbeit wurde thematisch die Herkunft des Goldes für die Goldapplikationen auf der Himmelsscheibe von Nebra bearbeitet. Schwerpunkte waren dabei einerseits die Schaffung einer Datenbasis der Goldvorkommen Mitteleuropas im Hinblick auf Spurenelementmuster. Andererseits wurde auch auf die geochemischen und verhüttungstechnischen Veränderungen des Goldes von der primären Goldquelle bis zur fertigen Applikation eingegangen.

Es konnten Proben von etwa 150 Vorkommen Mitteleuropas beprobt und analysiert werden. Dabei lag der Schwerpunkt der Untersuchung räumlich im Alpen-Karpatenbogen sowie im Variszikums Tschechiens und der angrenzenden deutschen Gebiete in Thüringen und Sachsen.

Thematisch wurde die Arbeit in folgende Einheiten unterteilt: (1) Einführung in die Geologie und Lagerstättenkunde des Untersuchungsgebietes. Ziel dieses Kapitels war die Schaffung eines allgemeinen Überblicks sowie die Zusammenstellung von genetisch ähnlichen Lagerstättenbezirken als Eingangsgröße für die Spurenelementanalytik. (2) Abschätzung des prähistorischen Lagerstättenpotentials. In diesem Kapitel werden die Gehalte von möglicherweise prähistorisch genutzten Goldvorkommen an Hand der derzeit vorliegenden Daten abgeschätzt. (3) Methodenentwicklung der Spurenelementanalytik. Die Entwicklung einer Messmethode für die Spurenelementbestimmung im Gold war ein essentieller Bestandteil der Arbeit. Dabei wurde von physikalisch-chemischen Grundlagen bis hin zur Programmierung eines Auswertemakros das komplette Messsetup etabliert und die entsprechenden Einflussfaktoren erkannt. (4) Mikroskopie, Mikrosonde, REM. Die genannten Methoden wurden begleitend zur Laseranalytik eingesetzt und zielten auf die Erkennung von Einschlüssen und Heterogenitäten im Gold – schon vor den Laseranalysen - ab. (5) Spurenelementanalysen mittels LA-ICP-MS. Dieses Kapitel bildet das Herzstück der Arbeit. Es wurden damit die Lagerstättenproben sowie außerdem mehrere prähistorische Goldartefakte (unter anderem das Gold der Himmelsscheibe von Nebra) untersucht. Daneben wurden Fragestellungen in Bezug auf Verhüttungsprozesse sowie geochemische Veränderungen des Goldes von der Lagerstätte zum Endprodukt beleuchtet. (6) Statistische Auswertung der Daten. Die statistische Auswertung zielte primär auf die Frage der prinzipiellen Unterscheidbarkeit von Goldvorkommen anhand der Spurenelementsignatur sowie auf die auftretenden Heterogenitäten innerhalb eines Vorkommens und deren Ursache. In einem weiteren Schritt wurden die Artefakte mit den Goldvorkommen unter Anwendung multivariater Methoden verglichen. (7) Herkunft von Zinn in Gold. Das Element Zinn tritt neben Kupfer und Silber am häufigsten in Goldartefakten auf – weshalb der Frage der Herkunft dieses eher seltenen Metalls ein eigenes Kapitel gewidmet wurde. (8) Bleisotopenmessungen an Goldproben. Die Ergebnisse und mögliche weitere Anwendungsmöglichkeiten in Bezug auf den Vergleich von Lagerstättenproben und Goldartefakten wurden in diesem Kapitel diskutiert.

Insgesamt liefert die vorliegende Arbeit neben einer umfangreichen Datenbasis in Bezug auf die Spurenelementmuster unterschiedlicher Typen von Goldvorkommen eine detaillierte Zusammenfassung jener Faktoren, welche den Vergleich von Goldvorkommen und Artefakten beeinflussen (Verhüttungsprozesse, Kontaminationen, geochemische Veränderungen während des Transports des Goldes in Sedimenten und Gewässern).

2 Goldvorkommen in Europa

In diesem Kapitel wird ein Überblick über die in den ausgewählten Regionen Europas auftretenden Goldvorkommen geschaffen. Es dient dem Überblick über die Geologie und die an die geologische Entwicklung gebundene Genese der Goldvererzungen. Die geologische Entwicklung wurde etwas ausführlicher gestaltet, um nicht nur die lokale Geologie der einzelnen Goldvorkommen darzustellen, sondern um einen breiteren Kontext für ein übergreifendes Verständnis der Erzgenesen zu schaffen.

Die Gliederung erfolgte vorwiegend anhand der geologischen Großeinheiten beziehungsweise der orogenen Entwicklung Europas. Dadurch ergibt sich eine länderübergreifende Bearbeitung der Goldvorkommen, was eine Gegenüberstellung der verschiedenen Erzprovinzen ermöglicht, welche bisher vielfach durch geographische Einteilungen voneinander getrennt wurden. Dabei wurden jene Gebiete, welche auch analytisch bearbeitet wurden, detaillierter behandelt, um hier einen soliden Hintergrund zu bieten. Im Kapitel zur Interpretation der Spurenelementmessungen wird teilweise auch auf lagerstättenkundliche Aspekte eingegangen. Eine gewisse Wiederholung mancher Aspekte und Vorkommen war dabei unvermeidlich, trägt aber wesentlich zum besseren Verständnis der Zusammenhänge bei.

2.1 Goldvorkommen des Variszikums in Europa

Die variszischen Einheiten bilden den überwiegenden Teil von Mittel- und Westeuropa. Der gesamte variszische Gebirgsgürtel erstreckt sich von den Appalachen und Marokko/Algerien über Europa bis zum Ural und Kleinasien. Die davon zum heutigen Europa zugehörigen Anteile wurden zu großen Teilen von der anschließenden, alpidischen Orogenese überprägt, beziehungsweise in diese eingebaut. Die Kenntnisse über die Varisziden Europas stammen überwiegend aus den variszischen „Massiven“, also variszischen Erhebungen aus der jüngeren Bedeckung. Die äußeren Varisziden sind vielfach nur sehr schwach metamorph und fossilführend. Die zentrale Zone, welche heute teilweise durch die alpidische Orogenese überprägt ist, besteht aus mittel- bis hochmetamorphen Komplexen und altpaläozoischen Orogenresten, welche speziell für die Lagerstättenbildung von wesentlicher Bedeutung waren (Schöneberg and Neugebauer 1997).

Die Gliederung der Varisziden erfolgt in Zonen gleicher tektonischer, magmatischer und fazieller Entwicklung. Diese ursprünglich für die Varisziden in Mitteleuropa gedachte Gliederung wurde auf die Gebiete in Westeuropa ausgedehnt (Ellenberg und Tamain 1980). Dies war deshalb möglich, da die zur Gliederung eingesetzten Grenzen weitgehend Diskontinuitäten der geologischen Entwicklung darstellen. Diese klassischen Zonen des Variszikums sind (1) das Subvariszikum, (2) das Rhenoherynikum, (3) das Saxothuringikum, (4) das Böhmisches Massiv (Moldanubikum, Bohemikum), (5) das Lugikum, Sudetikum und Moravo-Silesikum (Schöneberg and Neugebauer 1997). Südlich des Moldanubikums sind die ehemals variszischen Einheiten durch die Alpen abgeschnitten bzw. überschoben. Auf der iberischen Halbinsel folgt die Iberische Zone als Äquivalent des Moldanubikums, die Westasturische-leonesische Zone und (6) die kantabrische Zone. An diese Großeinheiten angeschlossen treten noch eine Vielzahl weiterer Einheiten auf, welche teilweise auch besprochen werden.

2.1.1 Goldvorkommen in Tschechien sowie den angrenzenden deutschen und polnischen Gebieten

Die Goldvorkommen in Tschechien, insbesondere jene in Böhmen, nehmen innerhalb von Mitteleuropa historisch sowie auch aktuell eine wichtige Stellung ein. Insbesondere die Vorkommen südlich von Prag

im Bereich des Jilové-Gürtels waren zumindest seit dem Mittelalter Hauptlieferant der „goldenen Stadt“ Prag. Die Goldgewinnung setzte sich bis ins 20. Jahrhundert fort und gerade im Zuge des gegenwärtigen (2008) Goldpreises von über 800 \$/Oz. kommt es erneut zu umfangreicher Explorationstätigkeit.

Die Vorkommen im Bayerischen Wald sowie jene in Schlesien werden aufgrund der genetischen und auch geographischen Nähe in dieses Kapitel miteinbezogen.

Die Böhmisches Masse zählt zu den umfangreichsten Grundgebirgskörpern Europas, wobei Gesteine magmatischer und metamorpher Herkunft eine besondere Rolle spielen. Den größten Teil davon bildet das südlichere Moldanubikum, welches im SE auf das Moravo-Silesikum aufgeschoben ist, im Süden taucht es unter der Molassezone nördlich der Alpen ab. Das Bohemikum ist vom Moldanubikum durch tief greifende Störungen, so etwa dem Böhmisches Pfahl, der Zentralböhmisches Störung und der Westböhmisches Störung getrennt (Weber 1997). Es umfasst niedriger metamorphe, zum Teil nicht metamorphe, proterozoische bis devonische Einheiten. Die tektonisch-metamorphe Entwicklung des Bohemikums und des Moldanubikums zeigt multiple Metamorphosen und Deformationen. Das jüngste metamorphe Ereignis ist durch einen allgemeinen Wärmeeintrag zwischen 340-290 Ma und der Bildung von Blastomylonit- und Kataklasitzonen innerhalb des Moldanubikums entlang tektonischer Grenzen repräsentiert. In diese Zeit fällt auch die Bildung der weit verbreiteten, variszischen Granitplutone (360-270 Ma), wie zum Beispiel des Mittelböhmisches Plutons, Südböhmisches Plutons oder im Bayerischen Wald (Morávek 1992). Die Ursachen dieser prävariszischen und variszischen Vorgänge wird kontroversiell diskutiert, konservativ wurde von einer Geosynklinalentwicklung gesprochen, in den letzten Jahren werden aber vermehrt progressive plattentektonische Modelle diskutiert.

2.1.1.1 Übersicht über die auftretenden Goldvererzungstypen

Die Goldvorkommen des Böhmisches Massivs sind durch eine Vielzahl von Goldvorkommen (Primärvorkommen, Seifengoldvorkommen) in prinzipiell unterschiedlichen geologischen Settings charakterisiert. Die überwiegende Anzahl der Vorkommen ist dabei an die Grenze des Bohemikums zum Moldanubikum gebunden. In Tabelle 1 auf Seite 23 ist eine Übersicht über die im Böhmisches Massiv auftretenden Goldvererzungen dargestellt, weiters wurden die untersuchten Vorkommen in die Klassifikation aufgenommen.

Aufgrund der lithologischen und tektonischen Position sowie der paragenetischen und strukturellen Charakteristika können folgende Lagerstättengruppen unterschieden werden:

2.1.1.1.1 (Massiv)-Sulfidvorkommen mit signifikanten Goldgehalten

In dieser Gruppe lassen sich folgende Untertypen bilden

- Goldführende Buntmetallvorkommen
Die Vorkommen dieses Typs zeichnen sich durch Cu-Zn-Pb-Erze aus, in denen untergeordnet Gold auftritt. Gold wurde meist als Beiprodukt gewonnen und ist an tektonische Schwächezonen sowie Bereiche supergener Anreicherung gebunden. Beispiele für diesen Typ sind die Vorkommen Zlaté Hory, Bodenmais, Bayerland-Pfaffenreuth (Lehrberger 1997). Ähnliche Vorkommen sind im Variszikum auch an anderen Stellen entwickelt, auf Zlaté Hory wird im nächsten Unterkapitel näher eingegangen.
- Goldreiche Arsen- / Arsen-Wismutvorkommen
Diese Vorkommen treten einerseits in Form arsenreicher Vorkommen am Nordrand der Böhmisches Masse auf (Zloty Stok / Bergreichenstein in Polen), arsen- und wismutführende Vorkommen sind aus dem bayerischen Moldanubikum bekannt. In diesen Vorkommen auftretende Arsenkies-Löllingit-Erze

führen eine Gold-Maldonitmineralisation. Das Gold ist dabei mit dem Maldonit in Form eines myrmekitischen Gefüges innig verwachsen. Darauf wird im Kapitel „Morphologie“ noch näher eingegangen. Ein typisches Vorkommen dieses Typs ist Gütting-Unterlangau bei Oberviechtach (Lehrberger 1997).

2.1.1.1.2 Goldvorkommen mit Quarz als Gangart

Dieser Typ ist sehr breit gefasst und in verschiedene Untergruppen zu unterteilen. Aufgrund der morphologischen Eigenschaften der Quarzgänge wurde dieser Lagerstättentyp bereits von den Alten erkannt und früh abgebaut.

- Goldvererzungen mit einer Au-As-Bi-Mo-Te-W-Paragenese

Die Vorkommen dieses Typs zeigen Gold mit hohem Feingehalt. Morphologisch treten Gänge, Stockwerke, horizontgebundene Erzkörper sowie Imprägnationserzkörper auf. Typischerweise finden sich solche Vorkommen in oberproterozoischen oder paläozoischen, niedrigmetamorphen Vulkanosedimenten, welche von variszischen Granitoiden intrudiert wurden. Die bedeutendste Vererzungszone in diesem Bereich, die Zentralböhmische Metallogensezone, zeigt in vielen Punkten Ähnlichkeiten mit typischen Grünsteingürteln (Morávek 1996). Klassische Beispiele sind die Vorkommen des Jilové-Gürtels (Jilové (Eule), Mokrsko).

Derartige Vererzungen treten ebenfalls in höhermetamorphen Gesteinen des Moldanubikums auf, hier sei das Vorkommen Kašperské Hory genannt.

Geochemisch zeigen diese Vorkommen eine Paragenese mit Telluriden, Bi-Mineralen, Molybdänit und Scheelit.

Das Vorkommen Petrůčkova Hora bildet einen Untertyp dieser Vorkommen. Es ist an porphyrische Intrusionen gebunden und zeigt eine Au-Ag-Bi-Cu-Mo-W Paragenese (Zachariáš J 2001).

Die beschriebenen Vorkommen treten im Arbeitsgebiet ausschließlich in Böhmen auf.

- Goldvorkommen mit einer Au-Ag-As Paragenese und hohen Silbergehalten des Goldes

Dieser Lagerstättentyp ist an regionale, tief greifende Strukturen innerhalb moldanubischer, hochmetamorpher Einheiten gebunden. Typischerweise treten die Vererzungen in Form von Gängen, Erzstöcken sowie Imprägnationen des Nebengesteins auf. Gold tritt meist als Elektrum auf. Bi-Te Minerale sowie Wolfram- und Molybdänträger fehlen praktisch vollständig. Weiters kommen Buntmetallsulfide mit erhöhten Silbergehalten vor. Beispiele für diesen Typus sind die Vorkommen entlang des Blanické-Grabens (Roudný, Dobrá Voda), (Morávek 1996).

- Antimon-Goldvererzungen

Diese Vererzungen sind wie die zuvor besprochenen Vorkommen an tiefgreifende tektonische Strukturen gebunden – üblicherweise im Bereich granitoider Intrusivkörper. Charakteristisch ist das Auftreten einer älteren, hochtemperierten Goldparagenese mit geringen Silbergehalten und einer wesentlich jüngeren Antimon-Goldassoziation. In Böhmen zählt die Lagerstätte Krásná Hora zu diesem Typ, in Bayern das Vorkommen Goldkronach.

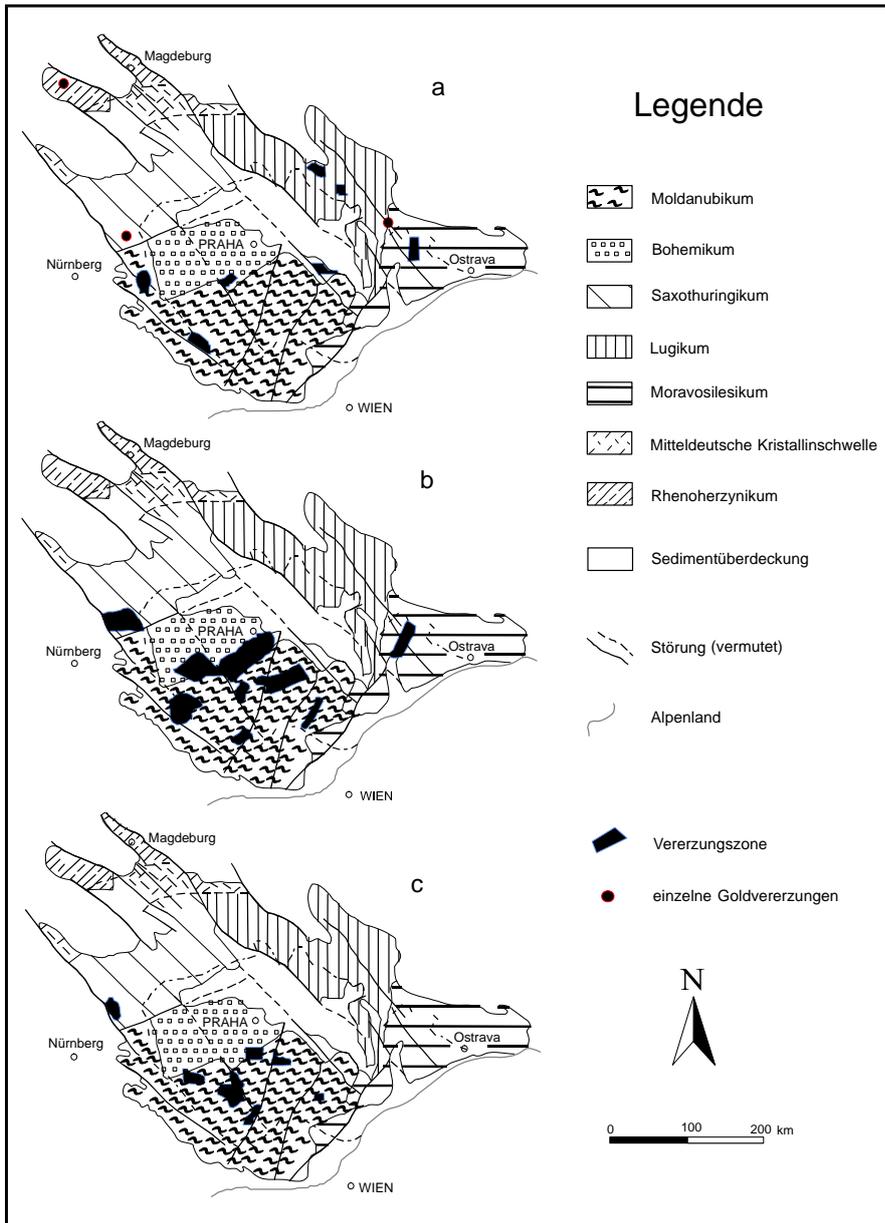


Abb.1: Übersicht über die Geologie und Vererzungen des Variszikums in Tschechien und den angrenzenden Orogenbereichen.
 (a) Sulfidische Buntmetallvererzungen mit Gold- und Gold-Arsen-Vererzungen
 (b) Gold-Quarz-(Arsen)-Vererzung mit hohem Feingehalt des Goldes
 (c) Gold-Quarz-Vererzungen mit niedrigem Feingehalt des Goldes. Abbildung nach (Morávek 1996).

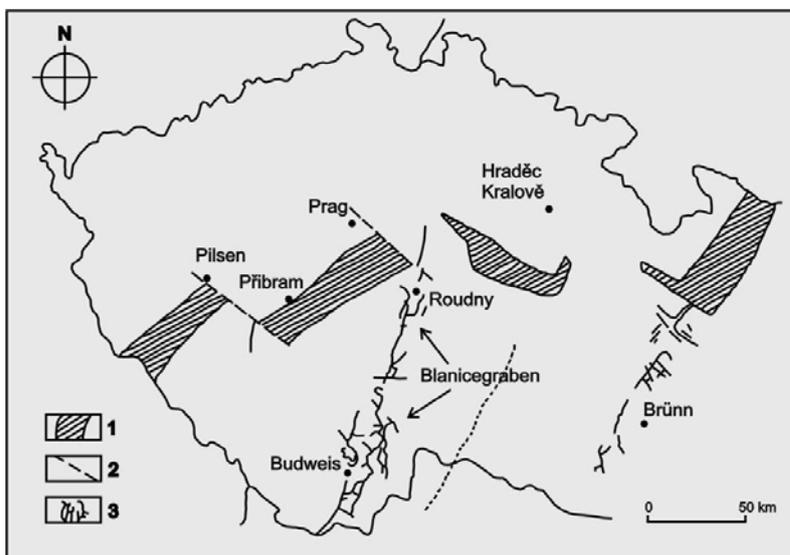


Abb. 2: Großtektonische Zonen innerhalb Tschechiens.
 (1) Hauptdeformationsbereiche, Grünschistsgürtel
 (2) Transformstörungen
 (3) Grabenstrukturen, nach (Morávek 1996) und (Morávek 1992).

2.1.1.2 Zuordnung der Goldvererzungen zu den großtektonischen Einheiten der Böhmisches Masse und angrenzender Gebiete

Innerhalb Europas nehmen die Einheiten des Variszischen Grundgebirges eine für die Goldvorkommen äußerst wichtige Stellung ein (Lehrberger 1995). Beim mitteleuropäischen Variszikum sind das Moldanubikum, Saxothuringikum, Rhenohercynikum sowie das Bohemikum und das Sudetikum (Moravosilesikum und Lugikum) zu unterscheiden.

Zwischen diesen großtektonischen Einheiten befinden sich tiefgreifende krustale Bruchstrukturen, welche für die Genese der Goldlagerstätten von immanenter Bedeutung waren. Weiters markieren diese Strukturen Grenzen unterschiedlicher prävariszischer bis postvariszischer metallogenetischer Entwicklung (Lehrberger 1997).

Die wichtigsten Vererzungen sind an die Mittelböhmische Mobilzone gebunden, welche sich parallel zum Kontakt des hochmetamorphen Moldanubikums (und dem Mittelböhmischen Pluton) mit dem niedrig metamorphen Bohemikum befindet. Die Vererzungen sind bevorzugt an den Kontakt des Plutons mit den bohemischen Vulkanosedimenten gebunden und treten als Gänge, Stockwerke und umfangreiche Imprägnationskörper auf (Morávek 1992).

Weitere wichtige Vererzungen sind an die hochmetamorphen Gesteine des Moldanubikums außerhalb der Mittelböhmischen Mobilzone gebunden, etwa im Böhmerwald, im Blanice-Graben oder im Oberpfälzer Wald (Lehrberger 1995).

Im Sudetikum finden sich eine Massivsulfid-Gold Paragenese (Zlaté Hory), im Lugikum liegt die Au-As Lagerstätte Zloty Stok (Reichenstein, Polnisch Schlesien).

Das Saxothuringikum ist in Tschechien arm an Gold, in den deutschen Anteilen treten sowohl Gold-Quarzgänge als auch Gold-Sulfidvererzungen auf (Goldkronach, Thüringer Wald, Vogtland), (Morávek 1992).

In der Folge werden nun exemplarisch charakteristische Vorkommen der oben angeführten Einheiten ähnlicher geotektonischer und orogener Entwicklung dargestellt:

2.1.1.2.1 Vulkanosedimentäre und plutonisch geprägte Einheiten

Wie oben angeführt befinden sich die wichtigsten variszischen Vorkommen des Arbeitsgebietes in diesen Einheiten. Die vererzten Gesteine sind meist von einer niedriggradigen Metamorphose betroffen und wurden von variszischen Plutoniten intrudiert. Wesentlich für die Vererzungen sind tiefgreifende lineare Strukturen, in deren Schwächezonen die bedeutendsten Vererzungen ausgebildet sind.

- Mittelböhmische Mobilzone

Diese Vererzungszone stellt eine der wichtigsten Goldquellen in Böhmen dar. Die Vorkommen sind zumindest seit dem Mittelalter bekannt und auch aus historischer Sicht sehr bedeutsam (die „goldene“ Stadt Prag nahe den Lagerstätten). Der gesamte Vererzungsbereich erstreckt sich über eine Länge von etwa 70 km und erreicht eine Breite von ein bis sechs Kilometer.

Innerhalb der Vererzungszone treten einerseits oberproterozoische, submarin-exhalative Cu-(Pb)-Zn Mineralisationen in Form stratiformer Imprägnationen und Massiverzkörper auf. Andererseits zeigen sich Vererzungen, überwiegend gang- und stockwerkartig ausgebildet, welche an die tektonische sowie magmatische Entwicklung des Variszikums gebunden sind. Erzmineralogisch treten Au-Quarzgänge mit Scheelit sowie polymetallische Buntmetall- sowie Barytmineralisationen auf (Morávek 1992).

Wirtschaftlich ist der zweitgenannte Typ wesentlich bedeutsamer. Die Lagerstätten dieses Vererzungstyps finden sich überwiegend in den nordöstlichen Teilen der Mobilzone (Jilové, Psí Hory, siehe Abb. 3).

Aufgrund der historischen Bedeutung und auch in Bezug auf die Möglichkeit zukünftiger Goldgewinnung sei auf die Vorkommen Jilové und Mokrsko etwas näher eingegangen:

(A) Jilové u Prahy (Eule) war im frühen Mittelalter eine der bedeutendsten Goldvorkommen in Mitteleuropa. Der Höhepunkt der Goldgewinnung ist auf das 14.-16.Jhdt. beschränkt (Posepny, 1895). Die in dieser Zeit abgebauten Goldmengen betragen bis zu 15 kg pro Woche, insgesamt in etwa acht bis zehn Tonnen Gold. Im 14. bis zum beginnenden 20. Jhdt. wurden lediglich um die 250 kg Gold, größtenteils aus Erzurückständen der Alten abgebaut. Das 20. Jhdt. brachte dann einen erneuten Abbauboom mit einer Gesamtförderung von etwa 1,1 t Gold.

Die allgemeine geologische Position Jilóvé's mit den Oberproterozoischen Einheiten und dem SE davon gelegenen Südböhmischen Puton sowie die erzführenden Strukturen sind in Abb. 3 zu erkennen.

Lagerstättenkundlich kann man drei Erztypen unterscheiden: (a) Gangvererzungen im Bereich von bis zu sieben Kilometer langen Überschiebungszonen (z.B. den berühmten Slojir / Schleiergang). Im lithologisch als auch strukturell kontrollierten, lokalen Verflachen der Gänge treten häufig Reicherzfälle mit über 1000 g/t auf, der durchschnittliche Gehalt liegt jedoch nur bei etwa 4-10 g/t. (b) Stockwerkartige Vererzungen in räumlicher Nähe zu Lamprophy- und Porphyrgängen mit einem Goldgehalt von 2-4 g/t. (c) Imprägnationserzkörper mit einem Goldgehalt von 1-2 g/t (Morávek 1992).

Häufige Sulfidminerale sind neben Pyrit und Arsenopyrit auch Buntmetallsulfide, in den südlicheren Teilen tritt eine vielfältige Assoziation aus Bi-, Au-, Ag-, Hg-, Pb-Telluriden auf. Wolframgehalte sind auf Scheelit zurückzuführen. Als Gangart treten sowohl Quarz als auch Karbonate auf.

Die Lagerstätte zeigt eine deutliche Zonierung mit Bi, Te, Mo, W, und Au in den zentralen, höher temperierten Bereichen und Ag, As, Cu, Pb proximal dazu (Morávek 1996).

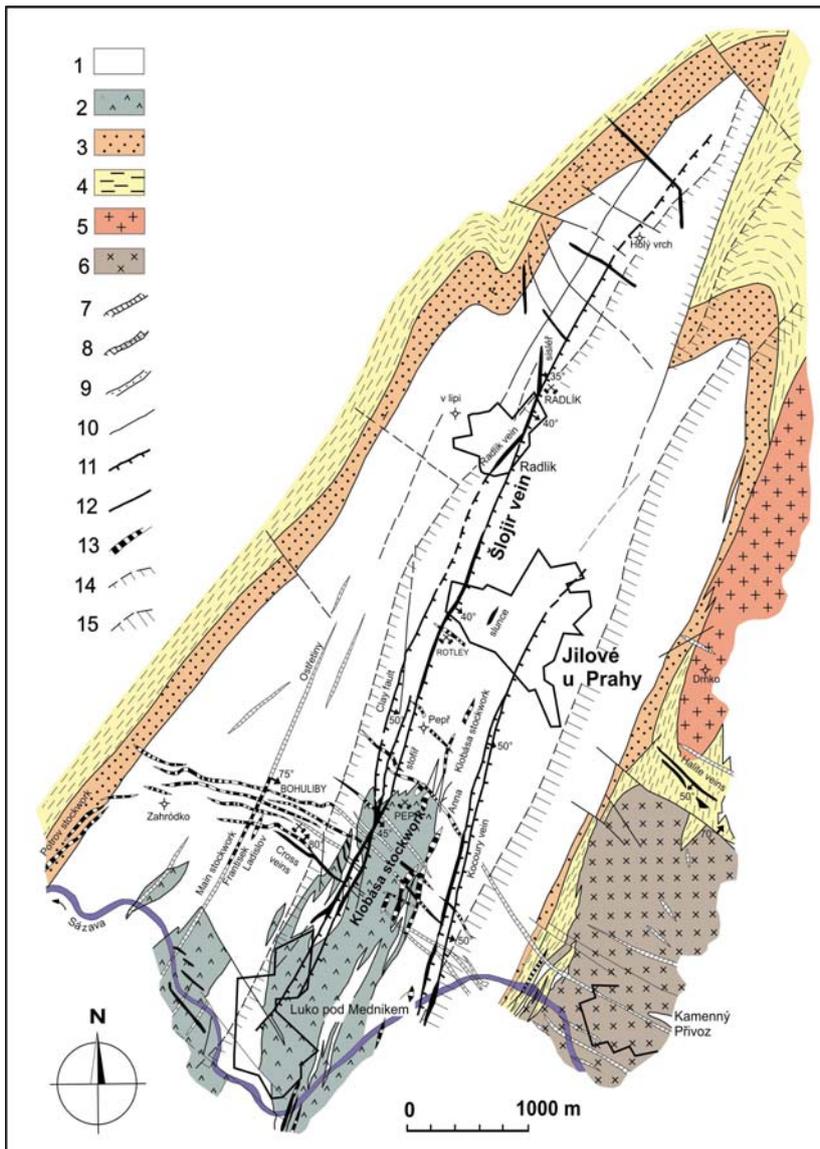


Abb. 3: Geologische Übersichtskarte des Jilové-Golddistriktes (nach Morávek, 1971): (1) Vulkanite des Jilove Gürtels, (2) Albitgranite des Jilove Gürtels, (3) vulkano-sedimentäre Sequenz des Jilove Gürtels, (4) Oberproterozoische Schiefer und Grauwacken, (5) Zentralböhmischer Pluton – Amphibolit-Biotit Granodiorite des Sázava-Typs, (6) Zentralböhmischer Pluton – Biotit-Granodiorit, (7) Mafische und intermediäre Gänge cadomischen und variszischen Alters, (8) variszischer Gabbro und Quarzdiorit-Porphyr, (9) Aplit and Pegmatit, (10) Störungen, (11) Variszische Überschiebungen, (12) mineralisierte Gangbereiche (Au-Quarzgänge), (13) Au-führende Stockwerksvererzungen und Imprägnationen, (14) Kontaktmetamorphe Aureole – Albit-Epidot, Hornfels, (15) Kontaktmetamorphe Aureole – Amphibolit - Hornfelsfazies

(B) Psi Hory – Mokrsko

Diese in den 1980er Jahren wiederentdeckten Goldvererzungen (in den oberflächennahen Ausbisszonen ist mittelalterlicher Abbau nachweisbar) befinden sich am Kontakt der Metavulkanite und dem Südböhmischen Pluton. Die Lagerstätte wurde bergmännisch aufgefahren und sehr gut untersucht (Morávek 1992). Die Vererzung ist an feinste Quarzgängchen, „sheeted veins“, gebunden, welche teilweise im mm-Abstand das Gestein durchhädern. Dadurch kam es zur Bildung großvolumiger Stockwerke mit einer Mächtigkeit von bis zu einigen Zehnermetern, in Mokrsko West bis zu 200 m. Die erzführenden Strukturen durchdringen dabei alle Lithotypen, auch die variszischen Intrusiva.

Gold tritt in Form mikroskopischer Körner mit hohem Feingehalt auf, Sulfide sind eher untergeordnet (Pyrit, Arsenopyrit, Molybdänit, Bi-Telluride). Die Goldgehalte sind mit etwa 2 g/t zwar eher gering, der aktuell explorierte Metallinhalt ist mit 100 t Gold allerdings mindestens so hoch wie die insgesamt in Böhmen geförderte Goldmenge. Die Bildungstemperatur liegt bei etwa 350-400°C, innerhalb der Lagerstätte ist eine Zonierung mit höheren Goldgehalten in den oberen und höheren Scheelitgehalten in den unteren Partien zu beobachten.

- Jeseníký Gebirge

Beispielhaft sei auf den Lagerstättenbezirk Zlaté Hory näher eingegangen: Das Vorkommen von Zlaté Hory ist an Devonische Vulkanosedimente des Jeseníký-Gebirges gebunden. Die Mineralisation ist an Chloritschiefer und Quarzite gebunden, welche intensiv verfaltet und regionalmetamorph überprägt wurden. Dabei kam es zur Bildung von Remobilisaten und lokalen Anreicherungen der Erze. Die Erze treten in Form von Imprägnationen und Massivsulfidkörpern auf, wobei eine teufenabhängige Zonierung zu beobachten ist, wobei von unten nach oben eine Abnahme der Kupfergehalte und eine Zunahme von Pb und Zn zu beobachten ist. Die meisten Lagerstättenbereiche zeigen Goldgehalte im Bereich von etwa 1 ppm, in metamorph remobilisierten Bereichen etwa 2-4 ppm. Die bedeutende Goldgewinnung im Mittelalter dürfte auf teils ausgeprägte supergene Anreicherungszone in Oberflächennähe zurückzuführen sein (Morávek 1992).

Auf Zlaté Hory wird nochmals kurz bei der Bearbeitung des Rammelsbergs im Harz verwiesen.

- Mittelböhmischer Pluton

In den zentraleren Bereichen des Mittelböhmischen Plutons treten eine Vielzahl von Goldvererzungen auf, die bedeutendsten davon bei Krásna-Horá-Milesov. Die Lagerstätten sind an E-W streichende, tektonische Zonen sowie Lamprophyre und Porphyrite gebunden. Die Erzparagenese zeichnet sich durch eine ältere Arsenopyrit-Gold und eine jüngere Antimonit Paragenese aus. Neben Freigold ist Gold auch in Form von „Aurostibnit“ bekannt. Weiters treten im Gebiet der Goldvererzungen Uranvererzungen auf, welche jedoch an jüngere, NW-SE-streichende Erzstrukturen gebunden sind. Daneben treten im Bereich des Plutons eine Vielzahl anderer, meist gangförmiger Goldvererzungen auf. So treten beispielsweise im Bereich von Příbram innerhalb der bekannten Uranvererzungen auch Goldmineralisationen auf (Morávek 1992).

- Saxothuringikum

Das Saxothuringikum in Böhmen ist überwiegend arm an Goldvorkommen, hingegen sind in den bayerischen Anteilen einige Vorkommen zu finden:

(1) Goldkronach-Brandholz im Fichtelgebirge (Abb. 4). Dieses Vorkommen zählte zu den wichtigsten im gesamten Gebiet des heutigen Deutschlands. Wie in Abb. 4 zu sehen, ist die Vererzung zwischen zwei großen Störungen (Fränkische Linie sowie Bernecker Störung) angelegt. Eine Vielzahl von Erzgängen ist an den Zwischenstörungsraum gebunden, welcher wahrscheinlich aufgrund von postvariszischer Tektonik kompressiv deformiert wurde. Lithologisch sind die Vererzungen an eine bunte Abfolge von ordovizischen bis devonischen Schwarzschiefern und Metabasiten gebunden, welche tektonisch stark überprägt sind. Im Vererzungsbereich sind keine Alterationen des Nebengesteins zu beobachten. Mineralogisch tritt Gold zusammen mit Arsenopyrit, Antimonit sowie Pb- und Sb-Sulfosalze und Woframit auf. Die Vererzungen werden heute als metamorphogenes Mobilisat aus den Nebengesteinen gedeutet. Die nahe gelegenen Fichtelgebirgsgranite werden mit der Vererzung nicht in Zusammenhang gebracht (Irber 1997).

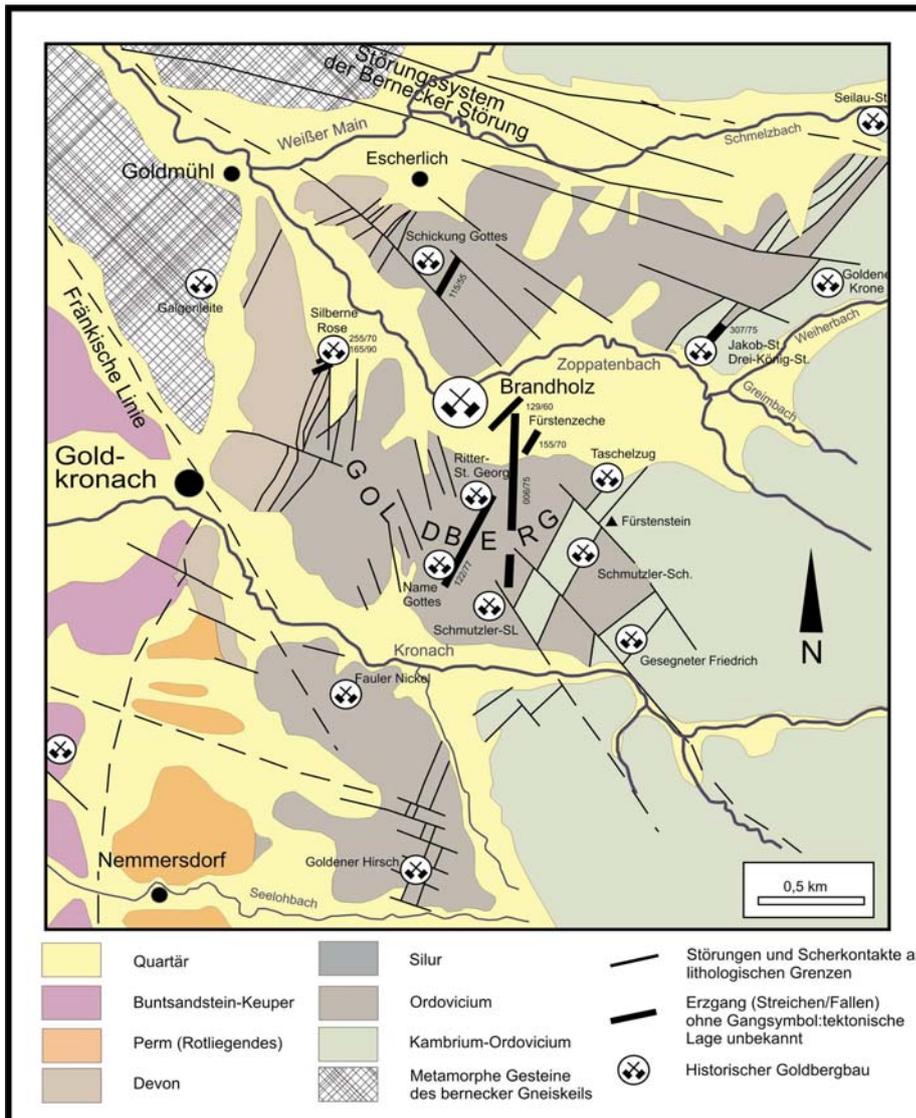


Abb. 4: Übersicht über die geologische Situation der Vererzungen im Bereich Goldkronach (aus Irber, 1997)

(2) Neualbenreuth im Waldsassener Schiefergebirge ist an die kambrischen Neualbenreuther Schichten gebunden, welche faziell nicht von den hangenden ordovizischen Frauenbachschichten zu unterscheiden sind. Die primären Erze sind an das so genannte „Untere Band“ – stratigraphisch eine psammitische Abfolge innerhalb der Neualbenreuther Schichten – gebunden. Geochemisch ist die Vererzung durch die Elemente Au, Ag, Cu, Zn, Hg, Pb, Sn und W gekennzeichnet (Herzog 1997).

(3) Im Thüringer Wald tritt eine Vielzahl von geringmächtigen Goldquarzgängen sowie Antimonitgängen mit Goldführung auf, die denen von Goldkronach ähneln. Die Vererzungen kommen in Tonschiefern und Quarziten des Ordoviziums vor (Schade 2001). Insbesondere die Gesteine der ordovizischen Frauenbachfolge zeichnen sich durch Goldgehalte bis zu 100 ppb aus (Meinel 1993). (Prä)historisch wichtiger sind allerdings die großräumig auftretenden Goldseifen im Thüringer Wald, welche eine gewisse Affinität zu den goldführenden ordovizischen Gesteinen zeigen und die Primärvorkommen in Bezug auf ihren Goldinhalt bei weitem übertreffen (Schade 2001).

Metallogenetisch interessant sind Gesteinseinheiten mit Goldgehalten deutlich über den Clarke-Werten (Meinel 1993), welche als potentielle Quellen für die vorliegenden Goldvorkommen angenommen werden müssen (Schade 2001). Diesbezüglich interessant sind einerseits Schwarzschiefer, welche in Form proterozoischer Graphitschiefer, mächtiger silurisch- bis devonischer Alaunschiefer (nach Meinel 1993 bis

2.1.1.2.2 Hochgradig metamorphe Einheiten

Das im südlichen Bereich der Böhmisches Masse auftretende Moldanubikum birgt in seinen bayerischen sowie böhmischen Anteilen zahlreiche primäre sowie sekundäre Goldvorkommen.

Bei den wichtigsten Vorkommen handelt es sich um Gold-Quarzgänge sowie Stockwerke mit gelegentlicher Scheelitführung, welche einen Bogen um eine Apophyse des Mittelböhmischen Plutons bilden (Abb. 6).

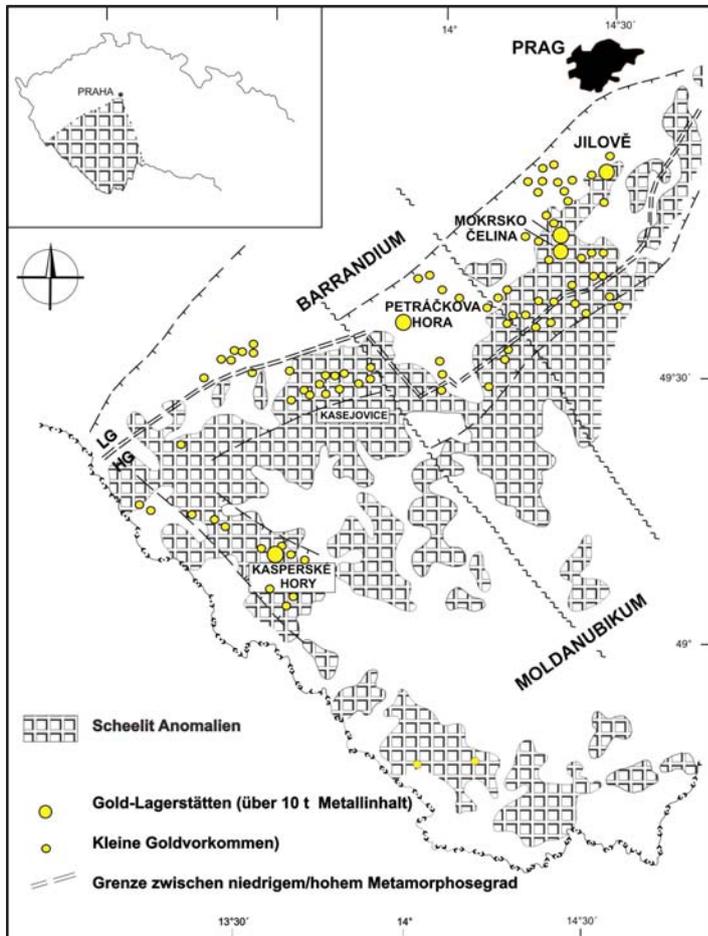


Abb. 6: Übersicht über die wichtigen Goldvorkommen Südwestböhmens und die durch Schwermineraluntersuchung festgestellten Scheelitanomalien in diesem Gebiet. (Morávek 1992) und (Morávek P 1983).

Die Vorkommen ziehen sich von Kasejovice im NE über Hartmanice nach Kašperské Hory (Morávek P 1983), entlang der in Abb. 6 dargestellten Wolfram-Anomalie setzen sich die Vorkommen dann in Form einer Vielzahl von kleinen gangförmigen Au-Ag-Quarzvorkommen in Richtung Písek fort. Von Český Krumlov (Krumau) nach Norden treten innerhalb des Blanice-Grabens gang- und stockwerkartige polymetallische Goldvorkommen auf. Die größte davon ist Roudný am nördlichen Ende des Blanice-Grabens. Roudný zählte im 20. Jhdt. mit einer Gesamtförderung von 6 t Gold zu den größten Goldbergwerken Europas. Das Gold ist an eine höher

temperierte Au-As-Generation gebunden, der eine niedriger temperierte polymetallische Paragenese folgt (Morávek 1996).

Noch weiter östlich, im ostböhmischen und mährischen Teil des Moldanubikums treten unter anderem bei Jihlava (Iglau) weitere gold- und silberführende, meist gangförmige Vererzungen auf. Iglau ist historisch insbesondere aufgrund des Bergrechtes bekannt geworden.

- Vorkommen im Kontaktbereich des Moldanubikums mit dem Mittelböhmischen Pluton und dem Barrandium

Die Goldvorkommen in der Umgebung von Petračková Hora nehmen unter den Böhmisches Goldvorkommen eine besondere Position ein. Es handelt sich dabei um an mehrphasige porphyrische Intrusionen gebundene Goldvererzungen. Die mehrphasige Vererzung ist stockwerkartig und auf polyphase, hoch- bis niedrigrsalinare, überwiegend magmatische Fluide zurückzuführen (Zachariáš 2001). Gold tritt in mehreren Paragenesen auf und wird von einer Vielzahl teils exotischer Minerale begleitet. Die Einordnung der Lagerstätte in ein genetisches Schema wird kontroversiell diskutiert, aufgrund der Untersuchungen von Zachariáš (2001) wird ein Übergangstyp zwischen Au-Cu-Porphyries und orogenen, intrusionsgebundenen Goldlagerstätten angenommen.

- Vorkommen innerhalb des Böhmerwaldes und des Bayerischen Waldes

Innerhalb des Böhmerwaldes tritt die bedeutendste Häufung von Goldvorkommen des Moldanubikums auf – die Vorkommen des Bayerischen Waldes werden aufgrund der genetischen Verwandtschaft ebenfalls in diesem Zuge besprochen.

Die Goldvererzungen sind überwiegend an den Kontakt der hangenden Bunten Serie an die liegende Monotone Serie gebunden, welcher durch tiefgreifende Störungssysteme mit einhergehender Fluidmigration gekennzeichnet ist. Die Gesteine werden von anatektischen Granitoiden intrudiert, die als Ausläufer des Mittelböhmischen Plutons interpretiert werden. Charakteristisch für diesen Bereich ist eine Au-Bi-Mo-Te-W-Assoziation innerhalb von gang- bis lagenförmiger Strukturen (Morávek 1996).

Das wichtigste Vorkommen innerhalb des Gebietes ist Kašperské Hory (Bergreichenstein) direkt am Kontakt der Monotonen und der Bunten Serie (Morávek P 1983). Es treten Goldvererzungen in Form von Gängen und bis zu 30 m großen Linsen auf, welche Arsenopyrit, Pyrit sowie Scheelit und Wismut- sowie Tellurminerale als Begleiter des Goldes enthalten. Die Gehalte belaufen sich auf max. 50 g/t, meist 6-10 g/t. Als zweiter Vererzungstyp treten an mafische Gesteine gebundene Scheelitvererzungen mit Wolframgehalten von einigen Gew.% und Goldgehalten bis zu 1 g/t auf. Beide Vererzungstypen überlappen sich und werden auf metamorphe Mobilisationen aus Vulkanosedimenten und geochemische Bindung an die karbonathaltigen Nebengesteine zurückgeführt. Die Vorkommen des Bayerischen und des Oberpfälzer Waldes zeigen in vielerlei Hinsicht Ähnlichkeiten mit jenen in Böhmen (Vererzungsalter, Nebengestein), jedoch existieren auch einige grundlegende Unterschiede. Hervorzuheben sind hier insbesondere das Fehlen der in Böhmen häufigen W-Mo-Te-Au-Paragenese sowie die teils fehlende Bindung des Goldes an Quarzgänge oder -lagen. Gold tritt häufig gediegen oder in Form von Wismutverbindungen auf, Begleitminerale sind überwiegend Arsenopyrit und Löllingit. Strukturell zeichnen sich die bayerischen Vorkommen durch ein Fehlen der Nebengesteinsalteration sowie durch eine nur undeutlich ausgeprägte Bindung an (tiefgreifende) Strukturen aus (Lehrberger 1997).

In Abb. 7 und Abb. 8 sind die wichtigsten Goldvererzungen auf bayerischer Seite dargestellt, aufgrund der besonderen Paragenese seien jene von Falkenstein/Zwiesel sowie Oberviechtach/Rötz etwas genauer beschrieben.

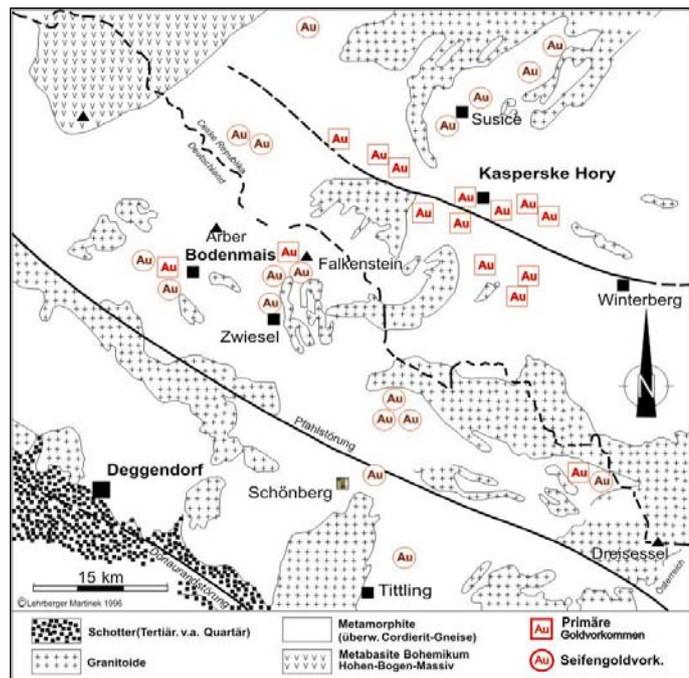


Abb. 7 und Abb. 8: Übersicht über die Vererzungen im Grenzgebiet Bayerns und Böhmens nach Lehrberger 1997.

Die Vorkommen bei Falkenstein/Zwiesel sowie Oberviechtach-Rötz erlangten insbesondere durch die reiche Seifengoldführung der entwässernden Gerinne historische Bedeutung. Die zugehörigen Primärvorkommen sind nur teilweise bekannt, durch die Untersuchungen von Lehrberger (1997) lassen sich jedoch die Primärvorkommen aufgrund der Mineralogie des Seifengoldes und seiner Begleitminerale rekonstruieren. Das Auftreten von Au-Bi-Myrmekiten wurde in einer Vielzahl von Vorkommen beschrieben (Martinek 1997). Meist ist nur mehr das reliktsche Gold erhalten und die Wismutminerale der Primärvererzung sind bereits herausgelöst. Weiters konnten Löllingit und Arsenopyrit nachgewiesen werden. In manchen Bereichen treten beachtliche Kupfergehalte (bis zu einem Prozent) sowie Elektrum auf, was auf eine entsprechende polymetallische Vererzung schließen lässt. Die Paragenese deutet auf einen ursprünglich vulkanosedimentären Bildungsbereich hin, in welchem es zu einer ersten Voranreicherung der Metalle gekommen ist. Während der variszischen (Hochtemperatur)-Metamorphose kam es zu einer Umlagerung des Goldes und zu einer überwiegenden Equilibrierung der Fluide mit dem Nebengestein.

2.1.2 Vorkommen des Harzes und des Rheinischen Schiefergebirges

Im Harz und im Rheinischen Schiefergebirge sind bis auf wenige Ausnahmen (Tilkerode und Rammelsberg im Harz, Korbach in Hessen) kaum primäre, überwiegend auf den Goldbergbau ausgerichtete Berggoldvererzungen mit signifikanten Goldgehalten bekannt bzw. beschrieben. Innerhalb einiger Buntmetallvorkommen treten jedoch signifikante Goldgehalte auf bzw. wurden einige Vorkommen zumindest zeitweise aus Gründen des Goldgehaltes abgebaut. Die Vorkommen von Tilkerode im Ostharz, Korbach und Marsberg in Hessen, sowie das schon besprochene Vorkommen von Svoboda nad Opoú zeigen mineralogisch sowie genetisch Parallelen (Sheperd 2005). Allen goldführenden Paragenesen gemeinsam ist die Vererzung innerhalb karbonatischer Gänge mit einer Au, (Pd, +/-Pt), Pb-Bi-Sb-Co-Cu-Assoziation. Die Metalle treten in Form von Seleniden, Sulfiden und Arseniden auf, wobei die Selenide überwiegen. Typisch für die Nebengesteine ist eine Hämatitisierung. Stratigraphisch befinden sich die Vorkommen nahe der postvariszischen Red-Bed-Sedimente und sind strukturell kontrolliert. Die Nebengesteine der Vorkommen sind unterschiedlich (Silur bis unteres Karbon). Es wird eine Voranreicherung an Au, Pd, Pt der Red-Bed-Sedimente durch hochsalinare, oxidierende Fluide angenommen, ähnlich den supergenen und teils an Laterite gebundenen Au/Pd/Pt-Vorkommen in Südamerika (Serra Pelada; Eisernes Viereck). Eine Übersicht dazu gibt Cabral (2002). Die finale Erzablagerung erfolgte unter Remobilisierung aus den liegenden Red-Bed Sedimenten und der Ausscheidung an Redoxbarrieren und/oder durch Fluidmixing oxidierender, erzführender Lösungen mit hochsalinaren, reduzierenden Wässern. Bemerkenswert ist die (erneute) supergene Umlagerung des Goldes (Korbach) und die damit verbundene Anreicherung im Bereich des (Paläo)-Grundwasserspiegels und an geologischen Barrieren (Kulick et al. 1997). Inwieweit auch der deutsche und polnische Kupferschiefer in seinem Ausbissbereich goldführend war, kann nicht mehr klar geklärt werden, eine lokale supergene Anreicherung in Form von Bonanzas wäre aber denkbar.

Seifengold findet sich zahlreich und ist durch entsprechende Flurnamen auch schon zumindest seit dem Mittelalter bekannt gewesen (Homann 1999). Daher ist neben der Goldführung der polymetallischen Erzvorkommen dieser Gebiete, wie auch schon in Thüringen und im Vogtland, die Freisetzung von Seifengold aus anomal goldhaltigen Metasedimenten zu vermuten.

Das Buntmetallvorkommen vom Rammelsberg wurde nachweislich über 1000 Jahre betrieben, wobei die Zonen des Eisernen Huttes eventuell auch schon das Interesse prähistorischer Menschen geweckt hat. Die in mitteldevonischen Peliten angelegte Zn-Pb-Cu-SHMS-Vererzung führt bis zu 1 g/t Gold und 140 g/t Silber. In den (vollständig abgebauten) supergenen Zonen könnte jedoch ein Vielfaches dieser

Konzentrationen aufgetreten sein. Hier sei auf das bereits besprochene VHMS-Vorkommen von Zlaté Hory in Tschechien verwiesen (Abb. 9).

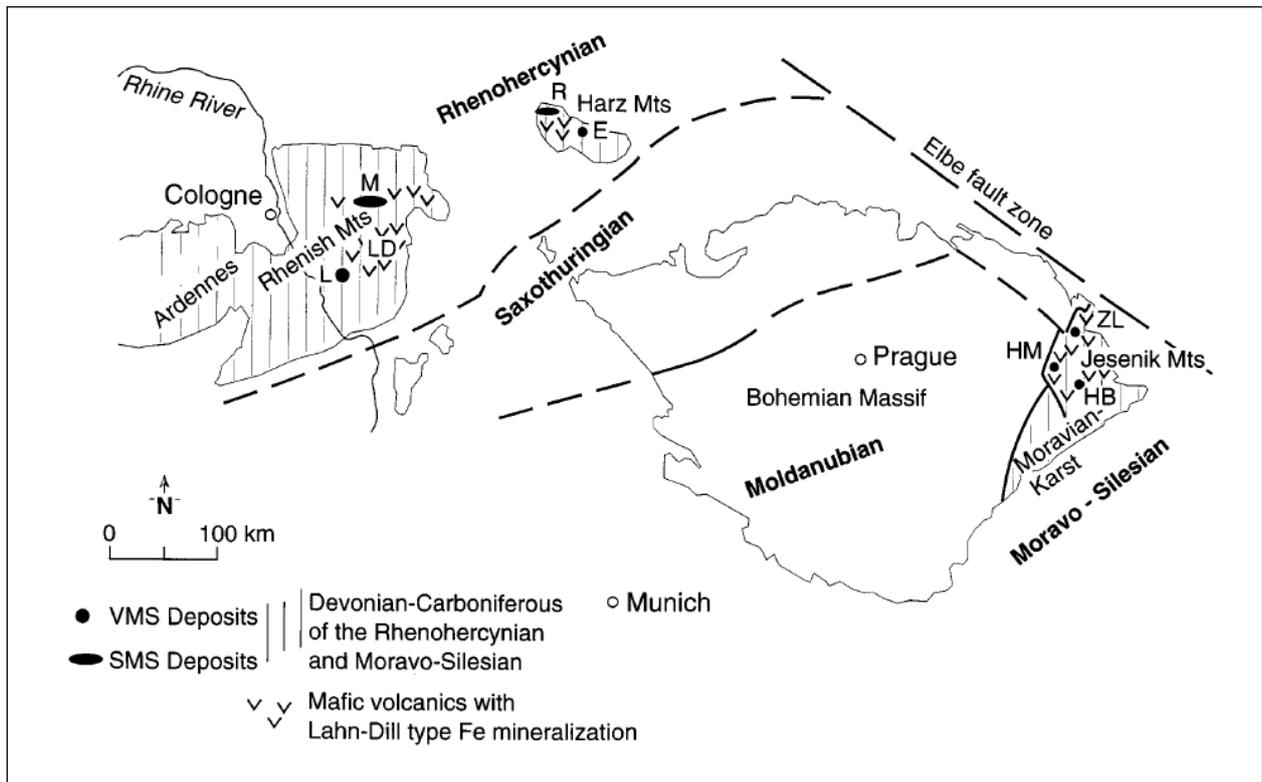


Abb. 9: VMS und SMS-Vorkommen im Variszikum Deutschlands, Tschechiens und Polens aus Large (1999). (R-Rammelsberg, M-Meggen, ZL-Zlate Hory)

Hauptgruppen	Geologischer Rahmen	Vererzungstyp	Feingehalt des Goldes	Mineralogische Besonderheiten	Lagerstättentyp	Genese	Typlokalitäten	Beprobte Vorkommen	
								Datenbank-Nr.	Beschreibung
I. Vererzungen im Zusammenhang mit vulkanischen und	Sedimente und Vulkanite niedrigen und mittleren Metamorphosegrade	1-1 Au-führende Sulfide	2 Typen: 700-900 und >900	Pyrit, Pyrrhotin, Chalkopyrit, Sphalerit, Galenit	stratiforme Erzkörper und Imprägnationen	submarin-exhalativ, lithologische Kontrolle Remobilisierung während einer Metamorphose	Zlate Hory-West, Ujezd und Kasejovice, Waldsassen Bodenmais	358-3 (CZ-1) 420-1 (CZ-17)	Zlaté Hory Opava (Goldseife)
	Metamorphosegrade	1-2 Au-führende Sulfide u. Quarz + Karbonat	700-900	Pyrit, Arsenopyrit, Ca-, Mg-, Fe-Karbonate	Gänge, unregelmäßige Formen	hydrothermal-metamorph, strukturelle und lithologische Kontrolle	Suchá Rudná		
	II. Vererzungen im Zusammenhang mit metamorphen Prozessen oder Graniten	Porphyrische Granodioritintrusion	II-1 Goldvererzung vom Porphyry-Typ	>900 seltener 560-900 (Spuren v. Cu, Hg)	Chalkopyrit, Pyrit, Pyrrhotin, Molybdänit, Scheelit, Bi-Te-Mineralie	Erzstöcke, unregelmäßige Formen	hydrothermal, in Verbindung mit sauren porphyrischen Intrusionen	Vacikov-Petráckova Hora,	
III. Vererzungen im Zusammenhang mit tiefliegender Tektonik	Sedimente und Vulkanite niedrigen Metamorphosegrade, kontaminierte I-Typ-Granitoide	II-2 Au-führender Quarz	>850 spärlich als Au ₂ Bi	Pyrit, Pyrrhotin, Arsenopyrit, Bi-Te-Mineralie, Molybdänit, Scheelit	Gänge, Erzstöcke, Imprägnationen	hydrothermal, strukturelle und lithologische Kontrolle	Jilové u Prahy, Celina-Mokrsko, Borotice, Bělčice Neualbenreuth ?	109-1 (CZ-11) 119-1 418-1 (CZ-12) 295-1 (CZ-5) 201-1 (CZ-4) 198-1 (CZ-8)	Jilové Jilové-Schleiergang (Slojír) Bojov - Bojanovice Gänge Sázava, westlicher Teil der Jilové-Zone Zahořany, südlicher Teil der Jilové-Zone Vrané- 10 km südlich der Jilové-Zone (aus Moldau)
	Sedimente und Vulkanite hohen Metamorphosegrade, von Granitoiden durchdrungen Kalksilikatfelse und ser-pentinisierte Marmore, mit Granitoidintrusionen	II-3a Au-(W)-führender Quarz II-3b Au-führende Sulfid- Vererzungen II-4 Au-führende Sulfide und Arsenide	>900 als Au ₂ Bi >850 häufig mit Bi aus Au ₂ Bi entmischt >900	Pyrit, Pyrrhotin, Arsenopyrit, Löllingit, Molybdänit, Scheelit, Bi-Te-Mineralie Löllingit, Arsenopyrit, selten Maldonit und AuB-Sulfid Arsenopyrit, Löllingit, Pyrit, Magnetit	Gänge, stratiforme Körper stratiforme, schieferungsparallele Erzkörper Imprägnation (skarnähnlich)	hydrothermal-metamorph, strukturelle und lithologische Kontrolle metamorph überprägt, keine lithologische Kontrolle, keine Kontrolle durch Störungen kontaktmetasomatische, strukturelle und lithologische Kontrolle	Kásperske Hory, Orlik bei Humpolec, Münchberger Gneismasse Oberviechtach, Rotz evtl. Zwiesel und Haidmühle Zloty Stok (Reichenstein, Polen)	253-1 (CZ-7)	Anín - nahe Kašperské Hory
	hochmetamorphe Sedimente und Vulkanite, S-Typ-Granite Granitkomplexe im Allgemeinen	III-1 Au- und Ag-führender Quarz	<800 vorherrschend Elektrum	Pyrit, Arsenopyrit, manchmal Cu-, Pb- und Zn-Sulfiden	Gänge, Erzstöcke Imprägnationen	hydrothermal, strukturelle Kontrolle	Roudný, Umgebung von Pisek und Svojkovice	145-1 (CZ-14) 419-1 (CZ-13) 261-1 (CZ-19) 264-1 (CZ-20)	Roudný - Blanice Graben Útěchovice-Au(Ag)-Pb-Zn-Gänge Boubín - Šumava-Berge Záblatí - Šumava-Berge
IV. Sonstige Vererzungen	verschiedene geologische Einheiten	III-2 Au- und Sb-führender Quarz	2 Typen: >900; seltener 700 als AuSb ₂	Antimonit, Arsenopyrit, Pyrit, Sb-Pb-Sulfosalze	Gänge Imprägnationen	hydrothermal, strukturelle Kontrolle	Krásná Hora, Milesov, Příčovy Goldkronach	218-1 436-1	Krásná Hora Zappatenbach bei Goldkronach
		IV-1 Au, Se- und U-Mineralie mit Karbonaten	>900	Se- und Uranmineralie, Hämatit, Quarz-Sulfid-Assoziation	Gänge	hydrothermal, in Verbindung mit regionaler Tektonik und Scherzonen	Předbořice		
		IV-2 Au- und Cu-führende Karbonatgänge	>900 Cu-Gehalte	Kupfermineralie, Seladonit, Fe-Mn-Oxide	Gänge	hydrothermal-remobilisiert	Stupná		
IV-3 Au- und Pd-führender Hämatit	>500 Pd-Gehalte	Pd-, Hg-Mineralie, Baryt, Hämatit	unregelmäßige Formen	bei rückschreitender Metamorphose remobilisiert?	Svoboda n. Úpou	291-1 (CZ-16)	Svoboda		

Tab. 1: Übersicht der Vorkommen in Tschechien und Bayern

2.2 Alpiden

Die Alpiden oder auch „Neo-Europa“ gelten als jene Gebiete, welche ihre alpinotypen Strukturen den jurassischen bis tertiären Orogenphasen verdanken. Es handelt sich um junge, meist hochgebirgsartige Orogene in Umrandung des Mittelmeeres beziehungsweise großer tektonischer Becken (Pannonisches Becken, Wiener Becken). Die Alpiden stellen einen kleinen Teil des TEMB (Tethyan Eurasian Metallogenic Belt) dar, welcher sich von Westspanien über den mittleren Osten und den Hindukush bis nach Indonesien zieht und dort in den Westpazifischen Orogengürtel übergeht. Das Mittelmeer stellt die Reste eines seit dem Jungpaläozoikum bestehenden Ozeans dar, welcher Eurasien von Afrika trennte. Aktive Subduktionszonen finden sich vor Kalabrien und im Bereich des Kretabogens. Die Bildung der Alpiden in Europa ist direkt mit der Öffnung des Nordatlantiks in mehreren Phasen und der damit verbundenen Kollision von Afrika, der Europäischen Plattform sowie mehrerer Mikrokontinente und Terranes (Tisza-Block, Alcapa-Terrane) gekoppelt (Von Raumer 1998). Die metallogenetischen Zusammenhänge mit diesen Prozessen werden anschließend in den weiteren Teilkapiteln besprochen. Die Alpiden stellen, besonders im mittel- und osteuropäischen Raum, eines der ältesten Gebiete mit intensiver Nutzung der mineralischen Rohstoffe dar. Gerade in den letzten Jahren kann eine vermehrte Explorationstätigkeit auf Cu-Au (Pb-Zn-Ag) insbesondere in den Balkan- und Karpatenländern beobachtet werden (Janković 1997).

2.2.1 Alpen

Der komplizierte Deckenstapel der Alpen wird im heute üblichen Modell in die Einheiten des (1) Helvetikums, des (2) Penninikums, des (3) Ostalpins und des (4) Südalpins eingeteilt.

Tektonisch ist das Alpenorogen stark asymmetrisch aufgebaut, wobei ausgenommen des Südalpins alle Decken große Transportweiten nach Norden aufweisen, das Südalpin zeigt lediglich eine südvergente Verschuppung beziehungsweise Verfaltung. Die Grenze zwischen dem Südalpin und den nördlich angrenzenden Einheiten bildet die Periadriatische Linie, an welcher die meisten Decken steil nach Süden abtauchen (Weber 1997).

Die Kollision der großen Kontinentalblöcke im Bereich der West- und Ostalpen führte einerseits zur enormen Krustenverdickung und nachfolgender isostatischer Hebung sowie zusätzlich zur „Escape-Tektonik“ entlang von strike-slip-Zonen in den Ostalpen (Sachsenhofer 2001). Für die Lagerstättengeneese bedeutete dies die Entwässerung mächtiger Gesteinspakete und die Ausbildung von metamorphogenen Hydrothermalsystemen. Das Alter der Vorkommen liegt bei 30 Ma und jünger.

Typische Goldvorkommen dieses Typs sind: (1) Mesothermale Gänge in den NW Alpen. Pettke und Diamond (1997) beschäftigten sich intensiv mit der Genese der goldführenden Gänge zwischen Crodo, Gondo und Brusson. Diese Vererzungen führen überwiegend Gold und wenig Buntmetalle. (2) Mesothermale Gänge in den Hohen Tauern, welche üblicherweise als „Tauerngoldgänge“ bezeichnet werden. Die Vererzungen sind mehrphasig und haben eine komplexe Mineralogie mit der Beteiligung von Sulfosalzen, Telluriden und Buntmetallsulfiden (Paar 2000). (3) Epi- bis mesothermale Gänge östlich der Hohen Tauern. Besonders in der Steiermark sind diese Vererzungen an Bereiche von strike-slip-Zonen gekoppelt und standen nachweislich zumindest seit den Kelten in Abbau (Pohl und Belocky 1999). Daneben tritt eine Vielzahl von teils goldführenden Vererzungen des variszischen Altbestands auf, welche während der alpidischen Orogenese zum Teil remobilisiert wurden (Weber 1997).

2.2.1.1.1 Metallogenetische Entwicklung der Westalpen

Innerhalb der Westalpen treten sowohl primäre als auch sekundäre, in der Vergangenheit auch bergbaulich genutzte Goldvorkommen auf. Die historische Bedeutung der ostalpinen Vorkommen wurde jedoch nie erreicht.

Im Zuge der Forschung zur Genese von Lode-Gold-Deposits kam es in den letzten Jahren zur verstärkten wissenschaftlichen Bearbeitung von Goldvorkommen in diesem Bereich (Pettke et al. 1999), (Bistacchi et al. 2001), (Marshall et al. 1998), (Craw et al. 1998). Kernpunkte der Untersuchungen waren die Herkunft der Fluide und Edelmetalle, sowie der Versuch ein generelles (Vergleichs-)Modell für die Genese von Lode-Gold-Deposits aufzustellen. Im Bereich der Nordwestlichen Alpen treten gangförmige, goldführende Vererzungen in oberpenninischen Gneisen und den darüber liegenden Zermatt-Saas Fee Ophioliten auf. Die Vererzungen weisen ein Alter von 30-10 Ma auf (Pettke et al. 1997), (Marshall et al. 1997). Ar-Ar-Datierungen von hydrothermal gebildeten Schichtsilikaten ergaben eine kontinuierliche Abnahme des Bildungsalters von SW nach NE. Die maximalen Metamorphosetemperaturen nehmen ebenfalls von SW nach NE ab. Die Quelle der Fluide ist nicht einheitlich geklärt, von Pettke et al. (1997) werden Fluide aus der Entwässerung von Kalkschiefern während des Oligozäns und Miozäns angenommen, die Anwesenheit von CO₂ in den Fluide deutet auf eine Beteiligung des Mantels an der Fluidentwicklung hin. Der Mantel als alleinige Fluidquelle widerspricht allerdings der im Gegensatz zur langanhaltenden hydrothermalen Tätigkeit kurzlebigen magmatischen Tätigkeit. Durch die sehr unterschiedliche Exhumierung des Orogengürtels sind heute unterschiedlich alte Vererzungen aufgeschlossen und die eventuell im NE aufgetretenen, altersmäßig mit den im NW korrelierbaren (30 Ma) Vererzungen längst erodiert (Pettke et al. 1997), (Bottacchi 2001). Ein lang anhaltendes Hydrothermalsystem vom spätoligozänen Slab-Break-Off hin zur Exhumierung des metamorphen Kernkomplexes bei Fluidlieferung aus der Entwässerung penninischer Kalkschiefer unter Beteiligung von Mantelfluide gilt daher als wahrscheinlich (Pettke, Diamond 1997).

Die Mineralogie der Vererzungen sei beispielhaft an jener des am besten untersuchten Vorkommens in der Umgebung von Brusson in den NW Alpen gezeigt. Es handelt sich dabei um eine Reihe spätmetamorpher Goldquarzgänge des Monte Rosa Goldbezirkes in Ostalpinen und penninischen Deckeneinheiten.

Die Gänge bei Brusson befinden sich am SW Ende des Monte Rosa Goldbezirks in einem mittleren strukturellen Niveau bezogen auf die alpine Deckenstapelung.

Die nahezu vertikalen Goldquarzgänge sind 0,5 m bis 4 m mächtig, untergeordnet sind auch stockwerkartige Vererzungen im Bereich von Dilatanzen vorhanden. Die Gänge können an der Oberfläche sowohl vertikal als auch horizontal über mehrere hundert Meter verfolgt werden. Die erzbildenden Fluide hatten eine Temperatur von 240-300°C bei 650-1300 bar (Diamond 1990). Hauptminerale sind grobkristalliner Quarz, Ferrodolomit (sowie Magnesit in den Mafiten) als Gangart und Pyrit, Chalcopyrit und Gold als Erzminerale. Gold ist sowohl in den Sulfiden gebunden als auch als Freigold zu beobachten.

2.2.1.1.2 Metallogenetische Entwicklung in den Ostalpen

Wie in den Westalpen ist auch in den Ostalpen die Mehrzahl der Goldvorkommen an die alpidische Orogenese geknüpft, wobei hier neben der tertiären Orogenese auch die kretazische wesentlich an der Bildung von Goldvorkommen beteiligt war (Pohl 1999). Daneben sind in den paläozoischen Einheiten der Ostalpen eine Vielzahl edelmetallführender Buntmetallvorkommen zu beobachten, welche bereits vor der alpidischen Orogenese gebildet wurden und während der orogenen Phase lediglich von einer Remobilisation betroffen wurden.

(A) Metallogenetische Entwicklung innerhalb des Ostalpinen Paläozoikums

In den Ostalpen treten goldführende Buntmetallvererzungen als teils metamorph überprägte VMS und SEDEX-Lagerstätten innerhalb mesozoischer Gesteinen des Tauernfensters sowie in paläozoischen Gesteinen des Ostalpins auf. Diese Vorkommen zeichnen sich zwar durch keine besonders hohen Goldgehalte aus, sind aber vielfach die einzigen Goldanomalien und daher logischen Goldquellen im Einzugsgebiet goldführender Flusssysteme.

Im westlichen Teil der Grauwackenzone treten im Bereich von Zell am See – Radstadt – Mandling eine Vielzahl von Cu-(Pb-Zn-Au)-Vererzungen auf. Die Vererzungen sind an silurische bis devonische Metavulkanite und Metasedimente (meist Schwarzschiefer) gebunden und durch disseminierte, stockwerksartige Erzkörper in Metavulkaniten sowie linsige Erzkörper in den Schwarzschiefern gekennzeichnet. Die Goldführung ist an die Stockwerke sowie fehlerreiche Partien gebunden (Weber 1997).

Innerhalb des Kupfererzbezirkes Mitterberg-Mühlbach-Larzenbach treten innerhalb vorwiegend altpaläozoischer Metasedimente konkordante und diskordante Cu(-Ni)-Vererzungen auf. Die bekannteste davon ist der Mitterberger Hauptgang bei Mühlbach am Hochkönig. Innerhalb der Vererzungen tritt Gold in unterschiedlichen Paragenesen auf: Einerseits führt der Tetraedrit in manchen Gebieten (Larzenbach, St. Veit) beträchtliche Mengen Gold, andererseits ist im Mitterberger Nordrevier eine U-Ni-Au-Te Mineralisation beschrieben (Paar 1978).

Weiter nach Osten treten südlich des Ennstals in den altpaläozoischen Ennstaler Quarzphylliten mehrere sedimentär-exhalative Massivsulfidvorkommen (Fe-Cu-Pb-Zn-As-Bi-Ni-Sn-(Ag-Au)-Paragenese) mit lokaler Scheelitführung auf. Die Goldgehalte liegen generell unter 1 g/t, Gold wurde jedoch aus den Erzen gewonnen.

In der östlichen Grauwackenzone treten neben schon prähistorisch bekannten Kupfervorkommen in der Umrahmung des Paltentales lokal auch Goldmineralisationen auf. Diese sind auf alpidische Fluidsysteme zurückzuführen. Es handelt sich um gang- bis stockwerksartige Vererzungen innerhalb des marinen Karbons. Ein explizit auf Gold ausgerichteter Abbau ist nicht nachgewiesen, zu erwähnen sind die Vorkommen Dürrkogel/Veitsch (Cu-Sb-Pb-Au/Ag) sowie Eichberg/Semmering (Sb-Pb-Cu-Au/Ag) (Unger 1968).

Innerhalb des nördlich von Graz gelegenen Grazer Paläozoikums treten lokal As-Au-Vererzungen auf (Gasen/Strasseck), welche den bekannten Zn-Pb-SEDEX-Vorkommen zugeordnet werden (Bojar et al. 1998).

In der Gurktaler Decke tritt einerseits innerhalb der altpaläozoischen, schichtkonkordanten Pb-Zn-Vererzung Meiselding in Kärnten eine Chalcopyrit – Elektrum Paragenese auf, andererseits wurden bei St. Blasen bei Murau Arsen und Bleierze mit geringen Goldgehalten abgebaut.

(B) Metallogenetische Entwicklung innerhalb der penninischen Einheiten des Tauernfensters

Innerhalb des Penninikums sind einerseits die klassischen Tauerngoldvererzungen, andererseits stratiforme Vererzungen der Schieferhülle entwickelt.

(B1) Im Salzburger Großarlal treten innerhalb der Bündnerschiefer stratiforme Kupferkies-Magnetitvererzungen auf. Die Vererzung ist an eine lithologische Grenze (Kalkglimmerschiefer-Metavulanite) gebunden und wird als vulkanosedimentär gedeutet. Diskordante Bornitgänge enthalten teilweise beachtliche Mengen Freigold.

In der Habachformation treten im Untersulzbachtal innerhalb vulkanischer Abfolgen stratiforme, polymetallische Vererzungen mit einer Au-Ag-Te-Bi-Pd-Pt-Paragenese auf. Teilweise ähneln die Vererzungen jenem des weiter unten besprochenen Schellgaden-Typus (Paar 1982).

(B2) Die klassischen Tauerngoldvererzungen stellen die größte Goldanreicherung innerhalb der Alpen dar. Mit Ausnahme des Sondertyps „Schellgaden“ sind die alpinen Goldvererzungen den orogenen, mesothermalen Gangvererzungen zuzurechnen. Die Vererzungen haben generell ein Alter von weniger als 30 Ma (Abkühlphase der alpinen Regionalmetamorphose). Die nachfolgende finale Auffaltung der Alpen führte zu einer komplizierten Tektonik der Erzkörper.

Insgesamt wurde in den alpidischen Goldvorkommen in etwa 60-80 t Gold gefördert (Seifen- und Primärvorkommen). In der Folge werden nun die wichtigsten Reviere besprochen.

(B2a) Tauerngoldgänge in der Umgebung von Gastein und Rauris

Dieses „Kerngebiet“ des alpinen Goldbergbaus erstreckt sich vom Hocharn im Westen (Goldzeche, Grieswies Schwarzkopf) über die Baue südlich Kolm Saigurns (Hoher Goldberg, Alteck, Wurten) bis zum ehemals bedeutendsten Revier am Radhausberg südlich Gastein (Paar et al. 2006).

Die überwiegend als Gänge ausgebildeten, epigenetischen Vererzungen treten hauptsächlich im Zentralgneis auf, lokal - etwa im Bereich des Silberpfennigs - setzen sich die Gänge auch in den darüberliegenden mesozoischen Karbonaten fort. Daneben treten die Tauerngoldgänge auch in Metavulkanosedimenten (Hochwurten), in Phylliten und Kalkglimmerschiefern (Hirzbach-Schiedalpe) sowie in Ultramafiten (Brennkogel) auf (Paar et al. 2006). Die einzelnen Reviere befinden sich entlang weithin streichender Störungen, welche bis zu 5 km Länge erreichen können (Siglitz), meist jedoch nicht mehr als 2 km. Innerhalb der erzreichen Partien treten meist mehrere Parallelgänge auf, die erzreichsten Partien befanden sich überwiegend in der Scharung von zwei oder mehreren Gängen. Die Gänge fallen überwiegend mittelsteil bis steil nach Südost ein. Die Mächtigkeit der Gänge schwankt stark und liegt zwischen wenigen Zentimetern und einigen Metern (Radhausberg). Die Bergbaue befinden sich in einer Seehöhe zwischen 1200 und 3200 m, einzelne Reviere erreichen jedoch maximal 900 m Teufenerstreckung (Paar et al. 2006).

Die Erzparagenesen sind äußerst mannigfaltig und zeigen überwiegend eine Ausscheidung in offen stehenden Strukturen, vielfach treten offene Drusen Hohlräume mit gut entwickelten Kristallen der Erzminerale und auch Gold auf. Die Mineralisierung der Gänge war ein mehrphasiger Prozess, unterbrochen von kataklastischer Überprägung der vererzten Gänge.

Erzmineralogisch treten stark variierende Paragenesen auf, wobei sowohl Unterschiede zwischen den Revieren und den Nebengesteinen, andererseits aber auch signifikante Teufenunterschiede innerhalb der Vererzungen auftreten.

Die häufigsten Erzminerale sind Arsenopyrit, Pyrit, Galenit, Sphalerit sowie Chalcopyrit, alle anderen Phasen treten mengenmäßig deutlich zurück. Innerhalb der einzelnen Vorkommen lassen sich grob vier Erztypen unterscheiden: (a) „Derbkies“, überwiegend eine Paragenese von Arsenopyrit, Pyrit sowie untergeordnet Galenit und Chalcopyrit mit wenig Quarz als Gangart und Goldgehalten bis zu 300 g/t. (b) „Quarzkies“, ein Imprägnationserz mit Quarz als Matrix und Chalcopyrit, Galenit und Pyrit als Erzminerale. Hier werden Goldgehalte von über 1000 g/t beschrieben. (c) „Glaserz“, das begehrteste Erz in den Hohen Tauern, welches Galenit, silberhältige Blei-Wismutsulfosalze sowie Freigold enthält. Die Goldgehalte können lokal über 3000 g/t betragen. Ein weiterer Typ, welcher überwiegend in den Karbonaten des Silberpfennigs auftritt ist durch eine silberreiche und goldarme Galenit-Sphalerit-(Chalcopyrit)-Paragenese charakterisiert, Gold tritt hier wertmäßig zurück. Als Gangart treten Eisen-Mangankarbonate auf, welche

auf den Halden sofort zu erkennen sind. Als Sonderfall finden sich im Bereich der Goldzeche freigold- und sulfosalzreiche Erze mit eisenreichen Karbonaten als Gangart. Sie werden mit den Glaserzen parallelisiert (Paar 2006).

Üblicherweise treten Mischerze der oben genannten Typen auf, wobei der erste Typ generell am häufigsten und mit allen anderen Typen kombiniert auftritt.

Von der Kristallisationsfolge her ist in allen Revieren eine höhertemperierte, goldführende Pyrit-Arsenopyrit-Phase von einer jüngeren, niedriger temperierten, silberreichen Galenit-Sphalerit-Phase zu unterscheiden. Die durch wismutreiche Sulfosalze charakterisierte „Glaserz“-Paragenese nimmt dabei ein Übergangsstadium ein, die in den späteren Erzphasen auskristallisierten, antimondominierten Silbersulfosalze (Polybasit, Pyrargyrit, Diaphorit) wurden bei deutlich niedrigeren Temperaturen ausgefällt.

Das Gold in den Vererzungen tritt ohne Ausnahme als Freigold auf, wobei die Größe der Goldkörner zwischen einigen Mikrometern (überwiegend) und bis zu 5 cm betragen kann. Die geringe Größe der Körner führte auch von jeher zu aufbereitungstechnischen Problemen und teilweise zu sehr geringen Ausbeuten.

Wie in dieser Arbeit später noch dargestellt wird, treten lokal auch geringe Gehalte an Platingruppen-elementen auf. Die größten Gehalte sind dabei im Bereich des Brennkogels zu verzeichnen, eine Mobilisierung aus den ultramafischen Nebengesteinen wäre hier denkbar.



Abb. 10: Erzausbisse im Bereich der Erzweis, Gasteinertal mit hohen Gehalten an Sulfosalzen.

(B2b) Die Bergbaue im Erzbezirk Rotgülden

Dieser Erzbezirk liegt am Westrand des Zentralgneismassivs, am Rand der so genannten Silbereckmulde, welche ihrerseits aus verschiedenen Metasedimenten aufgebaut ist. Der hier im Liegenden der Silbereckmulde auftretende Zentralgneis ist extrem stark deformiert und teilweise zu hellen, glimmerreichen Schiefen umgewandelt. Direkt auf diesen Gesteinen wurden die mesozoischen Karbonate der Silbereckserie abgelagert (Horner 1997).

Innerhalb dieser Einheiten lassen sich fünf wesentliche Vererzungstypen unterscheiden: (1) Metamorph brekziierte Erze in Scherzonen, im Bereich des Kontaktes Marmor-Glimmerschiefer. (2) Erze in Zerrklüften treten in praktisch allen Vererzungen des Gebietes in Form von geringmächtigen Gängen, Adern und Stockwerke auf. (3) Metasomatische Verdrängungserze sind auf die Karbonate beschränkt (Abb. 15). (4) Erze in vertalkten Scherzonen und Klüften wurde vor kurzem im Altenbergkar entdeckt und weisen lokal sehr hohe Goldgehalte auf (Putz 2003). (5) Erze in Abschiebungen.

Ähnlich wie in den Tauerngoldgängen besteht die Erzparagenese überwiegend aus Arsenopyrit, Pyrit, Pyrrhotin (in den Marmoren), Chalcopyrit und Sphalerit. Neben dem Gold erlangten die Bergbaue (vor allem Rotgülden) auch aufgrund der Arsenkonzentrationen eine wirtschaftliche Bedeutung, ebenso tritt

Chalcopyrit teils stark angereichert auf. Allen Vorkommen gemein ist das Auftreten von silberhältigen Blei-Wismutsulfosalzen (Lillianit-Pavonit), welche neben Galenit die wesentlichen Silberträger sind. Daneben treten Telluride der Tetradymit-Reihe sowie Hessit auf. Das Gold zeigt einen stark variierenden Silbergehalt und ist meist mit Sulfosalzen, insbesondere mit Gustavit und Matildit assoziiert. Gustavit tritt im Bergbau in Form von bis zu 20 cm langen Kristallen auf, welche die weltbesten Funde darstellen (Horner 1997).

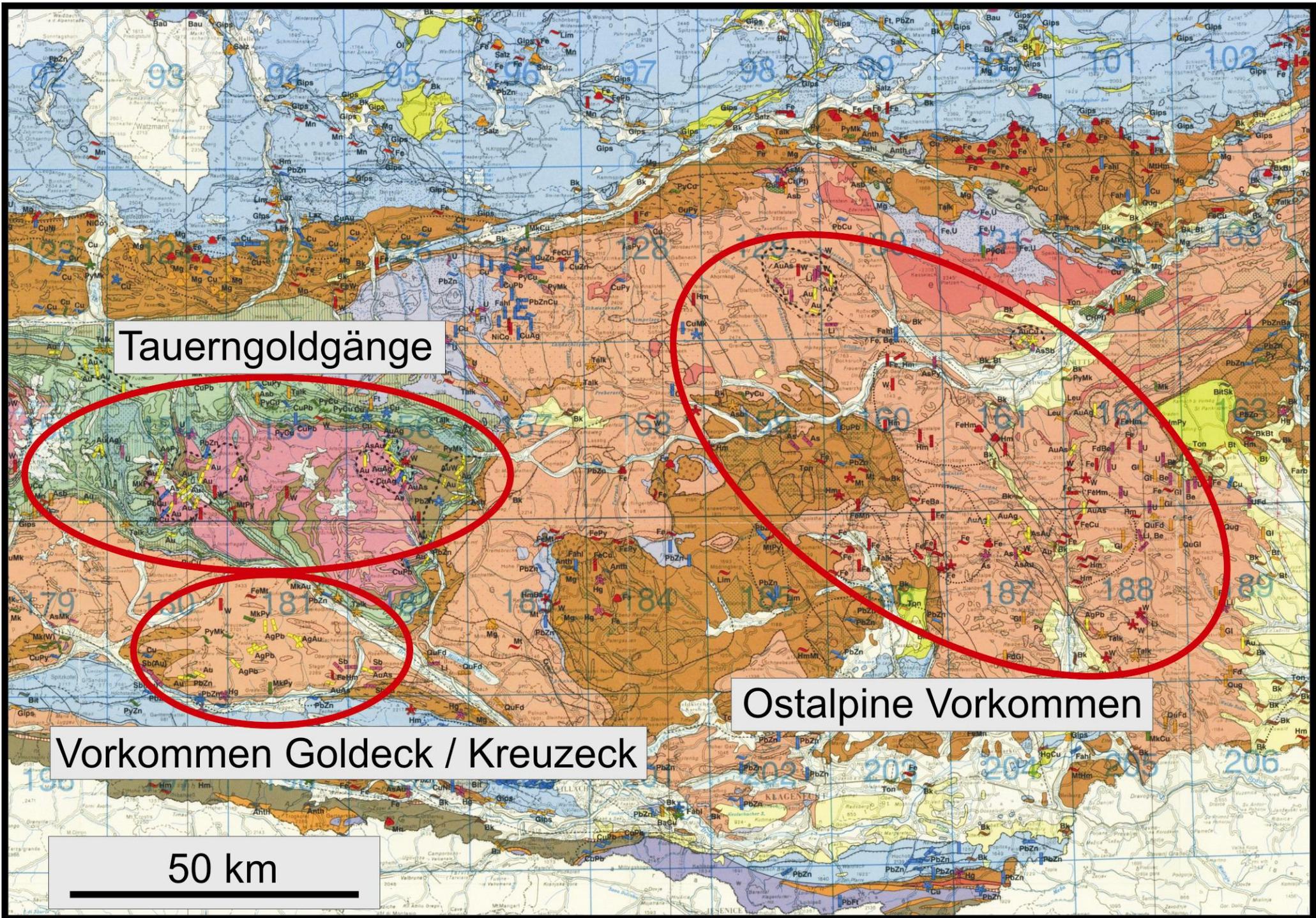
Der Erzbezirk von Rotgülden wurde in den letzten Jahren vermehrt Ziel erneuter Goldexploration und zurzeit (2008) laufen konkrete Bestrebungen zur Wiedereröffnung des Bergbaus in Rotgülden.

(B2c) Die Vorkommen des Typus Schellgaden

Die Vererzungen vom Typus Schellgaden unterscheiden sich grundlegend von allen anderen bisher beschriebenen Goldvorkommen der Hohen Tauern. Die Vererzungen befinden sich innerhalb einer bunten Abfolge von Metavulkaniten und Gneisen der Storz-Kareckserie. Die Vererzungen sind an konkordante Quarzlagen gebunden, wobei sich drei Hauptertypen unterscheiden lassen. (1) Konkordante Quarzmylonite mit einer Mächtigkeit bis zu 2 m, welche den dominierenden Erztyp darstellen. Das Gold ist meist relativ feinkörnig und häufig mit Sulfiden (Galenit, Pyrit, Chalcopyrit) assoziiert. (2) Subkonkordante Quarzgänge mit geringer interner Deformation. Häufig tritt dieser Typ im Hangenden oder Liegenden von Typ 1 auf. Lokal treten Nester von Turmalin auf, das Gold ist nicht so deutlich an die Sulfide gebunden wie beim Typ 1. (3) Der dritte Vererzungstyp ist durch klar diskordante Erzgänge mit einer Mächtigkeit von kaum mehr als einigen Dezimetern charakterisiert. Die Sulfide sind nestartig verteilt, das auftretende Gold ist zum Teil sehr grobkörnig mit häufig makroskopisch erkennbaren Körnern. Alle drei Typen sind an manchen Aufschlüssen untertage nebeneinander auftretend zu beobachten und zeigen scheinbar fließende Übergänge (Paar et al. 2006).

Erzmineralogisch ist gegenüber den anderen Tauerngoldvererzungen das praktisch vollständige Fehlen von Arsen-, Wismut-, und Zinkmineralen bemerkenswert. Hingegen wird das gediegen Gold hier teilweise von Goldtelluriden (Nagyagit, Sylvanit, Petzit) begleitet.

Abb. 11 auf der folgenden Seite: Ausschnitt der Lagerstättenkarte von Österreich mit der Darstellung aller wichtigen Goldprovinzen. Karte aus Weber (1997). Die Gesamtkarte ist im Anhang auf CD beigefügt.



Tauerngoldgänge

Ostalpine Vorkommen

Vorkommen Goldeck / Kreuzeck

50 km

(C) Metallogenetische Entwicklung in Unter- und Mittelostalpinen Einheiten im Zuge der Strike-Slip-Tektonik

(C1) Innerhalb des Mittelostalpins treten im Bereich der Kreuzeckgruppe sowie in der Goldeckgruppe in altpaläozoischen Gesteinen verschiedene Typen goldführender Vererzungen auf. Es handelt sich (1) um syngenetische Massivsulfidvererzungen in polymetamorphen Metavulkaniten, (2) scherzonengebundene Arsenkies-Pyrit-Goldvererzungen (Fundkofel, Gurskerkammer), (3) gangförmige, polymetallische Vererzungen (Ag-Au-Pb-Zn-CU-W-Sn) innerhalb von Metasedimenten, Metavulkaniten und Intrusivgesteinen (Feitzinger 1995). Bemerkenswert ist das gemeinsame Auftreten von Gold gemeinsam mit Sn in den letztgenannten Vorkommen. In Kapitel 5.6 wird erneut auf diese Thematik eingegangen. In Abb. 16 sind Verhaue innerhalb der Ausbisszonen der Ag-Au-Sn-Vererzungen im Bereich der Lokalität Draßnitz zu sehen. Die genannten Vererzungen der Kreuzeckgruppe werden mit dem Wärmeeintrag der Intrusiva im Bereich der periadriatischen Suturzone in Zusammenhang gebracht.

(C2) Im Gebiet des Lavanttales in Ostkärnten und der nördlichen Fortsetzung in der Steiermark treten eine Reihe von Gold- und Silbervorkommen auf. Es handelt sich um meist gangförmige, bisweilen auch um stockwerksartige sowie Verdrängungserzkörper in Karbonaten (Sterk 1955).

Im Bereich von Kliening wurde nachweislich seit keltischer Zeit Gold gewonnen (Seifengold), die Primärvorkommen wurden bevorzugt in den supergen überprägten Arealen intensiv abgebaut. Gold tritt entweder frei in Quarz auf oder ist mit Pb, Bi, As, Cu, Co, Ni, Zn-Mineralen vergesellschaftet. Ähnliche Gänge treten im Bereich des Mischlinggrabens einige Kilometer nördlich auf (Abb.17).

Im Bereich von Flatschach im Aichfeld wurden goldführende Kupfergänge abgebaut (Jarlowsky 1951) und im Gebiet von Oberzeiring wurden Jahrhunderte lang Silber, später auch Eisen und Schwespat abgebaut (Weiss 1967). Auch hier treten Spuren von Gold innerhalb der Vererzungen auf.

Auch weiter östlich treten in ähnlichen Settings goldführende, gangförmige Vererzungen auf, etwa im Bereich von Trattenbach am Wechsel sowie im Gebiet von Vorau beim „Goldloch“.

Zusammenfassend treten in den Ostalpen einerseits Goldvererzungen bzw. goldhaltige Buntmetallvererzungen im kristallinen „Altbestand“ auf, andererseits entstanden im Zuge der alpidischen Orogenese eine Vielzahl von meist an tiefgreifende Störungssysteme gebundene Goldvorkommen.

Nach dem Maximum der alpinen Regionalmetamorphose vor etwa 30 Ma kam es während der anschließenden, retrograden Metamorphose zur Ausbildung weit reichender Fluidsysteme, bevorzugt im Bereich der großen Störungssysteme. Die Fluide stellten eine Mischung aus metamorphen sowie marinen und meteorischen Wässern dar, wobei die Salinität bei Bildungstemperaturen zwischen etwa 400°C (Au-As Paragenesen der Siglitz) und kleiner 200°C in den Gängen der Klieninger Goldvererzungen gering bis moderat (1-10 % NaCl_{eq}) ist (Pohl 1999). Die Quelle der Fluide sowie das Alter der Vererzungen variiert zwischen knapp unter 30 Ma und 10 Ma. Als Fluid- sowie auch als Metallquelle kommen die bereits oberkretazisch versenkten, Ostalpinen und Penninischen Einheiten sowie unter Umständen sogar während der späteren retrograden Metamorphose dekomprimierte Mantelteile in Frage.

Aufgrund der komplizierten Deckenstapelung und der abnehmenden Exhumierungsraten von West nach Ost kann keinesfalls von einem einheitlichen Modell für alle epigenetischen, alpidischen Goldvererzungen ausgegangen werden. Die Metall- sowie Fluidquellen sind bis dato im Detail unbekannt und variieren je nach tektonischer Position des Vorkommens. Daher war auch von einer deutlichen Varianz der auftretenden Spurenelemente zwischen den einzelnen Vorkommen auszugehen.



Abb. 12: Tauerngoldgänge, welche sich in Form von Schluchten im Obertageaufschluss erkenntlich zeigen, mit Blick von Silberpfennig in Richtung Schareck (Foto G. Borg). Abb. 13: Rechts „pseudo“-stratiforme Erze des Typus Schellgaden (Stübelbau – Schellgaden).



Abb. 14: Haldenzüge im Bereich des Radhausberges, Gastein. Abb. 15: Verdrängungserzkörper, Typus Rotgülden. Friedrichstollenniveau, Bergbau Rotgülden (Foto G. Borg).



Abb. 16: Tagverhau im Bereich der Plattach, Kreuzeckgruppe (Ag-Au-Sn). Abb. 17: Untertageaufschlüsse eines Au-Ag-Sb-Bi-Gangs im Bereich des Mischlinggrabens, Kliening, Ostkärnten.

2.2.1.2 Karpaten, Balkan

Die östliche Fortsetzung der Alpen tritt in Form der Karpaten auf, welche geographisch in die Westkarpaten, Ostkarpaten und Südkarpaten eingeteilt werden. Die Südkarpaten setzen sich geographisch gesehen ununterbrochen in das Balkan-Gebirge fort. Die Westkarpaten liegen zwischen der Donau bei Bratislava und dem unscharfen Übergang in die Ostkarpaten, der durch eine Änderung der Streichrichtung nach SE definiert ist.

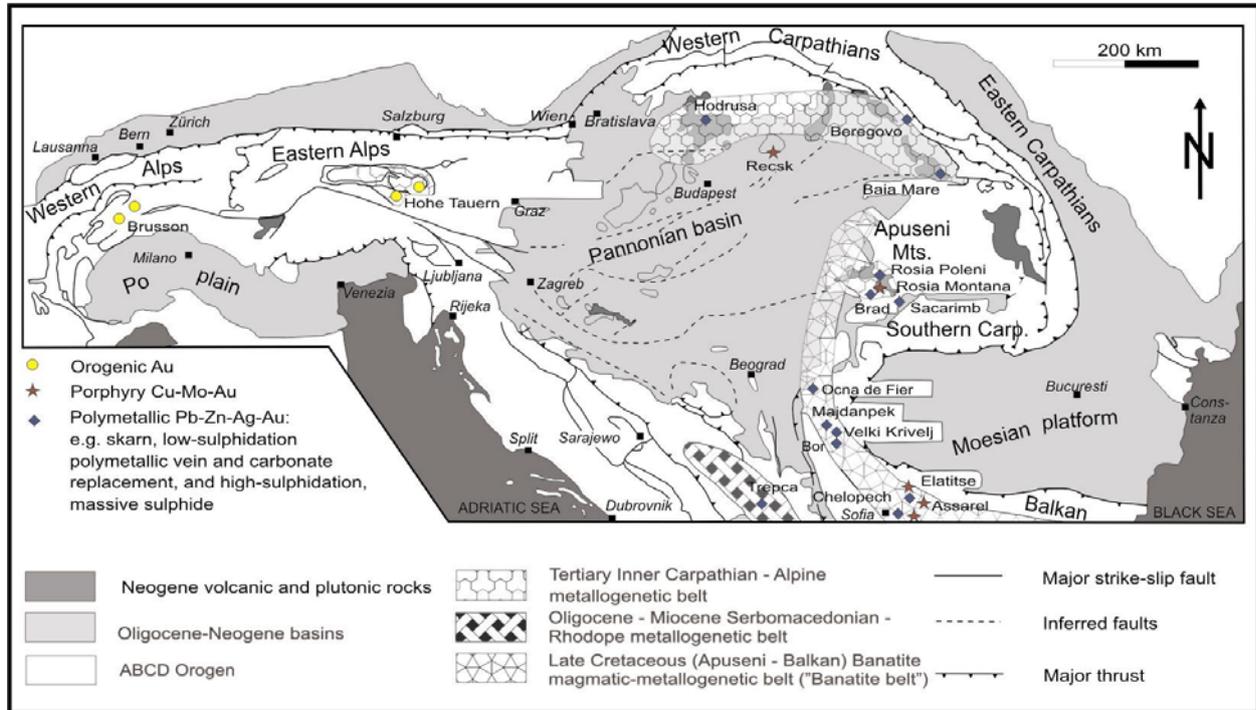


Abb. 18: Übersicht der alpidischen Lagerstätten im ABCD-Orogen (aus Heinrich und Neubauer 2002). Die orogenen Vorkommen wurden bereits besprochen, die Vorkommen der West- und Südkarpaten werden nun in der Folge diskutiert.

Das ABCD-Orogen (Alpen-Balkan-Karpaten-Dinariden, Heinrich, Neubauer (2002)) spielte in der Geschichte der mitteleuropäischen Kulturen eine wesentliche Bedeutung, die Lagerstätten werden teilweise seit prähistorischer Zeit abgebaut und die Entwicklung der Handelswege war vielfach an die Vorkommen und den Abbau von Metallen geknüpft. Die Konvergenz der Platten untereinander, in Kombination mit der Kollision der Eurasischen Platte, führte ab der Kreide zur Bildung umfangreicher Vererzungen (Abb. 18). Das ABCD-Orogen ist, bedingt durch die Kollisionen von Mikroplatten, intern durch komplexe Terrane-Strukturen gekennzeichnet. Es treten diskontinuierlichen Sutur- und Subduktionszonen, sowie enorme Krustenverdickungen mit regionalmetamorpher Überprägung auf (Janković 1997). Verbunden mit diesen Prozessen waren eine diskontinuierliche Hydrothermalität sowie die Bildung von Goldvererzungen unterschiedlicher Genese. Die Schließung ozeanischer Teilbecken, der Einbau von Mikroplatten entlang von Transferzonen, sowie „slab break-off“ führten zu oligozänem bis rezemem kalk-alkalischem bis alkalischem Magmatismus (Márton 1997). Oligozäner Magmatismus führte zur Bildung der porphyry- bis epithermalen Vorkommen Recsk-Lahoca in Ungarn, miozäner kalk-alkalischer Magmatismus zu den Vererzungen der Inneren Karpaten in Rumänien (Baja Mare, Cavnic) sowie der Slowakei (Lagerstätten des Slowakischen Erzgebirges).

Das Gebirge (Goldenes Viereck) bildet hierbei einen besonders goldreichen Lagerstättenbezirk von porphyrischen und epithermalen Vererzungssystemen (Cu-Au Porphyre sowie Au-Te-führende

epithermale Gänge), gebunden an kalk-alkalischen, miozänen Magmatismus (u.a. Rosia Montana, Brad, Sacarimb) (Milu 2004).

Daneben treten, ebenso wie schon in den Alpen beschrieben, Vererzungen innerhalb der prealpidischen Einheiten auf, welche teilweise von späterer hydrothermaler Aktivität überprägt wurden.

2.2.1.2.1 Goldvorkommen der Slowakei

Innerhalb der Westkarpaten der Slowakei treten im Bereich des Tatricums, des Gemericums, des Veporicums sowie in den neogenen Vulkaniten bedeutende, teils goldführende Vererzungen auf (Abb. 19).

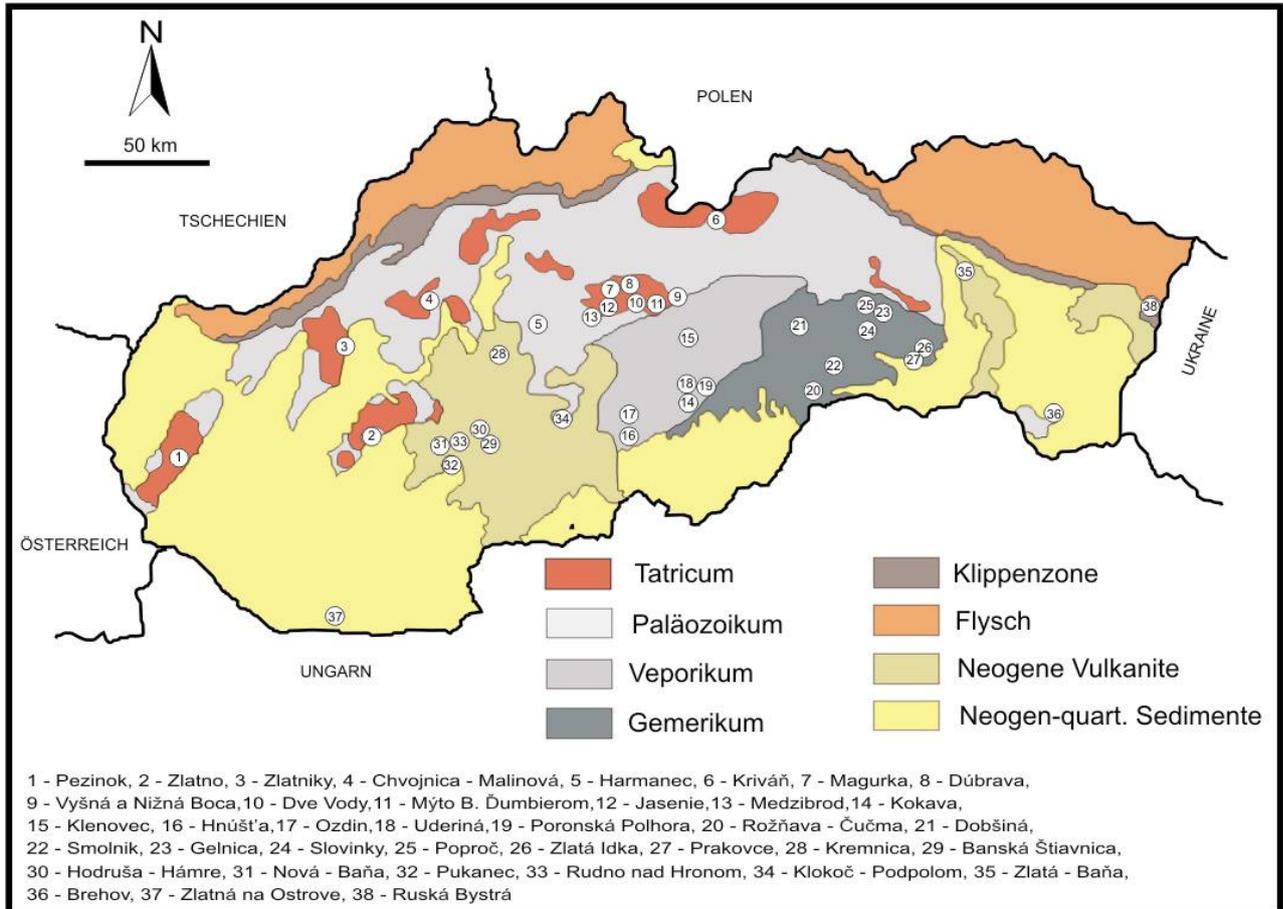


Abb. 19: Darstellung der Goldvorkommen in der Slowakei. Es wurden darin sowohl Seifengoldvorkommen als auch Primärvorkommen berücksichtigt. Abbildung nach Bakos (2004)

(A) Tatricum

Das Tatricum zieht sich in einem langen Streifen von den Kleinen Karpaten über die Niedere Tatra bis in den Osten der Slowakei. Es handelt sich um paläozoische Gesteinsabfolgen mit variszischen Intrusivkörpern, begrenzt ist das Tatricum durch tiefgreifende Überschiebungsbahnen. Darüber befindet sich teilweise autochthones Mesozoikum. Das Tatricum zeigt Ähnlichkeiten mit den Ostalpinen Einheiten (Bakos et al. 2002).

Hydrothermale Quarzgänge sind der Haupttyp in dieser Einheit. Die Vererzungen sind häufig mit Antimonit assoziiert (Pezinok, Kriváň, Magurka, Lom, etc.), als Nebengesteine treten phyllitische Schwarzschiefer (Pezinok), saure bis intermediäre Vulkanosedimente sowie mylonitische Gneise und Granitoide (Magurka, Dúbrava). auf. Das Gold ist an eine höher temperierte Au-As-Paragenese gebunden und wurde bei 300-400°C gebildet. Die Quelle der Fluide ist metamorphogen, evtl. teilweise auch

magmatisch. Die Antimonparagenesen wurden später bei Temperaturen unter 200°C aus niedersalinaren Lösungen ausgeschieden. Die Vererzungen wurden während der variszischen Orogenese gebildet und alpidisch überprägt (Chovan 1997).

(B) Veporikum

Innerhalb der Gesteine des Veporikums treten Goldvererzungen in sehr variablen Nebengesteinen auf. Paläozoische, basische Vulkanite stellen eine mögliche Goldquelle dar. Kretazische Vererzungen im Bereich ausgeprägter Scherzonen sowie ursprünglich stratiforme, variszische Vererzungen wurden alpidisch überprägt und mobilisiert. Beispielhaft seien hier die an mesozoische Karbonate sowie Talklinsen gebundenen Vererzungen von Hnúšťá, sowie die bedeutenden Vorkommen von Kokava nad Rimavicou, welche in Form von Stockwerken, Gängen und Linsen innerhalb von Biotitgneisen auftreten, erwähnt (Bakos 2004).

(C) Gemericum

Die Gemeriden bestehen aus einer komplexen Abfolge paläozoischer sowie mesozoischer Sedimente, welche in mehreren Zyklen metamorph überprägt wurden. Das Gemericum zeigt große Ähnlichkeiten mit der östlichen Grauwackenzone – sowohl in lithologischer als auch in lagerstättenkundlicher Hinsicht. Innerhalb der Gemeriden treten tausende Vererzungen unterschiedlicher Genese auf, viele davon sind goldführend. Die ältesten Vererzungen sind an permische Granitoide gebunden, welche unter anderem auch die Zinnsteinvorkommen von Hnilec beinhalten. Damit verbunden sind Gold-Uran-Seltenerdvererzungen in der Umgebung von Hnilec und Prakovce (Rojkovic 1997).

Die meisten Goldvorkommen der Gemeriden sind allerdings an Gold-Antimongänge (Rožňava, Poproc) gebunden, welche in mylonitischen Scherzonen innerhalb von paläozoischen Metasedimenten und Metavulkaniten auftreten.

Ein weiterer Typ ist an Kupfer-Sideritgänge gebunden, welche Gangsysteme bis zu 20 km Länge bildeten (Slovinky a Gelnica). Gold war hier ein wichtiges Beiprodukt und trat in Form von Einschlüssen in Chalcopyrit oder Fahlerzen auf. Daneben treten eine Vielzahl weiterer Vorkommen auf, welche unter anderem die Elemente Uran (Prakovce) oder Nickel und Kupfer (Dobšiná) als Hauptwertmineral enthalten und Gold als Beiprodukt liefern (Bakos 2004).

(D) Neogene Vulkanite

Die an neogene Vulkanite gebundenen Vererzungen beinhalten die bedeutendsten Goldvorkommen in Europa. In einem, die Karpaten an deren Innenseite begleitenden, Bogen ziehen sich die neogenen Magmatite bis in den Bereich der Südkarpaten. Neben dem schon beim Banatic Magmatic Metallogenetic Belt BMMB erwähnten Tisza-Terrane spielt in der Entwicklung der West- und Ostkarpaten das Alcapa-Terrane eine wichtige Rolle. Die Vererzungen sind an Strike-slip Zonen am Kontakt der erwähnten Terranes mit der Europäischen Platte gebunden (Heinrich 2002). Dabei geht man von einer westwärts gerichteten Subduktionszone aus, die gegen Ende des Samarts durch Strike-slip Bewegungen sowie Slab-break-off zum Erliegen gekommen ist. Die porphyrischen und epithermalen Vererzungen sind bevorzugt an pull-apart-Bereiche (bevorzugte Magmenaufstiegszonen) sowie strike-slip-Störungen gebunden. Die magmatische Tätigkeit erreichte ihren Höhepunkt im Samart und Pannon (Abb. 20). Nach dem Auftreten der Vererzungen können mehrere Lokationen voneinander unterschieden werden, wobei die westlichsten Vorkommen nun hier besprochen werden, jene des Gutai und des Apuseni Gebirges im Kapitel Rumänien.

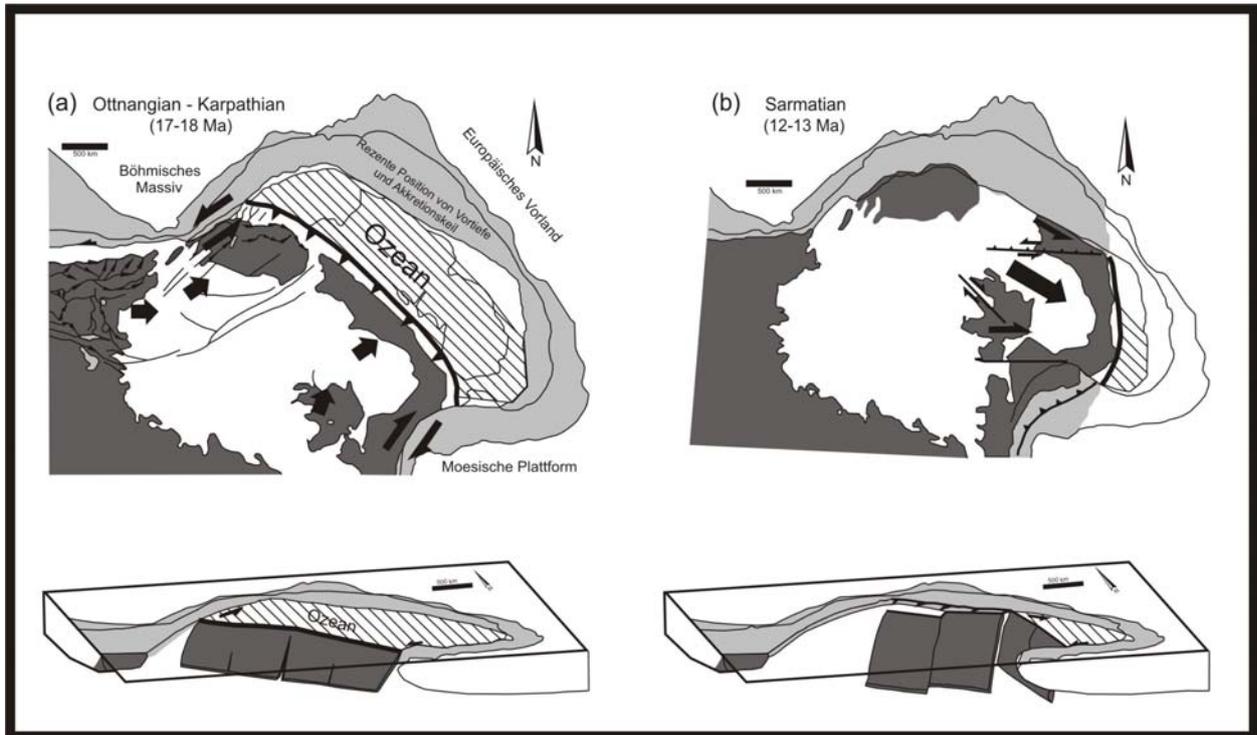


Abb. 20: Entwicklung des Karpatenraums zwischen dem Oligozän und dem Sarmat. Die Abbildungen zeigen die strike-slip-Tektonik im Oligozän und Karpat (a) im Bereich der Alpen und am Rand der Mösische Plattform und (b) die Verlagerung der Subduktion im Sarmat in die Bereiche der Ostkarpaten und des Apuseni-Gebirges. (Editiert nach Müller (2007))

Die wichtigsten Vorkommen der Slowakei sind an die neogenen Vulkanite im Süden des Karpatenbogens gebunden (Bakos 2004). Jahrhunderte lang bildeten diese Vorkommen das Zentrum des Gold-, Silber- und Kupferbergbaus auf dem Gebiet der heutigen Slowakei. Nicht ohne Grund wurde in Banská Štiavnica (Schemnitz) die erste Bergakademie weltweit gegründet. Für die großtektonischen Zusammenhänge sei hier auf die Besprechung Rumäniens verwiesen.

Anhand des Banská Štiavnica-Stratovulkans lässt sich die Genese der Vererzungen an diesen neogenen Stratovulkanen sehr gut charakterisieren. (1a) Als älteste Phase treten Cu-Mo-Porphyrer und Skarne auf, welche in geringen Mengen auch Gold beinhalten. Ökonomisch sind diese Vorkommen nicht interessant. (1b) Gold-Karbonat-Quarzgänge des Rozalia-Bergbaus westlich von Schemnitz. Die Vererzungen sind an flachliegende Quarzgänge gebunden. Als Fluidquelle wird ein tief sitzender magmatischer Körper innerhalb des Štiavnica-Stratovulkans angenommen, die Bildung der Vererzung erfolgte etwa 500 m unter der Paläooberfläche. (2) Carlin-Typ-Vorkommen treten andeutungsweise in Karbonaten im Nahbereich des Štiavnica-Stratovulkans auf, bisher sind allerdings keine bedeutenden Vorkommen entdeckt worden. (3) Low-Sulfidation-Epithermalsysteme waren die historisch bedeutsamsten Metallquellen. Folgende epithermale Paragenesen sind zu unterscheiden: (a) Polymetallische Gänge mit Gold und Silber (Štiavnica-Typ). (b) Silber-Gold-führende Gänge mit Pb-Zn-Cu-Sulfiden (Hodruša-Typ). (c) Überwiegend silber- und goldführende Gänge des Kremnica-Typs (Bakos 2004).

Die Vererzungen entstanden während der finalen Phase des Štiavnica-Stratovulkans im Baden und Sarmat, verbunden mit einer Hebung und der Bildung von Horst-Grabenstrukturen. Die Vererzungsepisoden sind durch einen ersten Zyklus mit (1) Hämatit-Quarz, (2) Sphalerit, (3) Rhodonit-Quarz-Karbonat charakterisiert (Jeleň 2003). Im zweiten, mit Gold und Silber angereicherten, ökonomisch

interessanteren Zyklus kann es zur Bildung von Galenit-Chalcopyrit sowie Sulphosalz-Baryt (Koděra, Lexa et al. 2005) gekommen sein.

Ähnliches gilt auch für den Kremnitz-Stratovulkan, wobei hier die Vererzungen an markante N-S Störungen gebunden sind und die Silber-Goldvererzungen gegenüber den Cu-Pb-Zn-(Te) sowie Sb-(Hg, As)-Paragenesen dominieren. Gegenüber dem Štiavnica-Vererzungssystem sind die Bildungstemperaturen mit 170-350°C um gut einhundert Grad niedriger, ebenso ist die Bildungstiefe mit 200-400 m nur etwa halb so groß (Lexa 2005).

Auf die, im Zuge dieses Projektes untersuchten Vorkommen von Pukanec am Rande des Štiavnica-Stratovulkans wird später detailliert eingegangen.

2.2.1.2.2 Goldvorkommen Ungarns

In Ungarn treten im Bereich der neogenen Vulkanite ebenfalls goldführende Vererzungen auf

(1) Die Vorkommen des Recsk-Komplexes (Recsk, Lahocá) sind an eozäne Vulkanite gebunden, welche im Bereich tiefgreifender N-S-Störungen aufgestiegen sind. Die Vererzungen sind an eine Abfolge von Sedimenten und Vulkaniten gebunden, welche von triassischen Karbonaten bis zu oligozänen Tonsteinen und miozänen Vulkaniten reicht. Innerhalb dieser Abfolge finden sich andesitische Vulkanite. Die eozänen Vulkanite sind genetisch mit dioritischen bis quarzdioritischen, porphyrischen Intrusivkörpern gekoppelt. Die damit assoziierten Vererzungen sind in folgenden Settings anzutreffen: (a) High-sulfidation Au-Cu Vererzungen innerhalb von (1) hydrothermalen sowie intrusiven Breccienkörpern, (2) Kontaktzonen von stratiformen Andesiten mit Breccia-pipes. (b) Low-sulfidation Au-Ag Vererzungen innerhalb von Quarz-Adulargängen sowie den intrusiven Breccien, (c) Vererzungen in den hydrothermalen Zufuhrkanälen als Link zu den tiefer liegenden Vererzungsbereichen, (d) Carlin-Typ Vererzungen innerhalb der triassischen Karbonate (Au-Ag-As-Hg-Sb-Assoziation). (e) Cu- sowie Zn-Skarne mit einer deutlichen Au-Cu-Magnetitkorrelation. Die Vererzungen im Recsk-Komplex sind zusammenfassend an unterschiedliche Lithotypen gebunden, wobei die eozänen Intrusiva eindeutig als Antrieb der Vererzungsprozesse gesehen werden (Heinrich, Neubauer 2002, Seres-Hartai et al. 2001).

(2) Vererzungen innerhalb des Börzsöny-Gebirges bei Nagybörzsöny (Deutschpilsen), etwa 30 km südlich von Schemnitz, sind an miozäne, kalkalkalische Intrusiva gebunden. Die Vererzungen sind an Stockwerke sowie Imprägnationen innerhalb dazitischer Breccia-pipes gebunden. Genetisch ist eine Pb-Zn-Cu-Phase von einer späteren Phase mit den Erzmineralen Arsenopyrit, gediegen Wismut, Bismutinit, Pb-Bi-Sulfosalz und gediegen Gold zu unterscheiden. Bemerkenswert ist das Auftreten einer Vielzahl von teils seltenen Sulfosalzen, wobei Jonassonite hervorgehoben werden müssen (Paar 2006).

2.2.1.2.3 Goldvorkommen Rumäniens

Die Vererzungen Rumäniens sind einerseits an die Fortsetzung des Karpatenbogens (Ostkarpaten und Südkarpaten) sowie andererseits an das westlich davon gelegene Vorland (Apuseni Gebirge) gebunden. Der Banat bildet den Übergang zu den Lagerstättenbezirken des Balkans und Bulgariens (Ciobanu 2002). Die goldführenden Vererzungen Rumäniens sind an unterschiedliche tektonische Einheiten und Lithotypen gebunden. Die wichtigsten Vorkommen werden in der Folge nun kurz umrissen:

(A) An Unterkarbone, saure Vulkanite gebundene Vorkommen innerhalb des Poiana-Rusca-Terranes Innerhalb des Poiana-Rusca-Terranes (einem Teil des nachfolgend besprochenen BMMB), wenig westlich der Stadt Deva, treten VHMS-Vorkommen mit erhöhten Goldgehalten auf. Bei Vetel sind diese Fe-Cu dominiert, bei Muncelu Mic treten Zn-Pb-Cu-As-Au-Erze auf und weiter südlich bei Dobra sind die Erze kupferdominiert. Die Mineralisationen sind primär auf stratiforme Erzkörper zurückzuführen, jedoch durch

Regionalmetamorphose überprägt und remobilisiert. Dadurch sind die Erze auch an spätere Gangvererzungen gebunden. Die auftretende Paragenese ist vielfältig wobei die Elemente Mn, Hg, Sb, Ga, Ge, In, Bi, Ni, Sn, Mo und Au als Spurenelemente auftreten. Das Fehlen von Tellur sowie das gleichzeitige Auftreten von In und Ge innerhalb der Vererzungen deuten auf die premetamorphe Anlage der Vererzungen hin (Milu 2004).

(B) Oberkretazische Vererzungen des „Banatic Magmatic and Metallogenic Belts“ (BMMB)

Der BMMB zieht sich von Poiana Rusac über das Apuseni-Gebirge und dem Banat in den Srednogorie-Gürtel in Bulgarien. Innerhalb des Gürtels spiegelt sich eine komplexe geologische Geschichte mit der Schließung mehrerer Ozeanbecken (Randbecken des Atlantiks, Vardarzone) seit dem Mesozoikum und der Kollision und Akkretion von Mikrokontinenten (Tisza Block) mit Einheiten des Apuseni-Gebirges, wider.

Die oberkretazischen Intrusivgesteine sind überwiegend kalk-alkalisch mit hohen Kalkgehalten, Spurenelemente und Isotope zeigen den oberen Mantel mit lokalen krustalen Kontaminationen als Magmenquelle in einem typischen Subduktions-Setting an (Ciobanu 2002). Durch die magmatische Aktivität entstanden Lagerstätten unterschiedlicher Typen:

(B1) Skarnvorkommen

Skarnvererzungen treten innerhalb des BMMB häufig auf, speziell am Nordende des Bogens in Rumänien. Das Vorkommen von Ocna de Fier (Eisenstein) in der Nähe von Resita (Reschitza) wurde bis 1995 auf Eisen bebaut, in den höheren Lagerstätten wurde aber am Cracul cu Aur (Goldberg) nachgewiesenermaßen schon in der Römerzeit Gold gewonnen, gediegen Kupfer aus dem Eisernen Hut wurde bereits zur Bronzezeit gewonnen (Nicolescu 1999). Die Vererzungen sind an die Granodiorite des oberkretazischen Bocsa-I-Typ Batholiten gebunden. Die Granodiorite intrudierten in oberproterozoische Metapelite und jurassische bis unterkretazische Karbonate. Es treten sowohl Endoskarne als auch Exoskarne auf, wobei die größten Erzakkumulationen an dem Kontakt der Karbonate zu den Metapeliten auftreten (Vlad 1997). Neben den überwiegend abgebauten magnetitischen Eisenerzen treten weiters sulfidische Pb-Zn-Cu-Erze mit signifikanten Gehalten von Gold und Silber auf. Die Vererzungen beißen etwa über eine Länge von 7 km aus, viele der Ausbissbereiche zeigen supergene Anreicherungen von Gold und auch gediegen Kupfer, was Ursache für den Bergbau zu prähistorischen Zeiten war (Nicolescu 1999).

Kleinere Skarnvererzungen treten im gesamten BMMB auf, verstärkt im Apuseni Gebirge sowie in der Umgebung von Resita.

(B2) Porphyry- und epithermale Cu-(Au-Mo)-Vorkommen

Dieser Lagerstättentyp ist für die größten Vererzungen innerhalb des BMMB verantwortlich, wobei die wichtigsten Vererzungen in Rumänien, Bulgarien und Serbien liegen (Bor, Celopech, Elatsite). In Rumänien treten eher kleinere Vorkommen und Prospekte auf – diese sind überwiegend mit den oben beschriebenen Skarnvererzungen vergesellschaftet (Bornod-Cornitel-Prospekt im Nordapuseni, Valea Seaca im Bihor-Massiv) und treten in ihrer Bedeutung gegenüber den nachfolgend beschriebenen, tertiären Vorkommen zurück (Ciobanu 2002). Bemerkenswert an diesen Vorkommen ist das häufige Vorkommen von Platingruppenelementen (vor allem Pt) in den porphyrischen Vererzungen.

(C) An neogene Intrusiva und Vulkanite gebundene Vererzungen

Diese Art der Vererzungen wurde schon im Kapitel „Slowakei“ besprochen und setzt sich in den Ostkarpaten und im Apuseni-Gebirge fort. Die wichtigsten Vorkommen befinden sich im Baja-Mare Distrikt sowie im Apuseni-Gebirge.

(C1) Vererzungen des Baja-Mare Distrikts

Die Vererzungen befinden sich lithologisch in kambrischen Metamorphiten sowie in paläogenem Flysch. Alle Vererzungen im Gebiet sind an einen enorm großen Intrusivkörper mit einer Erstreckung von 65x15 km gebunden. Die Vererzungen folgen den kalk-alkalischen Intrusionen mit einem zeitlichen Abstand von etwa 0,5-1,5 Ma und einem absoluten Alter von 11,9-7,4 Ma. Die Vererzungen zeigen typischen epithermalen Charakter und sind an Gänge und Breccienkörper gebunden, disseminierte Erze sowie Stockwerke treten untergeordnet auf. Dabei sind teils spektakuläre Drusenfüllungen und Kokardenerze zu beobachten. Die Mineralparagenese ist polymetallisch (Zn-Cu-Pb-Ag-Au-W), wobei chronologisch fünf Phasen unterschieden werden können: (1) Fe-W, (2) Cu-Bi-W, (3) Pb-Zn-Mn, (4) Sb, (5) Au-Ag-As. In manchen Lagerstätten ist eine deutliche, vertikale Zonierung zu beobachten (Grancea 2002). Die bekanntesten Vorkommen sind Cavnic, Baja Mare, Herja, Baja Sprie wobei Cu, Zn, Pb, Au, Ag als Hauptwertminerale gewonnen wurden und werden.

(C2) Vererzungen des Apuseni-Gebirges

Innerhalb des Apuseni-Gebirges wird zumindest seit römischer Zeit Gold abgebaut, wobei die größte Menge an Gold aus den neogenen, porphyrischen und epithermalen Vorkommen gewonnen wurde und wird.

Das Alter und der Typ der Intrusivkörper entsprechen jenen der schon besprochenen Vorkommen, auch hier handelt es sich um Lava-flows, subvulkanische Intrusivkörper sowie Pyroklastika andesitischer, dazitischer sowie basaltischer Zusammensetzung. Die Magmatite intrudierten in mesozoische, vulkanische und sedimentäre Gesteine und lokal in ältere kristalline Schiefer. Aufgrund geologischer und geochemischer Faktoren lassen sich drei wesentliche Vererzungstypen unterscheiden (Cook 2004): (1) Badenische, porphyrische Intrusiva mit epithermalen Au-Ag Paragenesen. Zu diesen Vorkommen ist unter anderem das bekannte Vorkommen von Rosia Montana zu zählen. (2) Samartische und pannonische, epithermale Au-Ag-Te-Vererzungen innerhalb von Andesiten und porphyrischen Mikrodioriten. Zu diesen Vorkommen sind Sacarimb (Nagyag), Baia de Aries, Stanija, Trestia zu zählen. Es handelt sich überwiegend um gangförmige, teilweise aber auch um metasomatische Erzkörper (Baia de Aries). Ebenfalls zu dieser Gruppe gehören Pb-Zn-(Au-Ag)-Vererzungen (Baita Craciunesti, Larga Bocsa, Coranda, Magura, Hanes), welche meist als polyphase Gangvererzungen auftreten sowie Porphyry Cu-Au-(Mo)-Vorkommen (Rosia Poieni, Valea Morii). Die Vererzungen dieses Typs ähneln sehr den Vorkommen vom Baja-Mare Distrikt. Die Porphyries zeigen sich dabei als eindeutig ältere Bildung im Vergleich zu den jüngeren, oftmals goldreichen Epithermalsystemen (Cook 2004). Bemerkenswert für die Vorkommen im südlichen Apuseni-Gebirge ist das häufige Auftreten von Tellurverbindungen (z.B. Nagyag). Es treten unter anderem die Minerale Krennerit, Petzit, Stutzit sowie Nagyagit als wichtige Gold- und Silbertelluride auf. (3) Pannonische, epithermale Cu-As-(Au)-Vorkommen innerhalb von andesitgebundenen Quarzgängen (Marcoux et al. 2002).

2.3 Seifengoldvorkommen innerhalb der untersuchten Einheiten

Im Bereich der Flusssysteme des Bearbeitungsgebietes treten eine Vielzahl von goldführenden Flüssen auf. Innerhalb der kleineren Bäche und Flüsse ist oftmals eine primäre Vererzung im regionalen, geologischen Umfeld zuordenbar, jedoch ist dies nicht unbedingt notwendig, worauf in der Folge noch detaillierter eingegangen wird. Bei Seifengoldvorkommen in größeren Flüssen (Rhein, Donau, Moldau) ist die Situation wesentlich komplexer, da diese meist mehrere goldführende Einheiten entwässern, und das Gold entweder weit transportiert oder eventuell sogar im Fluss neu gebildet wurde (siehe 5.3.3), wobei diesen vielfach kein einzelner Golddistrikt klar zugeordnet werden kann sondern eher mehrere Regionen als Lieferanten in Frage kommen.

Durch die Initiative vieler Goldsammler und -wäscher, welche dies teilweise professionell betreiben, ist das Wissen über die Goldführung der Flüsse Europas in den letzten Jahren sprunghaft angestiegen. Es zeigt sich, dass in manchen geologischen Einheiten beinahe jeder Fluss goldführend ist, wie beispielsweise durch Markus Schade in Thüringen oder dem Vogtland gezeigt wurde (Schade 2001). Die Folgerung dieser Tatsache ist, dass eine Aufstellung aller goldführenden Flusssysteme in diesem Kapitel keinen Sinn in Hinblick auf die folgenden Kapitel hat. Daher wurde auch bei der Besprechung der Primärvorkommen auf die offensichtlich zugehörigen Goldseifen verwiesen, wenn diese mehr als das Interesse von Sammlern geweckt haben.

Die Seifengoldführung der alpinen Flüsse war zumindest seit den Kelten Ziel der Goldgewinnung, obwohl die mittelalterlichen Mengen an gefördertem Seifengold weit hinter jenem der Primärvorkommen zurücktraten (Paar 2006). Die Quelle des Seifengoldes in den Flüssen der Alpen bzw. den großen Vorflutern (Donau, Rhein, Inn, Mur, Drau) ist bis dato unklar und auch die Erkenntnisse der vorliegenden Arbeit zeigen das Fehlen einer klaren Korrelation zwischen den alpidischen Goldvorkommen und den Seifengoldakkumulationen. Die im Zuge dieser Arbeit beprobten Seifengoldfunde aus den steirischen Flüssen Mur und Mürz sind mit jenen der Tauerngoldgänge zumindest gleichzusetzen, obwohl, insbesondere im Falle der Mürz, die Primärvorkommen gänzlich unklar sind. Der Autor selbst konnte sich von Seifengoldfunden der letzten Jahre im Ausmaß von etwa 600 g Gold aus der Mürz und mehr als 500 g Gold aus der Mur überzeugen (Abb. 98). Im später nachfolgenden Kapitel bezüglich der Spurenelementauswertungen wird die Thematik der Nuggetquellen eingehend beleuchtet.

In der beigefügten Lagerstättenkarte und dem zugehörigen Katalog im Anhang sind alle in dieser Arbeit beprobten Seifengoldvorkommen vermerkt. Auf jene der größeren Flusssysteme wird eigens im Kapitel 5.3.5.7 eingegangen.

2.4 Abschätzung des prähistorischen Lagerstättenpotenzials

Der Goldinhalt eines Vorkommens allein ist speziell in Hinblick auf die in prähistorischer Zeit verfügbaren Abbaumethoden kein Maß für die effektiv gewinnbaren Goldmengen. Im Zuge der vorliegenden Arbeit wurde anhand einfach zu bestimmender Kriterien begonnen, für diesen wichtigen Teilaspekt einen Maßstab zu finden. Folgende Punkte wurden dabei berücksichtigt: (1) Art der Vererzung, d.h. primäre Gänge, stratiforme Lager, fein disseminierte Anreicherungen oder Seifenvorkommen (2) Ausmaß der Ausbissbereiche von Primärvorkommen (3) Abschätzung von Mindestkubaturen bei Seifengoldablagerungen (4) Erfahrungen „recenter“ Goldsucher, welche ein guter Maßstab für die tatsächliche Seifengoldführung sein können sowie (5) Spuren (prä)historischer Goldgewinnung in der Landschaft bzw. deren Dokumentation.

Primärvorkommen sind mit dieser Einteilung gut erfassbar, es ergibt sich das Idealbild von gangförmigen Primärvorkommen mit supergenen Anreicherungs-zonen, wie sie bis ins Mittelalter in ganz Europa

bevorzugt abgebaut wurden. Obwohl in den mitteleuropäischen Klimaten keine derart tiefgründige supergene Überprägung wie beispielsweise in den tropischen Bereichen zu erwarten ist, zeigen die mitteleuropäischen Vererzungen doch deutliche Zonen der supergenen Überprägung, vielfach auch als „Eisernen Huts“ bezeichnet. Im Untersuchungsgebiet trifft dies beispielsweise auf Pukanec, Slowakei sowie Korbach in Hessen zu. In Pukanec (Klatt und Stelter 2007) erreichten diese Zonen teils eine Teufenerstreckung von über 50 m. Ähnliches lässt sich beispielsweise auch in den bereits in keltischer Zeit bekannten Goldvorkommen von Kliening / Kärnten beobachten (Sterk, 1955). Charakteristisch für diese Vorkommen ist der Abbau bis in eine gewisse Teufe – nach dem Antreffen der Primärerze (Pocherze) sanken die Gehalte und die Aufbereitung wurde ungleich aufwendiger.

Bei den Seifenvorkommen gestaltet sich diese Einteilung als äußerst schwierig bis nicht durchführbar, eine Einschätzung des ehemaligen Goldpotenzials der großen europäischen Flusssysteme sowie auch regionaler, in prähistorischer Zeit ungemein reicher Flüsse (etwa in Rumänien, Böhmen oder auch Thüringen) erscheint derzeit kaum machbar. Allerdings ist hier generell davon auszugehen, dass prinzipiell goldführende Fließgewässer in der Frühzeit des Abbaus reichere Goldakkumulationen als Seifen beinhaltet haben als dies bei nachfolgender bzw. rezenter Wiederauffüllung der Fall gewesen ist. Wertvolle Hinweise liefern mittelalterliche Einlöseurkunden, welche zumindest die offiziell gewonnenen Mengen widerspiegeln.

Um einen ersten Eindruck über das Potential der hypothetisch prähistorisch verfügbaren Goldmengen zu bekommen, wurde in Tab. 2 auf der folgenden Seite ein Überblick über das zu prähistorischer Zeit verfügbare Gold geschaffen. Teilweise wurde auch auf anschauliche Einzelvorkommen eingegangen. Diese Aufstellung soll als Ansatzpunkt für weiterführende Studien dienen, eine detaillierte Besprechung einzelner Vorkommen würde den Rahmen dieser Arbeit bei weitem sprengen.

Die Tabelle auf der folgenden Seite gibt eine Übersicht über die Seifengoldvorkommen und mögliche Metallinhalte.

Tab. 2 auf der folgenden Seite: Übersicht über das prähistorische Lagerstättenpotential.

Geochemische Charakterisierung von Goldvorkommen in Europa

Name des Vorkommens	Beschreibung	Potentielle Mengen, Erläuterung dazu	Quellenangabe
Alpen			
Rhein, Donau,	Große Flüsse, aus denen zumindest seit römischer Zeit Gold gewonnen wurde	>100kg anhand von Einlösetabellen des 15. bis 20. Jhdts.	
Flüsse im Bundesland Salzburg	Im Bereich der Hohen Tauern wurde vermutlich schon zu römischer Zeit Gold gewonnen, nachweislich seit dem 10. Jhd.	min. 120 kg von 1500-1950 anhand alter Einlöseurkunden, die tatsächlich gewonnene Menge war mit Sicherheit erheblich größer	Paar, 2006
Mur, Mürz, Lavant	Große Flüsse, aus denen zumindest seit römischer Zeit Gold gewonnen wurde. Die Lavant in Ostkärnten und ihre Nebenflüsse wurden nachweislich seit keltischer Zeit bewaschen	Anhand der noch ersichtlichen Halden in Klüning / Wiesenau und einer geschätzten Kubatur von min. 50000 m ³ und 0,1 g/t ergibt das 5 kg Gold, in der Mur und der Mürz wurden von Sammlern in den letzten Jahren insgesamt etwa 1000g (!) Gold gefunden, der größte Fund auf einer sehr begrenzten Stelle von etwa 20 m ³ . Das prähistorische Potential war daher auch hier enorm, obwohl keine offensichtlichen Primärvorkommen vorliegen!	Paar, 2006; mündl. Mitteilungen
Hohe Tauern - Ausbisse	(Keine Vorschläge) der Tauerngoldgänge, welche zu Teil heute noch goldführend sind	Die Funde von Mineraliensammlern der letzten Jahrzehnte zeigen, dass die Ausbissbereiche tw. sehr reich an Gold sind, im 20. Jhd. wurden von Sammlern Funde im Grammbereich gemacht, d.h. bei Beginn des Abbaus in prähistorischer Zeit sind Funde im kg-Bereich nicht abwegig. Die Aufzeichnungen aus dem Beginn der Bergbautätigkeit beschreibt tagnahe Reicherze mit Goldgehalten im kg/t-Bereich, so wie etwa von Abbauern im Bereich des Schlapperebenkees wird von Gold "im grauen, tonigen Erz" gesprochen (Russegger, 1830).	Paar, 2006
Hohe Tauern, Westalpen - Primärerze	Die Tauerngoldgänge oder auch jene von Brusson in den Westalpen beißen in den alpinen Zonen gut sichtbar aus und ermöglichen ohne weiteres auch die Gewinnung primärer, goldführender Erze	Die Aufzeichnungen aus dem Beginn der Bergbautätigkeit beschreibt tagnahe Reicherze mit Goldgehalten im kg/t-Bereich, so wie etwa von Abbauern im Bereich des Schlapperebenkees wird von Gold "im grauen, tonigen Erz" gesprochen (Russegger, 1830).	Paar, 2006; Russegger, 1830
Varisikums Deutschlands			
Rhein	Aus dem Rhein wurde schon zu römischer Zeit Gold gewonnen, die Gewinnung wurde auch noch im 2. WK versucht	Aus Einlösetabellen sind insgesamt 366 kg gewonnenes Gold bekannt, die tatsächlich gewonnene Menge ist aber mit Sicherheit bedeutend höher	
Saale samt Zuflüsse	Im gesamten Bereich der Saale bis Halle / Saale wurde Gold gewaschen	Dzt. keine Menge abschätzbar	Schade, 2004; Schade, 2001
Elbe	Im Oberlauf und etwa bis Dresden wurde Gold gewaschen	Dzt. keine Menge abschätzbar	Schade, 2002
Thüringer und bayerische Goldwäschen	Die Spuren der Goldwäschen in Thüringen und Bayern sind meist bereits eingeebnet und nur von historischen Aufzeichnungen rekonstruierbar	Auf Grund der Beobachtungen von Wichdorffs sowie von versierten Goldwäschern (Dr. Schade) ist zumindest von Kubaturen von min. 100.000 m ³ zu rechnen, bei 0,1 g/t also min. 10 kg Gold	Schade, 2001; Wichdorff, 1914; Lehrberger (1997)
Primärvorkommen - (Keine Vorschläge)	Über die deutschen Vorkommen ist wenig bekannt, morphologisch sind nur in manchen Fällen (Steinheid-Schiffskuppe, Rammelsberg - altes Lager, Korbach) die Erkörper gut aufgeschlossen	Eine quantitative Schätzung ist hier nicht möglich, jedoch wurden beispielsweise aus dem Erz des Rammelsbergs 0,2 bis 2 ppm Gold gewonnen, der Eiserne Hut könnte als ein Vielfaches davon geliefert haben	
Varsikum Tschechiens			
Goldseifen - Jilovégürtel, Příbram	Die quartären Goldseifen in diesem Gebiet sind teilweise im Gelände noch ersichtlich, Gold wurde in den meisten quartären Terrassen nahe der Primärvorkommengewonnen. Die Moldau wurde in ihrem gesamten Verlauf bis Prag bewaschen	Eine Abschätzung ist hier kaum machbar, da die Kubaturen nicht bekannt sind. Untersuchungen von Morávek et al. (1992) zeigen Gehalte von 10-500 mg / Tonne. Die geschätzte Fördermenge für ganz Böhmen liegt über 10 Tonnen Gold (Posepny, 1895).	Morávek (1992), Posepny (1895)
Goldseifen - Böhmerwald	Innerhalb des Böhmerwaldes wurde speziell im Bereich der Primärvorkommen und in den größeren Flüssen (Otava, Moldau) Gold aus Seifen gewonnen, evtl. schon prähistorisch	Eine Abschätzung ist hier kaum machbar, da die Kubaturen nicht bekannt sind. Untersuchungen von Morávek et al. (1992) zeigen Gehalte von 3-200 mg / Tonne. Die geschätzte Fördermenge für ganz Böhmen liegt über 10 Tonnen Gold (Posepny, 1895).	Morávek (1992), Posepny (1895)
Goldseifen - Jeseniky, Riesengebirge	Im Bereich von Zlaté Hory und Umgebung wurden quartäre und permokarbone Seifen beschürft	Eine Abschätzung ist hier kaum machbar, da die Kubaturen nicht bekannt sind. Untersuchungen von Morávek et al. (1992) zeigen Gehalte von 6-150 mg / Tonne. Die geschätzte Fördermenge für ganz Böhmen liegt über 10 Tonnen Gold (Posepny, 1895).	Morávek (1992), Posepny (1895)
Ausbisszonen primärer Vorkommen	Der Abbau in Ausbisszonen kann ich Tschechien kaum rekonstruiert werden, da der folgende Bergbau auch hier alle Spuren verwischt hat. Viele Vorkommen beißen jedoch auf der Oberfläche aus und waren damit potentiell Bergbauziel. Im Jeseniky-Gebiet (Zlaté Hory) treten supergen überprägte Goldvererzungen besonders auffällig auf.	Die gewonnenen Mengen aus den Ausbissbereichen ist nicht rekonstruierbar, muss aber in einem bedeutenden Bereich gelegen sein, wenn man die Primärerze als Maßstab heranzieht	Morávek (1992), Posepny (1895)
Primärvorkommen	Ein prähistorischer Abbau von Primärvorkommen ist nicht bekannt, kann aber nicht ausgeschlossen werden		Morávek (1992), Posepny (1895)
Westkarpaten			
Donau	Aus der Donau wurde noch bis ins 20. Jhd. Gold gewonnen und zwar praktisch im gesamten slowakisch/ungarischen Gebiet	Gold wurde aus der Donau nachweislich seit römischer Zeit gewonnen. Die Sedimente enthalten 10-90 mg/t, manche Bereiche bis 1 g/t. Die jährliche Produktionsmenge der letzten Jahrhunderte kann mit etwa 5 kg/a angesetzt werden, also in Summe im Bereich einiger Tonnen.	Bakos et al. (2004)
Hron (Gran)	Die Seifen von Zlatnky sind hier stellvertretend für weitere, kleinere Vorkommen angeführt.	Alleine in Zlatnky wurden 5 Mio. m ³ Material durchgewaschen und bis zu 1500 kg Gold daraus gewonnen.	Bakos et al. (2004)
Goldseifen - Tatriden			Bakos et al. (2004)
Goldseifen - Gemeriden			Bakos et al. (2004)
Goldseifen - Yeporicum weitere Goldseifen	Bohaté, nahe Kokava ist hier als größte Seifengoldakkumulation in dieser Einheit angeführt	Es wurde ein Sedimentkörper von 1200x400x10 m durchgewaschen, daraus wurden schätzungsweise mehr als 100 kg Gold gewonnen.	Bakos et al. (2004)
Ausbisszonen primärer Vorkommen	Speziell in den neogenen Vulkaniten treten ausgeprägte, supergen überprägte Zonen auf (siehe Pukanec).	Nur auf Pukanec bezogen ergeben sich min. 3 km Gangausbisse mit etwa 1 m Mächtigkeit und min. 10m Teufenerstreckung. Dies ergibt bei 1 ppm Goldgehalt bereits 30 kg Gold!	Bakos et al. (2004)
Primärerze	Primärerzaufschlüsse treten beispielsweise in den Tatriden (Niedere Tatra) sowie in der Hohen Tatra (Kriván) auf.	Eine Abschätzung ist hier kaum möglich und würde ausführlicher Studien bedürfen	Bakos et al. (2004)
Ostkarpaten, Apuseni			
Goldseifen - Baia Mare Distrikt	Die Goldseifen im Maramures sind weit weniger bekannt als jene des Apuseni und praktisch unerforscht	Die Abschätzung des bisher gewonnenen Goldes ist derzeit nicht möglich	Wollmann (2003); Semper (1900)
Goldseifen - Apuseni, Mures	Die Goldseifen innerhalb des Apuseni werden und wurden von den kretazischen und tertiären Vererzungen gespeist. Sie sind extrem umfangreich und wurden nachweislich bereits zu römischer Zeit intensiv beschürft.	Eine auch nur übersichtsmäßige Abschätzung dieser sehr umfangreichen Vorkommen bedarf gezielter Studien, es ist auf jeden Fall von einigen Tonnen gewonnenen Goldes auszugehen	Wollmann (2003); Semper (1900)
Ausbisse - Baia Mare	Auch die Gänge im Baia-Mare Distrikt beißen vielfach auf der Oberfläche aus, wie sich der Autor auch selbst überzeugen konnte		Wollmann (2003); Semper (1900)
Ausbisse - Apuseni	Die tertiären Vererzungen treten vielfach morphologisch auf der Oberfläche hervor - ein gutes Beispiel dafür ist Rosia Montana. Alleine im Apuseni ist mit hunderten derartigen Vorkommen zu rechnen	Die mögliche, ehemals gewinnbare Menge aus supergenen Ausbissbereichen kann nur spekuliert werden, wahrscheinlich handelte es sich aber um vergleichsweise gewaltige Mengen (im Tonnenbereich) wenn man die historische Bedeutung der Vorkommen in Betracht zieht	Wollmann (2003); Semper (1900)
Primärvorkommen - Apuseni	Die Primärvorkommen, etwa von Rosia Montana wurden schon seit zumindest 500 v. Chr. bebaut (Wollmann, 2003)	Die Mengen sind dzt. nicht abschätzbar, alleine die umfangreichen römischen Abbaue in Rosia Montana haben mit Sicherheit mehr als 100 kg Gold geliefert. In historischer Zeit wurden Reicherzfälle von über 50 (!) kg gefunden, einige 100 g waren nicht unüblich	Wollmann (2003); Semper (1900)

3 Probenahme, Probenbeschaffung und Probenverwaltung

Die Beschaffung der Proben gestaltete sich durch die rege Beteiligung von Museen, Sammlungen und nicht zuletzt durch die Kooperation einer Vielzahl von sehr erfahrenen Goldwäschern als relativ einfach. Folgende Personen und Institutionen stellten Probematerial zur Verfügung:

- Sammlung BGR Berlin
- Sammlung Dr. Wolfgang Homann, DBM Bochum
- Sammlung Landesmuseum Joanneum, Graz
- Sammlung MLU Halle
- Sammlung Montanuniversität Leoben
- Sammlung Naturhistorisches Museum Wien
- Sammlung Universität Salzburg
- Privatsammlung František Bakos, Bratislava
- Privatsammlung Dr. Josef Mörtl, Klagenfurt
- Privatsammlung René Apfelknab, Graz
- Privatsammlung Dr. Heimo Urban, Graz
- Privatsammlung Prof. Werner H. Paar, Salzburg
- Privatsammlung Dr. Hubert Putz, Salzburg
- Privatsammlung Dr. Markus Schade, Theuern
- Privatsammlung DI Alexander Schmiderer, Spielberg
- Privatsammlung Dr. Werner Störck – AG Minifossi, Schopfheim
- Privatsammlung MSc. Peter Zitnan, Banská Stiaavnica

Weitere Proben wurden durch eigene Probenahme gewonnen, beispielsweise im Rahmen zweier Diplomarbeiten im Gebiet Pukanec, Slowakei durch Dipl. geol. Stephanie Klatt und Dipl. geol. Sebastian Stelter sowie im Zuge von Geländebegehungen in Thüringen, Rumänien, Slowakei und im Ostalpenraum. Für die Verwaltung der Proben und der daraus generierten Daten wurde eine Access-Datenbank erstellt. Die Präparation der Proben erfolgte durch die Anfertigung von Anschliffen, wobei durch Auswahl spezieller Harze auch noch Körner im Bereich von 0,2mm zuverlässig eingebettet werden konnten. Weiters wurden polierte Dünnschliffe für petrographische Fragstellungen sowie chemische Vollaufschlüsse hergestellt.

4 Mikroskopische und Mikrosondenuntersuchungen

Die mikroskopischen Untersuchungen mittels Auflicht-/Durchlichtmikroskopie sowie Rasterelektronenmikroskopie (REM) in Ergänzung mit der Mikrosondenanalysen (EMS) sind die klassischen Methoden der Erzlagerstättenkunde. Im vorliegenden Projekt dienten diese Methoden als Grundlage für die LA-ICP-MS als Hauptmethode. Standardmäßig wurde von allen untersuchten Proben im Vorfeld zumindest Auflichtmikroskopie, bei mehr als 50% der Proben auch REM durchgeführt. Die Auflichtmikroskopie diente dabei vor allem zur Erkennung von veränderten (Rand)Bereichen innerhalb der Goldkörner und von Einschlüssen, welche mit der Auflichtmikroskopie aufgrund der starken Kontrastunterschiede meist schneller zu erkennen sind als mit der REM. Die REM und insbesondere die EMS bieten weiters die

Möglichkeit der (semi)-quantitativen Analytik im Mikrobereich. Dies wurde einerseits zur Charakterisierung der Mikroeinschlüsse, andererseits für die Messung der Hauptelemente als Vergleich zur Laseranalytik genutzt.

Bereits einige Versuche wurden unternommen, Mikroeinschlüsse als Werkzeug zur Herkunftsbestimmung einzusetzen (Chapman et al. 2006), wobei neben gezielter Legierung bzw. ungewollter Kontamination, die Einschlüsse eine wesentliche Rolle für den Gesamtspurenelementgehalt eines Goldkorns spielen. Weiters können während der Bildung alluvialer Goldkörner sowie während des Verhüttungsprozesses weitere Fremdminerale in das Gold eingebaut werden (Chapman et al. 2006). In der vorliegenden Arbeit soll dies zwar nicht unbedacht bleiben, allerdings wurde kein Schwerpunkt auf die Herkunftsbestimmung mittels Einschlüssen gelegt. Der Hauptgrund dafür liegt unter anderem auch darin, dass im Gold der Himmelscheibe von Nebra keine Einschlüsse entdeckt werden konnten. Es werden aber Zusammenhänge zwischen den mittels LA-ICP-MS bestimmten Spurenelementgehalten (und deren Streuung) sowie den mittels REM bestimmten Einschlüssen gezeigt.

4.1 Auflichtmikroskopie

Hier werden kurz einige exemplarische Beispiele der beobachteten Strukturen und Verwachsungen gezeigt, ohne näher darauf einzugehen, da dies nicht das Kerngebiet der vorliegenden Arbeit ist. Jedoch ist für die LA-ICPMS die genaue Kenntnis der Ablationsstelle erforderlich, insbesondere für die Untersuchungen verschiedener Kornbereiche (Kern, Rand) der Goldkörner

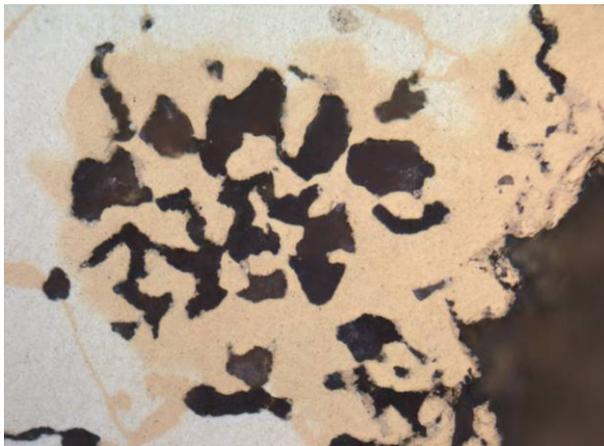


Abb. 21: Goldanreicherung in einem Bereich mit hoher Porosität im Goldkorn, möglicherweise ehemalige Verwachsung mit Sulfiden oder Telluriden (Blanice-Zablati). Auflicht, 50x



Abb. 22: Seifengoldprobe mit Gold unterschiedlicher Reinheit sowie Bildung randlicher, goldreicher Zonen an silberreichen Nuggets (Zlaté Hory). Auflicht, 10x



Abb. 23: Silberreiches Goldkorn mit randlichen Entsilberungsbereichen; in den Randzonen extrem hohe Porosität und Entsilberung (Zlaté Hory). Auflicht, 50x



Abb. 24: Verwachsung von Sphalerit (dunkel) mit Chalkopyritentmischungen (helle Punkte) und Gold (weiß) in typischer polymetallischer Gold-Vererzungen (Cavnic). Auflicht, 10x

4.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM), Mikrosonde (EMS)

Die Rasterelektronenmikroskopie wurde im Forschungsprojekt für folgende Fragestellungen eingesetzt:

- Morphologische Studien, sowohl an Seifengold als auch an Primärgold
- Semiquantitative Analytik der Hauptelementzusammensetzung als Vergleich zu den Laser-messungen, sowohl an unbehandelten Proben als auch an Anschliffen
- Charakterisierung von Verwachsungen und Einschlüssen im Gold sowie von Begleitmineralen in Seifenkonzentraten

Als Ergänzung und zum Teil auch als Ersatz der REM wurde zur vollquantitativen Identifikation von Einschlüssen, sowie zur exakten Bestimmung der Hauptelemente, die Elektronenstrahlmikrosonde eingesetzt. Im Prinzip bietet die EMS ähnliche Möglichkeiten wie die REM, zusätzlich aber die wellenlängendispersive, quantitative Analytik. Daher überlappen sich auch die Einsatzgebiete und manche Proben wurden ausschließlich auf der EDX bzw. nur am REM gemessen. Für die übersichtsmäßige Phasenbestimmung der Mineraleinschlüsse ist meist eine EDX-Analyse ausreichend. Die Vergleichsmessungen der Hauptelemente erforderten jedoch eine sehr gute WDX-Analytik, um verlässliche Werte für den Vergleich mit der Laser-Ablationanalytik zu erhalten. Die EMS-Analysen erfolgten auch ausschließlich an Anschliffen, da exakte Messungen mittels WDX an unpräparierten Proben aus geometrischen Gründen nicht die geforderte Genauigkeit erbringen.

4.2.1 Morphologische Untersuchungen

Die morphologischen Studien zielten überwiegend auf die Dokumentation der Oberfläche sowie von Verwachsungen und Einschlüssen ab. Auf die Kornform und mögliche Interpretationen daraus wurde nur kurz näher eingegangen, da es dazu in der Literatur bereits sehr viele Untersuchungen gibt (Wierchowicz 2002). Die Morphologie der untersuchten Goldkörner gibt vielfach bereits makroskopisch einen Hinweis auf die Herkunft des Goldes in Bezug auf Primär- oder Seifengold bzw. auf die Transportweite innerhalb der Fließgewässer. Nachfolgend seien exemplarisch typische Kornformen für primäres Berggold, wenig transportiertes Berggold, Nuggets aus kleinen Flussläufen sowie Nuggets aus großen Flüssen gezeigt (Abb. 25 bis 29). Wie in der Folge noch zu sehen sein wird, lässt die Kornform keinen definitiven Schluss

auf die Zusammensetzung des Goldes zu. Die Entsilberung der Kornränder wird in einem eigenen Kapitel in der Folge besprochen.

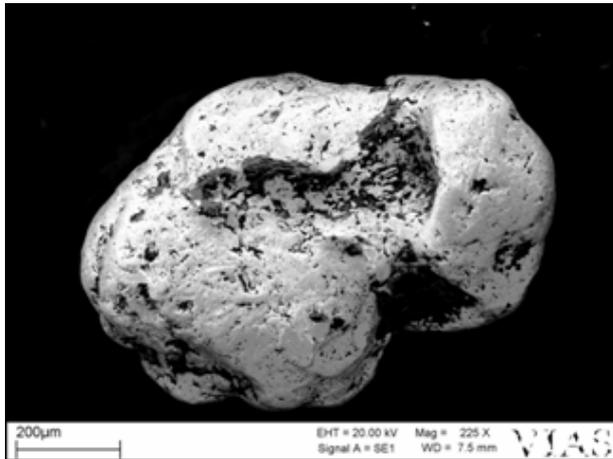


Abb. 25: Cavnic, Maramures, Rumänien (P.Nr. 346-1) und Abb. 26: Kurz transportiertes Gold aus der Verwachsung von Galenit-XX mit Gold Altenbergkar

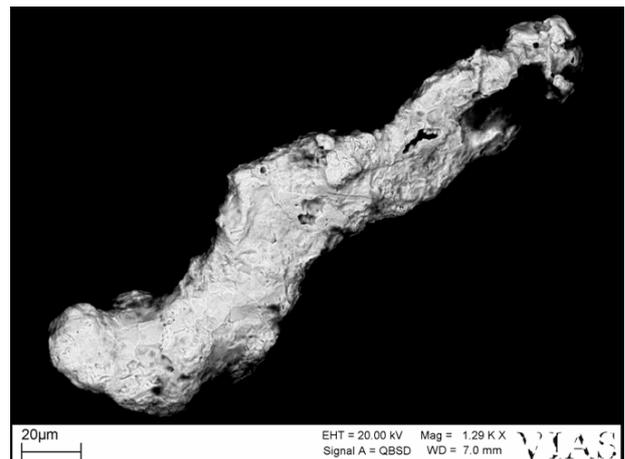
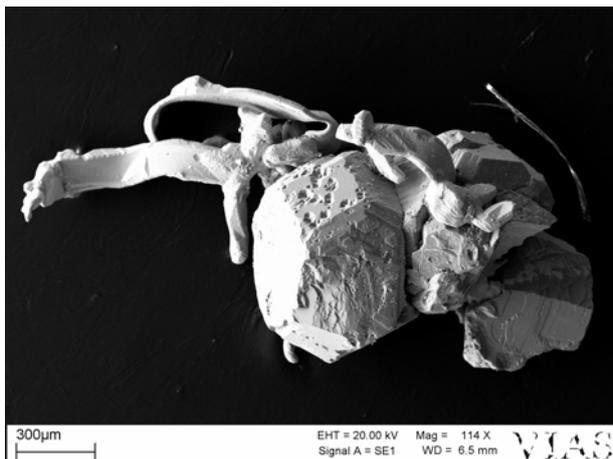


Abb. 27: Nugget aus der Göltzsch, deutlich gerundet und Abb. 28: Nugget aus dem Rhein bei Istein, stark abgeflacht

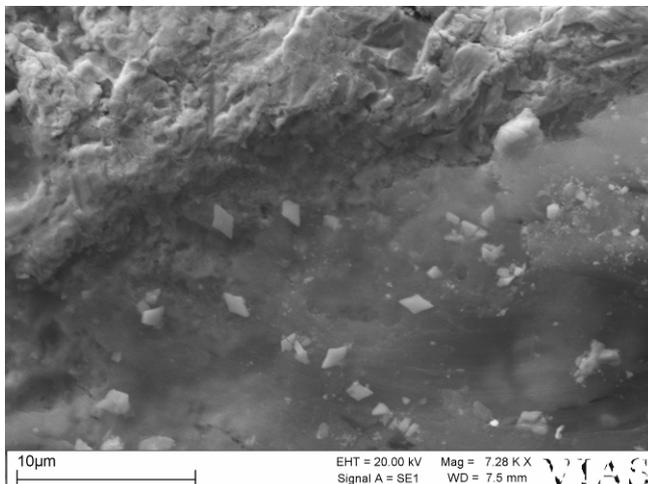


Abb. 29: Teilweise, wie hier bei einer Seifengoldprobe aus Jilové, Böhmen (Probennummer 109-1) zeigen sich sekundäre Minerale, aufgewachsen auf Gold. Es handelt sich dabei um Galenitoktaeder, welche in einer Matrix aus Fe-Hydroxiden aufgewachsen sind

4.2.1.1 Vergleich der Einschlüsse im Gold mit dem Lagerstättentypus

Das Auftreten von Einschlüssen im Gold ist schon seit langer Zeit bekannt und wurde auch schon zur Herkunftsbestimmung herangezogen (Chapman and Mortensen 2006). Die Arbeiten von Chapman verknüpfen die Stabilitätsbereiche der mineralischen Einschlüsse und rekonstruieren daraus die Bildungsbedingungen für das Primärgold. Diese Methode wird an Beispielen auch auf Proben aus dem Arbeitsgebiet der vorliegenden Arbeit angewendet.

Vielfach zeigen sich die im Gold vorhandenen mineralischen Einschlüsse im REM schon auf den Oberflächen der unbehandelten Proben (Abb. 30) bzw. treten sie auch als An- und Verwachsungen auf. Mittels EDX ist deren Charakterisierung schnell und mit dem verwendeten Gerät des VIAS auch automatisiert möglich.

Von besonderem wissenschaftlichem Interesse ist zudem die Charakterisierung der begleitenden Schwerminerale im Waschgoldkonzentrat. Im Rahmen der Untersuchung dieser Konzentrate konnte neben den üblichen Schwermineralen (Magnetit, Hämatit, Rutil und Eisenhydroxiden) auch Zinnstein sowie gediegenes Zinn nachgewiesen werden. Besonders interessant sind des Weiteren Zinnsteineinschlüsse in Gold, worauf in der Folge noch näher eingegangen wird.

Auf den Oberflächen der Körner sind vielfach komplexe Strukturen, Anwachsungen und Verwachsungen zu beobachten, welche die chemische Mobilität von Gold auch außerhalb der hydrothermalen Bildungsbedingungen des Primärgoldes andeuten. In der vorliegenden Arbeit wird darauf jedoch nicht weiter eingegangen, hier sei auf Fülle der diesbezüglichen Literatur hingewiesen (Wierchowicz 2002, Krupp 1992).

Die mittels REM und EMS in den unbehandelten sowie in den als Anschliff präparierten Proben erkannten und gemessenen Einschlüsse sind in Tab. 3 zusammengefasst. Dabei wurde zwischen eindeutigen Einschlüssen sowie Verwachsungen mit dem untersuchten Gold unterschieden. Generell zeigt sich schon hier, dass die Einschlüsse in groben Zügen die Erzmineralogie der jeweiligen Vererzungen widerspiegelt. Die Vorkommen Zentralböhmens, der Hohen Tauern und des Apuseni-Gebirges zeigen die charakteristische Te-hältige Paragenese, das Auftreten von Ni-As-Sulfiden (Gersdorffit) in den Proben des Thüringer Waldes ist hingegen überraschend. In Bezug auf die Spurenelementanalytik stellt sich nun unter Berücksichtigung der erkannten Einschlüsse die Frage, ob und in welchem Umfang die Einschlüsse Einfluss auf den Gesamtspurenelementgehalt haben. Um dies zu klären, wurden die mittels Laser gemessenen Werte (und deren Schwankungen zwischen den einzelnen Messpunkten) mit den Elementen der Einschlüsse verglichen. Mit Hilfe statistischer Methoden wurde im Anschluss versucht, die mittels Laser gemessenen Elemente den vorgefundenen Einschlüssen zuzuordnen.

Tab. 3: Auswahl von Goldproben mit mineralischen Einschlüssen oder Verwachsungen

Pr. Nr.	Lokalität	Land	Einschlüsse	Verwachsungen
15-1	Zwickenberg	Kärnten	Arsenopyrit	
19-1	Radhausberg 1459	Salzburg	Gustavit-Lillianit, Tetradymit, Hessit, Apy, Galenit	
101-1	Mitterberg/Hochkönig	Salzburg	Arsenopyrit, Uraninit	
109-1	Jilové / Eule	Böhmen	Tellurobismutit, Tetradymit	
109-2	Jilové / Eule	Böhmen	Tsumoit(?), Altait, Galenit	
198-1	Moldau bei Vrane	Böhmen		Sb-Sulfide
218-1	Krasna Hora / Kuttenberg	Böhmen		Pb-Jodid
226-1	Kocaba - Lecice	Böhmen		ged. Bi
295-1	Sazava - Stupice	Böhmen	Rutil	
343-1	Kliening - Bischofeck	Kärnten		Arsenopyrit, Fe-Hydroxide
346-1	Cavnic	Rumänien	Sphalerit, Chalcopyrit	ZnS, PbS, PbCO ₃ , ZnCO ₃
348-1	Stanija (Stanitzsa)	Rumänien	Galenit, Hessit, Telluride, Ag-Te-Pb-Sulfide	
350-3	Rosia Montana	Rumänien	Freibergit	Bayankanit
352-1	Toplitza-Magura	Rumänien	Galenit, Sb+Ag-Sulfid, Petzit, Andorit, Chalcopyrit	
352-2	Toplitza-Magura	Rumänien	Petzit, Andorit, Chalcopyrit	
354-1	Nysna und Vysna Boca	Slowakei	Pyrrhotin, Chalcostibit, Arsenopyrit	
356-1	Sacarimb / Nagyag	Rumänien	Pyrit	
358-3	Zlate Hory / Zuckmantel	Mähren	"Limonit", Chalcopyrit, Baryt, Zinnstein, Pyrit	
391-1	Schiffskuppe	Thüringen		Cu-Zn-Sulfide (Mineralgemenge?)
397-1	AUN-2-Valea Ariesului	Rumänien	Monazit (Th, U)	
401-1	AUN-6-Baia de Aries	Rumänien	1,5%V, 2,4%Cr, 39%Fe, 46%Ag (Mineralgemenge)	
402-1	AUN-7-Zlatna	Rumänien	Galenit	
404-1	AUN-9-Valea Morii	Rumänien	Galenit, PbCO ₃ , Sb als Begleitelement	
406-1	AUN-11-Musariu Brad	Rumänien	Akantit, Petzit	Au-Ag-Telluride, Galenit
407-1	AUN-12-Valea Morii	Rumänien	Akantit, Telluride	
410-1	AUN-14-Rosia Montana	Rumänien	Tetradymit	
413-1	Vestrev	Böhmen	Zinnstein, Pyrit	
417-1	Radnice	Böhmen	Galenit	
421-1	Klinec	Böhmen	Zinnstein, Galenit	
423-1	Rhein del Medel	Schweiz		Arsenopyrit, Fe-Hydroxide
435-1	Rhein bei Rosenau	Frankreich		Zinnstein Ilmenit, Ca-Spinell
439-1	Katzhütte / Th. Wald	Thüringen		Pyrit, NiAsS (Gersdorffit)
440-1	Schwarzburg / Th. Wald	Thüringen		NiAsS (Gersdorffit)
77-1	Salzach St.Johann	Salzburg	Ti-Spinell, Rutil, Sr-Silikat, Siderit	

4.2.1.1.1 Vorkommen mit Sulfosalzen und Telluriden in Form von Einschlüssen und Verwachsungen

Insbesondere Minerale mit den Elementen Ag-Te-Bi-Pb-Sb-S wurden wiederholt in den Goldkörnern gefunden (Tab. 4). In der Folge werden nun zwei Lagerstättenbezirke, die vorkommenden Einschlüsse, sowie die mittels LA-ICP-MS gemessenen Werte miteinander verglichen.

- Proben aus der Böhmisches Zentralzone – Jilové (Eule)

Innerhalb der untersuchten Proben konnten unterschiedliche Sulfosalze und Telluride identifiziert werden (Tab. 4). Dies entspricht in etwa den Mineralen, die aus der Literatur bekannt sind (Morávek 1996), wobei Altait und Tsumoit nicht beschrieben wurden. Die Struktur der Einschlüsse in den Goldkörnern (Abb. 30) ähnelt dabei jenen von Lehrberger (1997) beschriebenen Au-Bi (Maldonit) Einschlüssen.

Mineralname	Chemische Formel
Tetradymit	Bi ₂ Te ₂ S
Altait (?), Tsumoit(?)	PbTe, BiTe
Tellurobismutit	Bi ₂ Te ₃
Galenit	PbS

Tab. 4: Zusammenfassung der in den Proben 109-1 und 109-2 bestimmten Mineraleinschlüssen im Gold.

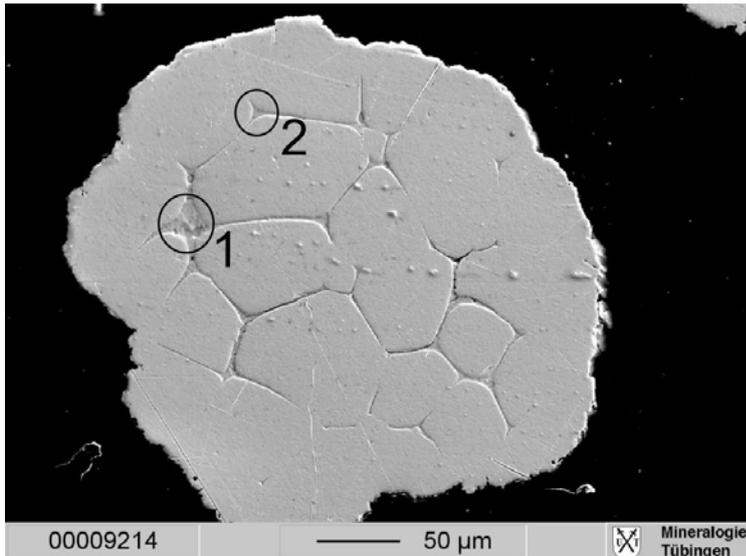


Abb. 30: Probe SS5-11-3 (Jilové, Böhmen) Seifengold nahe des Primär-vorkommens mit Einschlüssen von Telluriden. (1) zeigt den Messpunkt der Minerale Tetradymit und Tellurobismutit, (2) jenen für Galenit. SE-Bild.

Nun stellte sich die Frage, wie die Resultate der Messungen mit Laserablation aussehen. Die Ergebnisse der Lasermessungen (Abb. 31) zeigen eine enorme Streuung der Elementkonzentrationen, wobei die Korrelation spezifischer Elemente augenscheinlich ist. Der Laserstrahldurchmesser wurde dazu möglichst klein gewählt (10 µm), wodurch man eine möglichst große Ortsauflösung erhält. Zu erkennen sind eine Messpunkthäufung zwischen 0 und 10 ppm sowie deutliche Ausreißer zu höheren Gehalten hin. Dabei zeigen eigentlich alle Elemente eine ausgeprägte Korrelation der Ausreißer, bei den Gehalten unter 10 ppm ist dies bei Te-Bi sowie Te-Sb am stärksten ausgeprägt.

In den untersuchten Proben spiegeln sich also die beobachteten Einschlüsse in den Werten der Lasermessungen deutlich wider. Neben den erkannten Einschlussmineralen tritt laut Literatur (Morávek 1992) unter anderem das Mineral Tetraedrit auf, was eine Erklärung für die korrelierenden Antimonergehalte wäre. Allerdings wäre hier auch an Elementsubstitution innerhalb der beschriebenen Minerale zu denken.

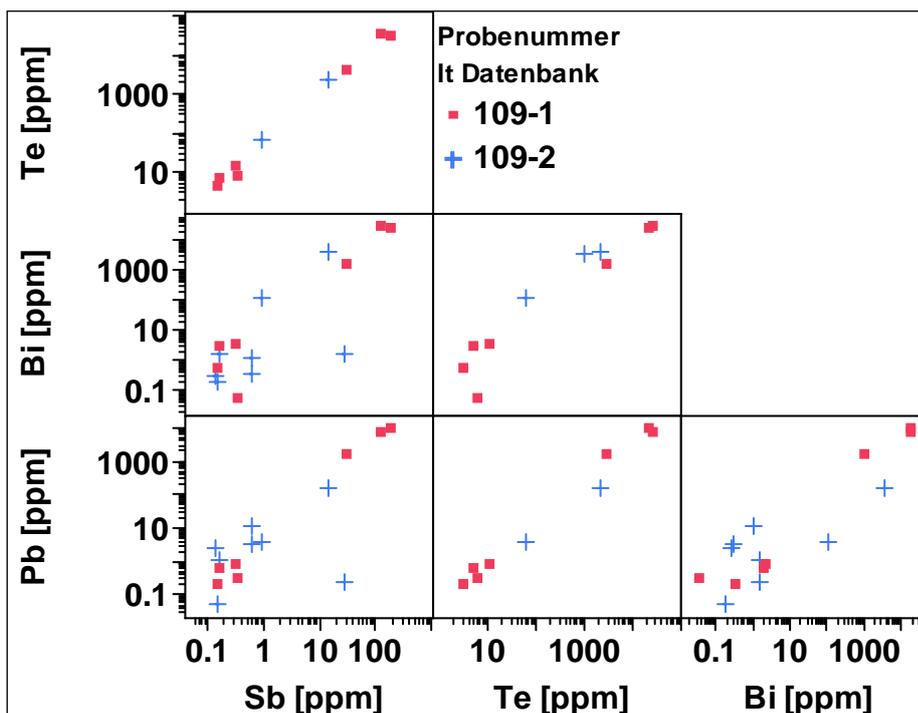


Abb. 31: Streudiagramm, Proben 109-1 sowie 109-2, Jilové.

Es zeigt sich insgesamt das Bild, dass die betrachteten Spurenelemente im untersuchten Vorkommen überwiegend auf die vorhandenen Einschlüsse zurückzuführen sind. Die Elementkonzentrationen von Kupfer und Silber zeigen hingegen lediglich Elementschwankungen innerhalb einer Zehnerpotenz. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, dass Silber und Kupfer in den meisten Fällen mit dem Gold eine Legierung bilden und daher vergleichsweise homogen verteilt sind.

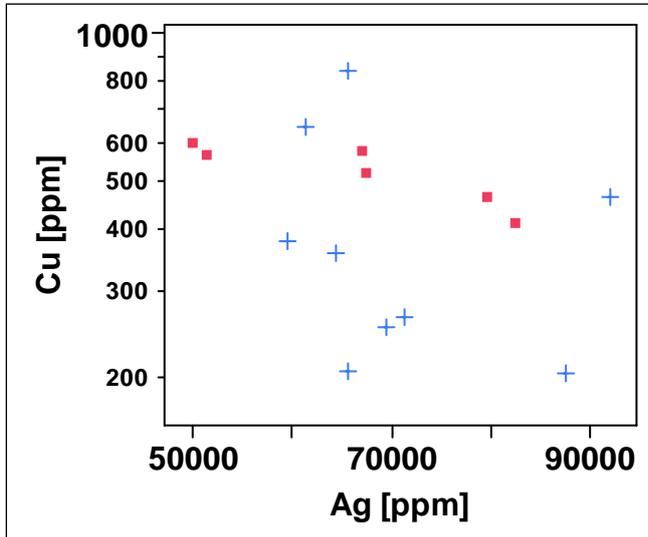


Abb. 32: Cu- und Ag-Gehalte der Proben 109-1 (rot) und 109-2 (blau) aus dem Gebiet Jilové.

- Proben der Tauerngoldgänge – „Radhausberg“, Salzburg

Die Erzvorkommen der Tauerngoldgänge sind durch das Auftreten einer sehr komplexen Sulfosalzparagenese gekennzeichnet (Abb. 33). Besonders die Vorkommen des Radhausberges in Salzburg waren durch die reichen „Glaserze“ von großer Bedeutung (Paar et al. 2006). In Tab. 5 sind die beobachteten Mineralphasen zusammengefasst. Neben der Sulfosalzparagenese ist auch Arsenopyrit aus der älteren, höher temperierten Phase vorhanden.

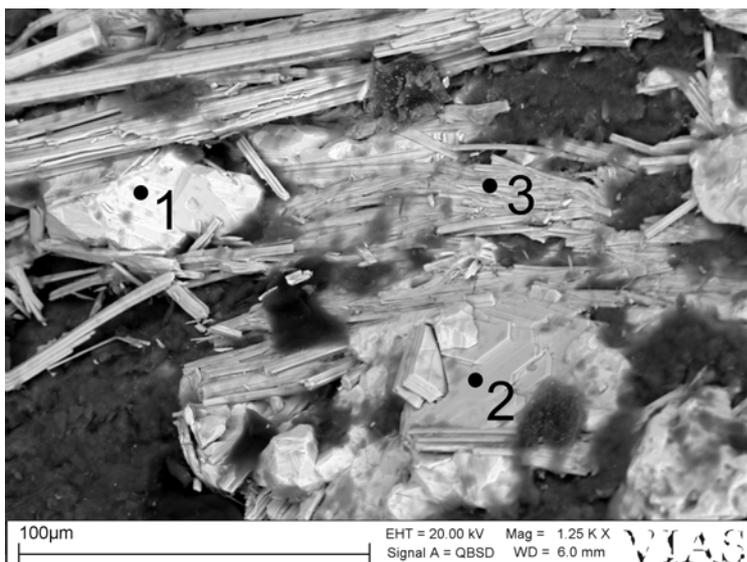


Abb. 33: Primärerz, Radhausberg (P.Nr.19-2).
 (1) Zeigt ged. Au
 (2) Tetradymit
 (3) Gustavit-Lillianit.

Tab. 5: Übersicht über die in der Probe 19-1 festgestellten Einschlüsse.

Mineralname	Chemische Formel
Tetradymit	$\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$
Gustavit-Lillianit	$\text{PbAgBi}_3\text{S}_6\text{-Pb}_3\text{Sb}_2\text{S}_6$
Tellurobismutit	Bi_2Te_3
Galenit-(Matildit)	PbS-AgBiS_2
Hessit	Ag_2Te
Arsenopyrit	FeAsS

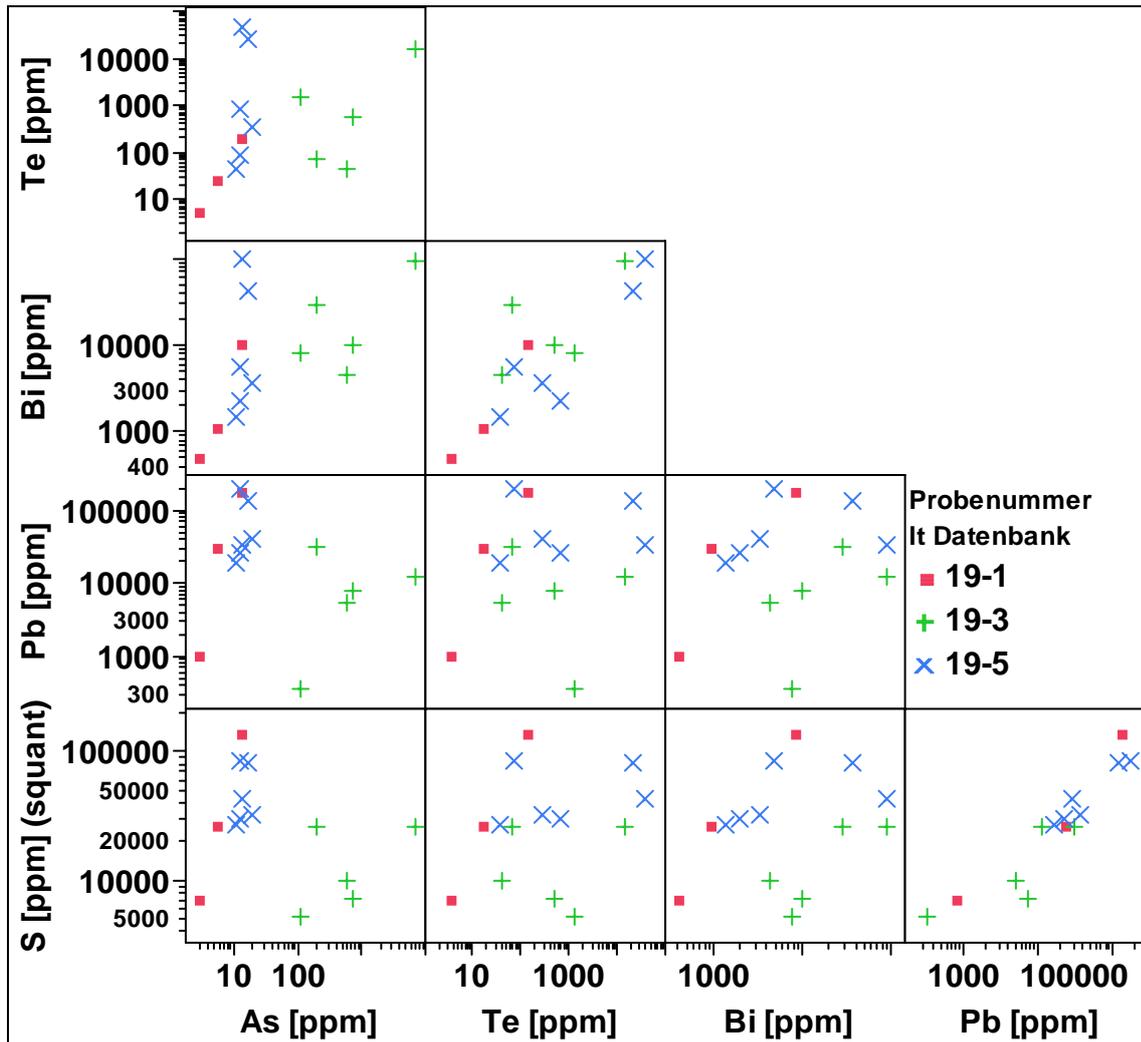


Abb. 34: Streudiagramm der Proben 19-1, 19-3 sowie 19-5, alle vom Radhausberg/Salzburg: Die Elemente Bi und Te sowie Pb und S zeigen eine sehr deutliche Korrelation bei Absolutgehalten bis in den Prozentbereich. Kein anderes Element zeigt eine deutliche Affinität zu Schwefel, auch nicht As, welches jedoch nur ausnahmsweise mit Gehalten über 1000 ppm auftritt.

In den Elementdiagrammen (Abb. 34) sind deutliche Korrelationen einiger Elemente zu beobachten. Um dies auch statistisch zu belegen, wurde eine Hauptkomponentenanalyse mit ausgewählten Elementen des Radhausberges durchgeführt. Dabei wurden jene Elemente ausgewählt, die typisch für die Mineralvergesellschaftung bzw. die einzelnen Mineralphasen sind. Für ein besseres Ergebnis wurde eine

Faktorrotation mit „Varimax“ durchgeführt. Ein Ladungsdiagramm der ersten beiden Hauptfaktoren ist in Abb. 35 dargestellt. Es zeigt sich, dass die Elemente klare Cluster bilden. Dabei zeigt sich entweder eine starke Assoziation mit Schwefel oder mit Tellur. Dies entspricht den Mineralen Galenit für Pb und Tellurobismutit für Te. Zn und Cu zeigen keine Assoziation mit Schwefel und könnten daher im Gold legiert sein, bei As ist dies ebenso möglich.

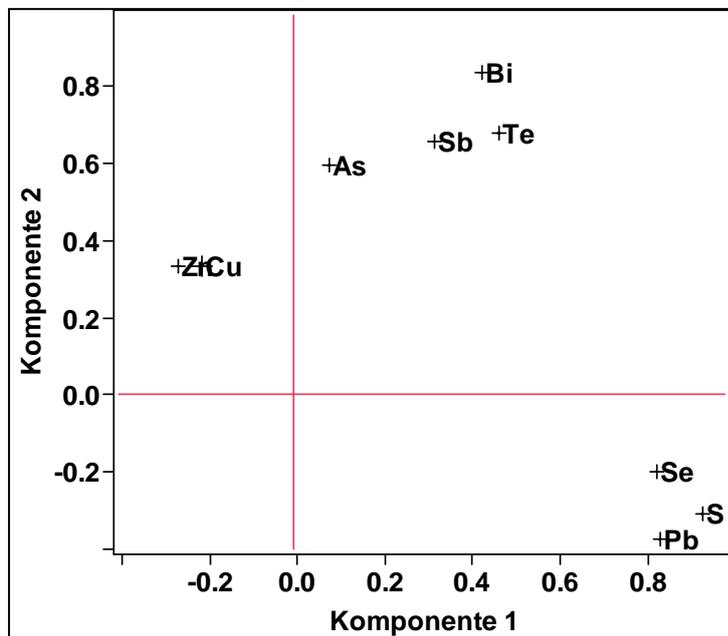


Abb. 35: Hauptkomponentenanalyse – Ladungsdiagramm nach Faktorrotation, Darstellung der ersten beiden Hauptfaktoren. Es zeigen sich zumindest drei Elementgruppen. Dabei zeigen Sb, Te, und Bi sowie Pb, S sowie Zn, Cu eindeutige Cluster, die Stellung von As ist unklar.

- Proben aus dem Tatricum: Nysna / Vysna Boca, Slowakei

Die Vorkommen des Tatricums sind, wie in der Einleitung schon dargestellt, durch eine voneinander unabhängige Antimonvererzung sowie eine höher temperierte As-Au-Paragenese charakterisiert (Bakos 2004). In den untersuchten Proben konnten Chalcostibit, Pyrrhotin und Arsenopyrit in Form von Einschlüssen festgestellt werden (Tab. 6).

Mineralname	Chemische Formel
Chalcostibit	CuSbS ₂
Arsenopyrit	FeAsS
Pyrrhotin	FeS

Tab. 6: Beobachtete Einschlüsse in den Proben 354-1 und 373-1 (Vysna und Nysna Boca)

Für die Analysen wurden zwei Proben herangezogen. Die erste (354-1) aus dem Naturhistorischen Museum Wien ist eine Primärgoldprobe, die zweite (373-1) stammt aus den Seifengoldvorkommen bei Nysna Boca. In Abb. 36 ist das Primärgold (354-1) dargestellt.

Die Daten zeigen einerseits, dass die Primärgoldproben tendenziell höhere Spurenelementgehalte zeigen, andererseits sind auch hier wieder Korrelationen zwischen den Elementen offensichtlich. Die As-Fe Vergesellschaftung weist auf Arsenopyrit und/oder Pyrrhotin hin, die Cu-Sb-Korrelation auf Chalcostibit. Daneben treten Sb-Konzentrationen im Prozentbereich auf, welche auf Antimonit hinweisen könnten. Die Messwerte des Seifengoldes zeigen generell eine geringere Streuung und keine deutlichen Ausreißer, was auf das Fehlen von (größeren) Einschlüssen hinweisen könnte.

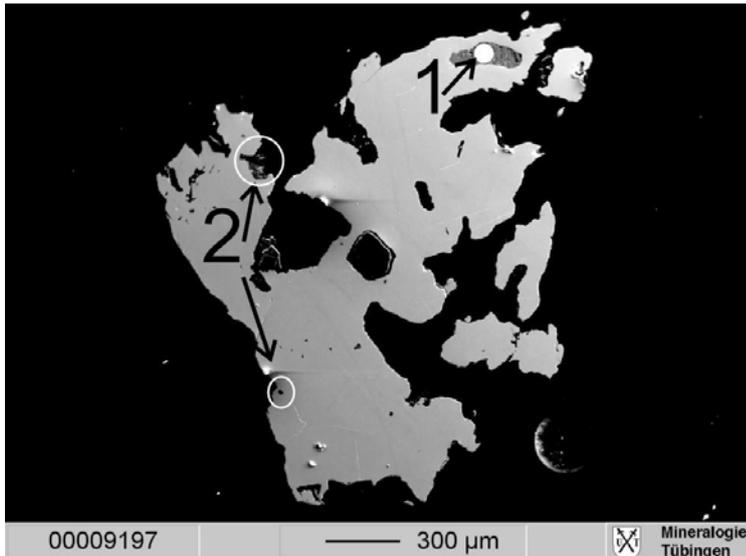


Abb. 36: Probe 354-1 (Nysna und Vysna Boca, Slowakei). Die Einschlüsse zeigen Chalcostibit (1) sowie Arsenopyrit (2) und Pyrrhotin (2, oben, Verwachsung). SE-Bild.

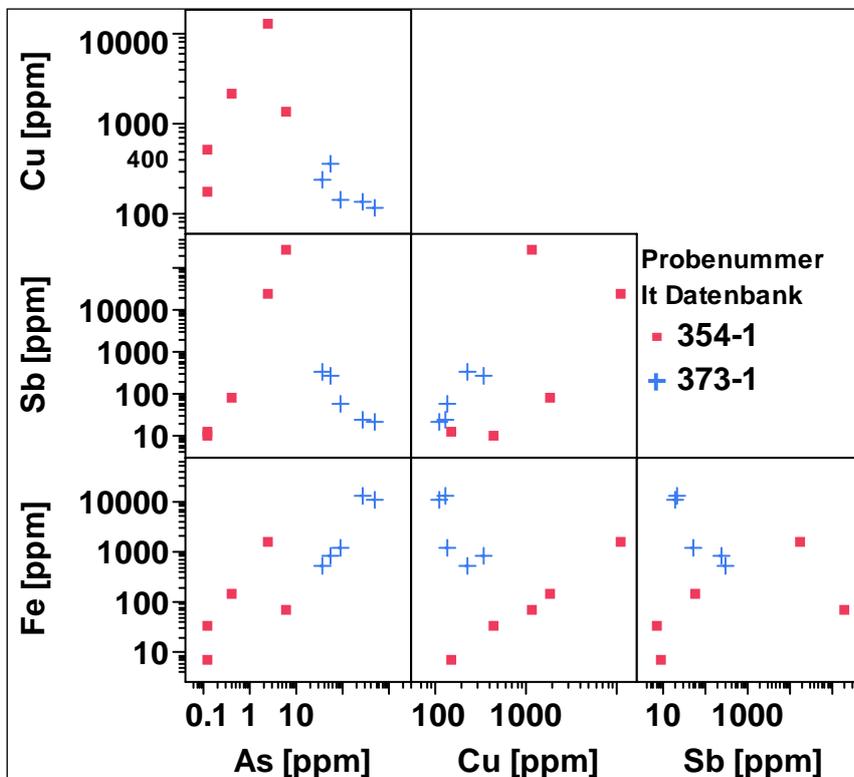


Abb. 37: Elementmatrix der Proben 354-1 und 373-1 (Nysna und Vysna Boca) der in den beobachteten Einschlussphasen auftretenden Elemente. Die beiden Proben zeigen teils unterschiedliche Elementmuster, dabei ist die Assoziation Fe-As am stärksten ausgeprägt. Sb zeigt gute Korrelation mit Cu, es treten allerdings auch Messwerte mit hohen Sb-Gehalten (im Prozentbereich) mit nur etwa 1000 ppm Cu auf.

Diskussion: Die drei untersuchten Beispiele zeigen, dass sich die beobachteten Einschlüsse durchwegs auch in den Lasermessungen widerspiegeln und teilweise sogar die Mineralogie der Einschlüsse aus den Messwerten der LA-ICP-MS ableitbar ist. In den untersuchten Beispielen mit großen Einschlüssen sind diese ohne Frage Hauptträger der Spurenelemente, wie viel der Spurenelemente tatsächlich im Gold legieren oder als nicht sichtbare Einschlüsse vorliegen, ist stark vom jeweiligen Element abhängig und wahrscheinlich auch keine systematische Eigenschaft für alle Elemente. Chapman et al. (2006) kamen zu ähnlichen Ergebnissen und spezialisierten sich daher auf die Unterscheidung von Vorkommen mittels Einschlüssen. Diese Methode konnte für Lagerstätten bestätigt werden, für den Vergleich mit Artefakten ist dies jedoch nur sehr eingeschränkt möglich, da viele der Minerale während des Schmelzprozesses keinesfalls stabil bleiben (Hansen 1958) und entweder mit dem Gold legieren oder die Schmelzphase verlassen würden. Weiters müssten die zu vergleichenden Artefakte auf Einschlüsse untersucht werden,

was präparatorisch einige Probleme ergeben könnte. Da sich die Mineralparagenese auch durch die Lasermessungen sehr gut abzeichnet und die extremen Ausreißer mittels statistischer Werkzeuge (Ausreißeranalyse, mitteln größerer Stichproben) eliminiert werden können, kann trotz der offensichtlichen Konzentration vieler Spurenelemente in Einschlüssen die Laser Ablation als potentes Werkzeug betrachtet werden. Trotzdem oder auch gerade deswegen sollte auf die Mikroskopie, REM und EMS-Analytik keinesfalls verzichtet werden.

4.3 Synchrotron-Röntgenfluoreszenz (SyXRF)

Die Synchrotron-Röntgenfluoreszenz (SyXRF) wird bei der Untersuchung geologischer Artefakte schon seit Jahren als etablierte Methode eingesetzt. Der Hauptgrund der Anwendung im archäometallurgischen Bereich liegt an der praktisch unbegrenzten möglichen Objektgröße sowie an der vollständig zerstörungsfreien Methode. Da kein Vakuum zur Messung erforderlich ist, bietet sich diese Methode für eine Vielzahl von archäologischen Objekten und Fragestellungen an. Den Vorteilen stehen allerdings auch Nachteile gegenüber:

Die mittlere Eindringtiefe der Synchrotronstrahlung ist abhängig vom Energiefenster und vom analysierten Material und liegt bei Gold in der Größenordnung von 10 µm. Das analysierte Probenvolumen ist dadurch äußerst gering. Die Oberflächenrauigkeiten sowie etwaige anhaftenden Verunreinigungen haben speziell bei unbehandelten Nuggets einen deutlichen Einfluss auf die analysierten Elementgehalte. Wie aus den Morphologiestudien ersichtlich, ist insbesondere die Oberfläche der unbehandelten Goldkörner inhomogen. Bei Erzanschliffen sieht die Situation besser aus, wobei hier auch oft WDX- oder EDX-Analysen ausreichen.

Die Auswertung der Daten ist sehr komplex und erfordert aufwendige iterative Matrixkorrekturen, wodurch die Auswertung der Daten einen enormen zeitlichen Aufwand erfordert.

Die SyXRF erwies sich daher für die gegebene Problemstellung als wenig hilfreich und für eine routinemäßige Anwendung und im Verhältnis zur Qualität der Daten als zu aufwendig. Daher wird auf eine detaillierte Darstellung der zu Vergleichszwecken durchgeführten Messungen an dieser Stelle verzichtet.

5 Methodenentwicklung LA-ICP-QMS, LA-Messungen

Einen Schwerpunkt der durchgeführten Analytik bildete die Spurenelementanalytik mittels LA-ICP-QMS (Laser-Ablation kombiniert mit einem Inductive Coupled Plasma QuadrupolMassSpectrometer) mit der Möglichkeit der Analytik von Aufschlusslösungen und im speziellen der Analyse von Aerosolen aus der gekoppelten Laser Ablation. Diese Analysemethode hat sich in geowissenschaftlichen sowie materialwissenschaftlichen Fragestellungen in den letzten Jahren immer mehr etabliert, wobei die Quantifizierung der Daten durch die multiplen Einflussfaktoren auf die Messgröße und der Mangel an zertifizierten Festkörperstandards nach wie vor besondere Anforderungen stellt. Es handelt sich keineswegs um eine etablierte Routineanalytik, an den Grundlagen der Einflussfaktoren wird intensiv geforscht (Guillong 2002, Günther 1997, Halicz 2004). Viele der Einflussfaktoren sind allerdings gerätespezifisch und daher war vor Beginn der quantitativen Messungen eine intensive Beschäftigung mit dem im Jahr 2006 installierten Gerät notwendig. In den folgenden Unterkapiteln wird nun das prinzipielle Setup der Messung beschrieben sowie auf jene Parameter der Messkette eingegangen, welche die Quantität der Messung signifikant beeinflussen. In der Folge werden dann die Datenakquisition und die finale Quantifizierung inklusive der notwendigen Korrekturen beschrieben.

5.1 Geräteoptimierung – Gerätesetup

Im ersten Schritt war die Auswahl eines entsprechenden technischen Setups notwendig. Am Stand der Technik ist die Lösungskalibration, welche von Halicz (2004) erfolgreich für vollquantitative Messungen von Glasstandards eingesetzt wurde. Ein weiteres Problem stellten die während der Ablation erzeugten Partikel unterschiedlicher Korngröße dar, was auch schon bei Guillong (2002) ausführlich besprochen wurde. Auf die Auswirkung des auf Grund von Guillongs Ergebnissen eingebauten Filters wird in der Folge genauer eingegangen. Das gesamte Messsetup ist in Abb. 38 dargestellt. Zentrale Einheit bildet das XSeries II ICP-MS der Firma Thermo Elemental, welches speziell für die LA-Messungen angeschafft wurde. Das hochsensible Massenspektrometer ermöglicht bei den meisten Elementen Nachweisgrenzen im ppt-Bereich (bei der Anwendung von Lösungsaufschlüssen) und im oberen ppb-Bereich bei Laser Ablation. Verglichen mit den in der Metallanalytik bisher angewandten Mikroanalysen (EDX, WDX, PIXE) ergibt das eine Verbesserung der Nachweisgrenze von etwa einem Faktor 1000. Wie jede indirekte Messmethode ist jedoch auch die LA-ICPMS von einer Vielzahl von Parametern abhängig, welche auf die Qualität der Messung einwirken (Longerich 1996). Ein wesentlicher Teilaspekt der vorliegenden Arbeit war daher die Entwicklung eines robusten Setups für die routinemäßige Messung der Spurenelemente. In einem ersten Schritt mussten alle Faktoren, welche immanenten Einfluss auf das Messergebnis haben, isoliert werden. Da in diesem Bereich derzeit intensiv geforscht wird, ergaben sich aus der Literatur entsprechende Ansatzpunkte (Kuhn, Günther 2004). Die verwendeten Geräte und Aggregate sind in Tab. 8 zusammengestellt, die Chemikalien und Einsatzstoffe in Tab. 9.



Abb. 38: Aufbau der LA-QICP-MS am CEZ-Archäometrie in Mannheim. Rechts die Lasereinheit und der zugehörige Steuerungscomputer, links das ICP-MS mit dem Probeneinlass und dem Plasma auf der rechten Seite. Der Nebulizer ist über einen Mischer direkt vor dem Plasma in das System eingebunden.

Folgende Faktoren wurden beim Gerätesetup berücksichtigt:

- Ablationsverhalten des Lasers in Bezug auf die Partikelemission sowie den Wärmeeintrag in die Probe
- Wahl des Ablationsgases und Wechselwirkung der Gaseinstellungen auf das Plasma
- Erkennung wesentlicher Interferenzen, welche sich auf die zu messenden Elemente auswirken
- Weitere Einflüsse durch unvorhergesehene Einflussfaktoren (Schwankungen der Betriebsparameter, hoher „Blindwert“ durch Kontaminationen spezifischer Elemente etc.)

Tab. 8: Übersicht über die verwendeten Geräte, Verbrauchs- und Referenzmaterialien und deren Spezifikationen

Bezeichnung	Techn. Beschreibung	Baujahr	Betriebsparameter
QICP-MS	Thermo Elemental XSeries II Quadrupol ICP-MS mit Kollisionszelle (CCT)	2005	Argonplasma mit der Additionsmöglichkeit zweier Kollisionsgase (H2 und NH4 Formiergase)
Laser	New Wave 213nm Nd:YAg mit adaptierten Gassystem	2001; 2006 Umbau auf 213 nm	Variabel, Goldablation bei f=4Hz und Pmax, 1100 ml/min bei He als Ablationsgas
Nebulizer	Standard-Nebulizer Thermo	2006	0,6-0,97 bar Betriebsdruck, max. 1 l/min Durchsatz
MCN-6000	Desolvator mit adaptierter Teflonkammer	2001	Tkammer=105°C ; Ttrockner=160°C, Sweep-Gas 3,35 l/min bei Laserbetrieb
Cetac ASX 100	Probenwechsler, über ACLScript durch ICP-Computer gesteuert	2001	Automatisierte Steuerung durch ICP-Computer
Partikelfilter	Spiralfilter Eigenbau 7 Windungen Tygon - Innendurchmesser 1,5 mm	2007	laufende Erneuerung nach 10 Stunden Ablation
Helium	Reinstgas 4.8		
Argon	Reinstgas 4.6		
Formiergas	5% H2 in He sowie 5% NH4 in He		

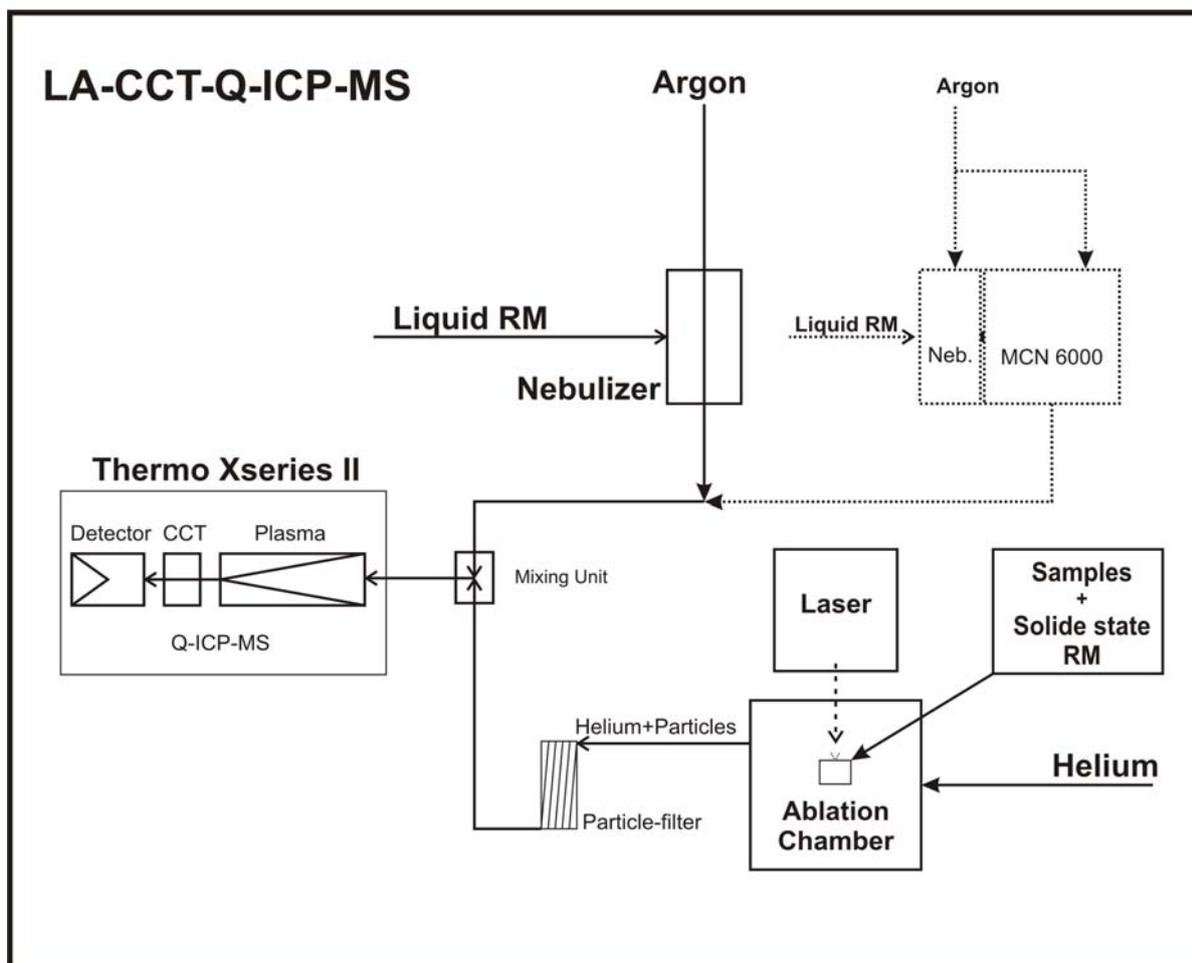


Abb. 39 Prinzipielle Messanordnung im CEZA-Labor, Mannheim. Es sind zwei alternative Setups dargestellt. Das primäre Setup wurde in Anlehnung an die Arbeiten von Guillong (2002) sowie Halicz (2004) aufgebaut. Auf Grund der geringeren Totzeit und des reduzierten Memoryeffekts wurde später die ursprüngliche Nebulizer-MCN 6000 – Einheit gegen einen Standardnebulizer ausgetauscht.

Tab. 9: Übersicht über die eingesetzten Referenzmaterialien (Festkörper- und Lösungsstandards) und Chemikalien

<i>Eingesetzte Standards</i>		<i>Chemikalien</i>	
Bezeichnung	Typ	Bezeichnung	Anmerkung
NIST SRM 610	Multielement-Glasstandard	Aqua dest.	mehrfachdestilliertes Wasser mit Restgehalten unter 3 ng/l
NIST SRM 612	Multielement-Glasstandard	HNO ₃	Eigendestillierte Säure mit Restgehalten unter 10 ng/l
NA-1	Multielement-Goldstandard	HCl	Eigendestillierte Säure mit Restgehalten unter 10 ng/l
NA-2	Multielement-Goldstandard	Multielement-standards	
NIST Fau-7	Multielement-Goldstandard	Einzelement-standards	
NIST Fau-10	Multielement-Glasstandard		
Maingold	nicht zert. Zahngold		
HeraPF	nicht zert. Zahngold		

5.1.1 Chemisch-physikalische Einflüsse durch den Ablationsvorgang

Die Ablation mittels Laser hat (in Kombination mit dem Plasma der Fackel) de facto den größten Einfluss auf die Qualität der Messung. Die Entwicklung der Laser ermöglichte in den letzten Jahren immer kürzere Wellenlängen des Laserlichtes. Die Laserablation beruht auf der Energieübertragung von Photonen auf einen Festkörper. Die Energieübertragung auf den Festkörper hängt nun einerseits vom Material und andererseits von den Eigenschaften des Laserstrahls ab. Bei kurzen Wellenlängen des Femtosekundenlasers wird die Energie der Photonen zuerst an die Elektronen weitergegeben, welche dadurch eine extrem hohe Temperatur erreichen. Bei Nichtleitern kann dies zum Verlust an Elektronen und zur Abstoßung der nun positiv geladenen Ionen führen. Weiters ist das Aufbrechen chemischer Bindungen durch derartigen Energieeintrag möglich. Dies ist einer der Gründe für das im Vergleich zu Metallen hervorragende Ablationsverhalten von Glas-(standards). Bei zunehmender Wellenlänge des Lasers geht dieser Vorgang immer mehr in eine Aufheizung der Oberfläche im Mikrobereich über, also einem Verdampfungsvorgang der Materialoberfläche. Der in Mannheim eingesetzte Laser mit einer Wellenlänge von 213 nm stellt ein zeitgemäßes Ablationsgerät dar. Speziell bei Metallen kann es aber relativ schnell zu Schmelzvorgängen und dadurch bewirkten Elementfraktionierungen kommen. Abb. 40 zeigt eine Ablationsspur des eingesetzten 213 nm Lasers auf einer Goldoberfläche im REM. Wie zu sehen ist, tritt eine Aufschmelzung auf, jedoch ist die aufgeschmolzene Menge im Vergleich zur Gesamtablationsmenge gering. Bedenklich wäre ein komplett aufgeschmolzener Boden der Ablationsspur, was jedoch nicht zu beobachten ist.

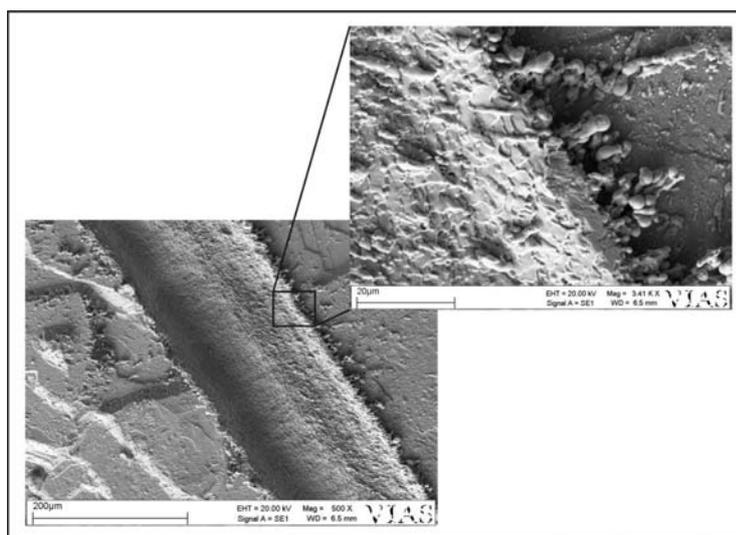


Abb. 40: Laserablationsspur auf einer Goldprobe, 150 µm Ablationsstrahl und 4 Hz Ablationsrate. Trotz der geringen Wellenlänge des Lasers treten noch immer partielle Aufschmelzungen auf, welche Fraktionierungen verursachen können.

5.1.2 Partikeltransport, Partikelgröße

Der Ablationsvorgang produziert Partikel unterschiedlichen Charakters und unterschiedlicher Größe (Guillong 2002), wobei je nach Lasertyp, Ablationsdauer, Ablationsgas und Probematerial einerseits Partikel aus Einzelkörnern im Nanometerbereich entstehen, andererseits bei der Ablation aber auch größere Partikel bis zu einigen 100 µm aus der Oberfläche herausgerissen werden. Die Korngrößenfraktionen variieren entsprechend den angeführten Einflussparametern. Günther, Heinrich (1999) konnten in ihren Studien zeigen, dass die Partikelgröße, mehr noch als die Fraktionierung durch Schmelzvorgänge, den größten Einfluss auf das Messergebnis hat. Das Plasma eines handelsüblichen ICP-MS Gerätes ermöglicht – je nach Setup – eine Ionisierung von Partikeln mit einer maximalen Größe im Bereich von 100-300 nm. Alle Partikel, die größer sind, werden nur teilweise bzw. gar nicht ionisiert, was zur Fraktionierung innerhalb der (zu großen) Partikel bzw. zum völligen Fehlen der Ionisierung dieser Partikel führt. Diese Partikel führen außerdem zu Störungen im Plasma und damit zu einer weiteren

Erhöhung der Messfehler. Daher wurde in das Gassystem ein Filter integriert, welcher zur Abtrennung dieser Partikel diente. Durch die Abtrennung der Partikel erhält man eine Fraktionierung, welche bei gleich bleibenden Messbedingungen wiederholbar ist. Daher wurden Versuche zur Bestimmung der Fraktionierung und die Auswirkung des Einbaus eines Spiralfilters wie bei (Guillong 2002) getestet. Dabei wurde ein 5-Windungen Filter in den Messaufbau integriert (Abb. 43 und Abb. 44). Wie in den REM-Aufnahmen des Filterrückstandes (Abb. 41 und Abb. 42) zu erkennen, werden Partikel mit einer Korngröße von größer 100-300 nm tatsächlich durch den Spiralfilter abgetrennt.

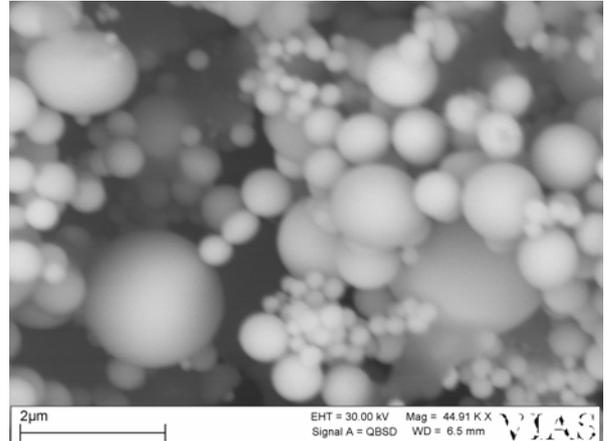
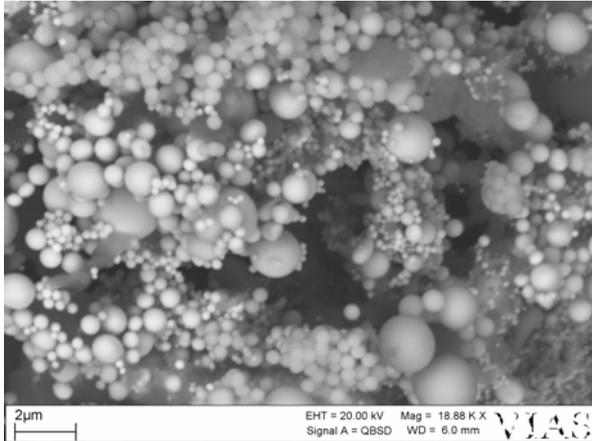


Abb. 41 und Abb. 42: Partikel aus dem eingesetzten Partikelfilter unter dem REM

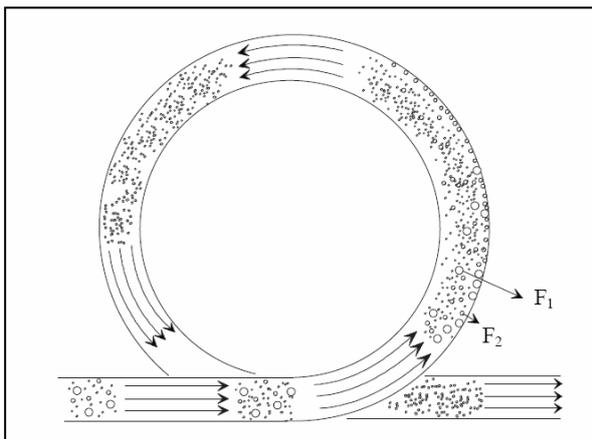


Abb. 43 und Abb. 44: Prinzipskizze und Ausführung des Fliehkraftfilters

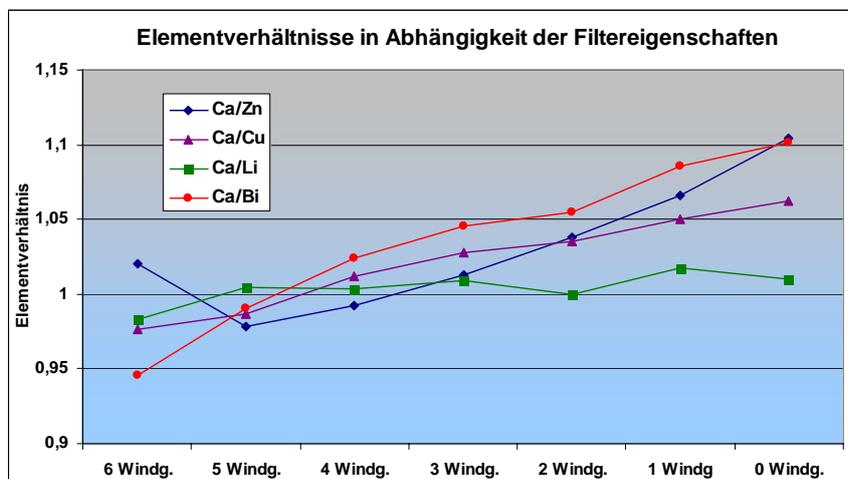


Abb. 45: Einfluss der Verwendung eines Spiralfilters auf unterschiedliche Elementverhältnisse. Indirekt lässt sich durch die variierenden Verhältnisse auf die Fraktionierung der Elementkonzentrationen in Abhängigkeit von der Korngröße schließen. Als Bezugsgröße wurde Ca herangezogen, welches genauso wie Li praktisch keine Fraktionierung zeigt. Besonders stark ist die Fraktionierung bei den Elementen Zink und Wismut, wobei sich die Fraktionierung im Bereich von 10% bewegt.

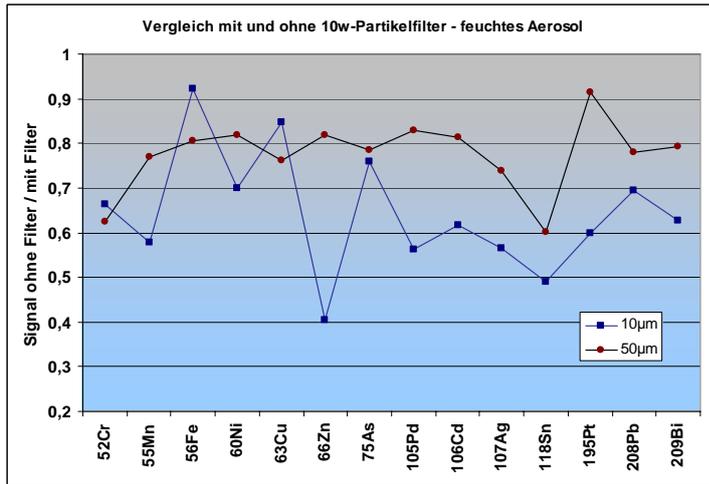


Abb. 46: Signalhöhenveränderung nach Einbau des Partikelfilters. Bei einem gewählten Laserstrahldurchmesser von 50 µm ist kaum ein Unterschied in der Signalthöhe zu bemerken, was darauf hindeutet, dass kaum messwirksame Partikel (unter 100-300 nm) abgetrennt werden.

Der Einfluss vom Wassergehalt auf die Ionisierungsbedingungen im Plasma wurde bereits in der Literatur erwähnt (Günther 1997). Durch geringe Gehalte an Wasser im Aerosol kommt es zu Änderungen im Plasma, wodurch es einerseits zur Signalerhöhung kommt, andererseits allerdings unter Umständen Interferenzen verstärkt auftreten. Aus Gründen des Wechsels des MCN-6000 gegen einen Standard-Nebulizer wurden beide Betriebsarten bei sonst gleichen Rahmenbedingungen getestet. Dabei wurde die Betriebstemperatur des MCN-6000 auf 105 Grad Celsius (Kammer) sowie 160 Grad (Trockner) erhöht, um ein möglichst trockenes Aerosol zu erreichen. Die Ergebnisse zeigen, dass die durch den Nebulizer zugeführte Feuchtigkeit kaum Nachteile hat. Ein guter Maßstab für den Feuchtigkeitseintrag ist das Signal von ⁵⁶Fe, welches am stärksten auf den eingebrachten Sauerstoff reagiert.

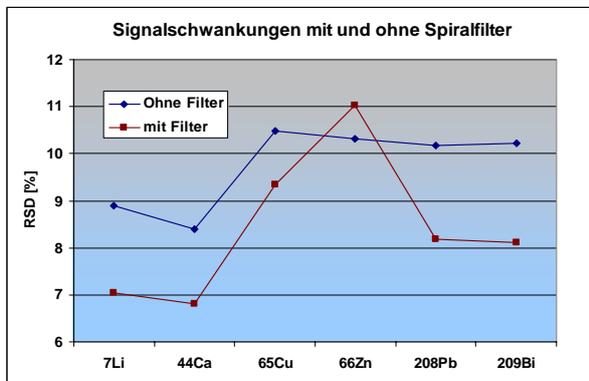


Abb. 47. RSD mit und ohne Partikelfilter

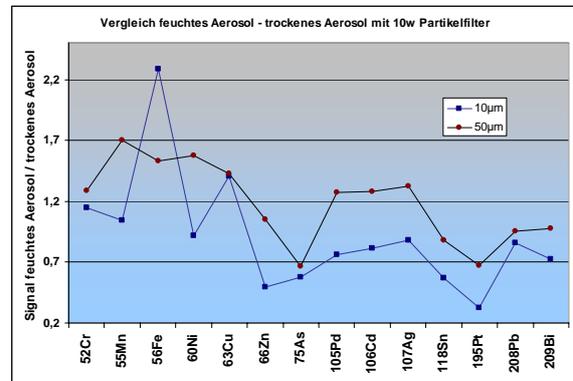


Abb. 48: Trockenes und feuchtes Aerosol mit Filter

5.1.3 Ablationsgas, Oxidfaktoren, Geräteeinstellung („Tuning“)

5.1.3.1 Auswahl des Ablationsgases

Die Wahl des Ablationsgases hat einen wesentlichen Einfluss auf die Art und Größe der während der Ablation generierten Partikel. Üblicherweise werden Argon und Helium eingesetzt, wobei schon vor einigen Jahren erkannt wurde, dass Helium bei den meisten Anwendungen die besseren Resultate bringt (Günther, Heinrich 1999). Nach anfänglichen Messungen mit Argon wurde aus den auch in der Literatur genannten Gründen mit Helium 4.6 als Ablationsgas gearbeitet. Der Unterschied in der Partikelemission ist offensichtlich (Abb. 49 und Abb. 50).

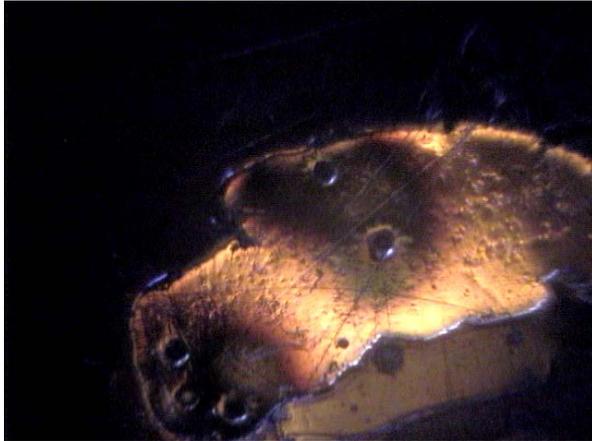


Abb. 49 und Abb. 50: Ablationsschmauch auf der Probe bei Ablation mit Argon (links) und Helium (rechts)

5.1.3.2 Auswahl der Gerätebetriebsart

Die Auswahl der Gerätebetriebsart stellt hohe Anforderungen an das Wissen über die chemischen und technischen Vorgänge im Plasma und dem Massenspektrometer. Die Geräteeinstellungen sind sehr vielfältig und beeinflussen einander, für eine genauere Erläuterung fehlt in diesem Rahmen der Platz. Als wichtigste Parameter seien hier nur (1) die Fackelposition, (2) der Gasfluss (Helium und Nebulizer), (3) das Linsensystem und (4) das Kollisionsgas sowie (5) die Energiebarriere zwischen Hexapol und Quadrupol (KED / non KED) zu erwähnen. Ein sehr guter Maßstab für das Setup und die Gefahr von Interferenzen erlauben die Verhältnisse von ^{140}Ce und ^{156}CeO sowie von ^{232}Th und ^{248}ThO zueinander (Oxidraten). Im Lasermodus bei Ablation des Glasstandards SRM 610 wurden Oxidraten von kleiner 5% bei CeO/Ce sowie kleiner 2% bei ThO/Th angestrebt. Letztlich ergibt sich immer ein Kompromiss zwischen Signalhöhe und Interferenzen (Abb. 51).

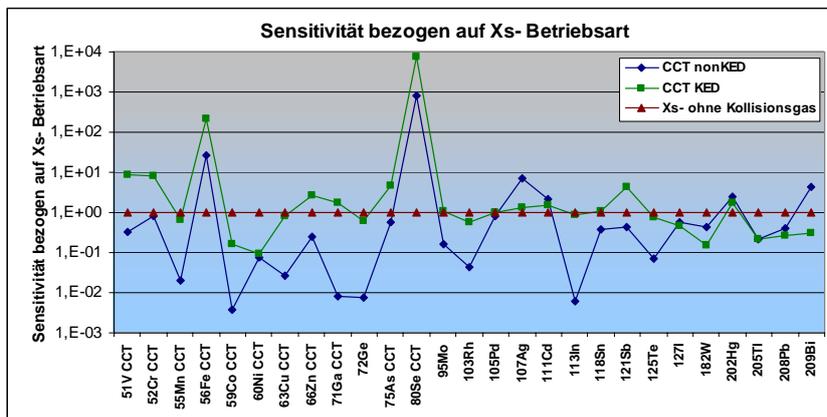


Abb. 51: Sensitivität unterschiedlicher Betriebsmodi, normiert auf die Betriebsart „Xs- ohne Kollisionsgas“. Insbesondere die Elemente mit starken Interferenzproblemen (Fe, Se) profitieren von alternativen Betriebsarten mit Kollisionsgas.

5.1.3.3 Interferenzen, Elementüberlagerungen

Die Erkennung von isobaren Interferenzen ist eines der wichtigsten Kriterien für eine verlässliche Messung. Da die Bildung von mehr-atomigen Ionen im Plasma von sehr vielen Faktoren abhängt, wurden kritische Elemente auf deren Abhängigkeit von anderen Elementen überprüft. Die häufigsten unerwünschten Ionen produzieren Überlagerungen auf ^{80}Se sowie ^{56}Fe . Es handelt sich dabei einerseits um $2x^{40}\text{Ar}$ sowie $^{40}\text{Ar}+^{16}\text{O}$. Diese Reaktionen, speziell mit Argon und Sauerstoff, aber auch mit anderen Edelgasen sowie auch von Ionen aus dem Probenmaterial untereinander sind geräte- und parameter-spezifisch. Besonders problematisch sind die Überlagerungen bei Elementen, welche in den Proben in Konzentrationen nahe der Nachweisgrenze auftreten. Dies ist beispielsweise bei einigen Platin-

gruppenelementen der Fall. In der Abb. 52 und Abb. 53 sind die Überlagerungen durch Seltenerdelemente (SEE) in verschiedenen Messmodi dargestellt. Deutlich sind die wesentlich geringeren Interferenzen im energiediskriminierten (KED) Modus gegenüber dem nonKED-Modus zu sehen. Die Thematik der Interferenzen ist sehr komplex und erfordert eine Abklärung möglicher interferierender Elemente je nach Elementspektrum. So sind beispielsweise bei der Messung von Zinnstein durch Zinn als Hauptelement wieder andere Isotope von zuvor vernachlässigbaren Interferenzen betroffen. Eine Liste mit häufigen Interferenzen befindet sich auf dem beigefügten Datenträger. Die Unterdrückung der Interferenzen bei den Massen 55, 75, 80 etc. wurden standardmäßig beim „Tuning“ überprüft und dienen als Maß für die Qualität der Geräteabstimmung. Allein durch die Kontrolle dieser Massen ist jedoch eine Interferenz auf anderen Massen nicht ausgeschlossen. Die Unterdrückung der Interferenzsignale stellt immer einen Kompromiss mit der Sensitivität des Gerätes dar. Die optimale Einstellung für das gesamte Messspektrum geht daher meist auf Kosten der NWG (Nachweisgrenze) einiger Elemente, im speziellen von ^{56}Fe und ^{80}Se . Spezielles Augenmerk wurde auf die Platingruppenelemente gelegt, da hier die zuverlässige Analyse im Ultrapurenbereich angestrebt wurde und daher eine Messwertverfälschung durch Interferenzen im Vorhinein abzuklären war. Die am häufigsten auftretenden Interferenzen der PGE treten durch Oxide der SEE auf. Daher wurden entsprechende Standards hergestellt und einerseits die SEE untereinander und andererseits der Einfluss der SEE auf die PGE überprüft. Es zeigte sich, je nach Messbedingungen ein teilweise signifikanter Einfluss der SEE auf die PGE. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abb. 52 und Abb. 53 dargestellt. Es zeigt sich, dass speziell im nonKED Modus teilweise sehr hohe Interferenzen in der Größenordnung von mehr als einem Prozent des Signals des Ausgangssignals zu beobachten sind. Speziell bei 189Os kann das zu Fehlinterpretationen führen, da in einer Vielzahl von Proben SEE-Gehalte im 10er ppm Bereich auftreten und hingegen Os in äußerst geringen Gehalten, meist deutlich unter einem ppm auftritt. Im optimierten KED-Setup treten Interferenzen mit einem Verhältnis von etwa 1:10.000 (Interferenz zu Ausgangssignal) auf, was für die allermeisten Messungen völlig ausreichend ist.

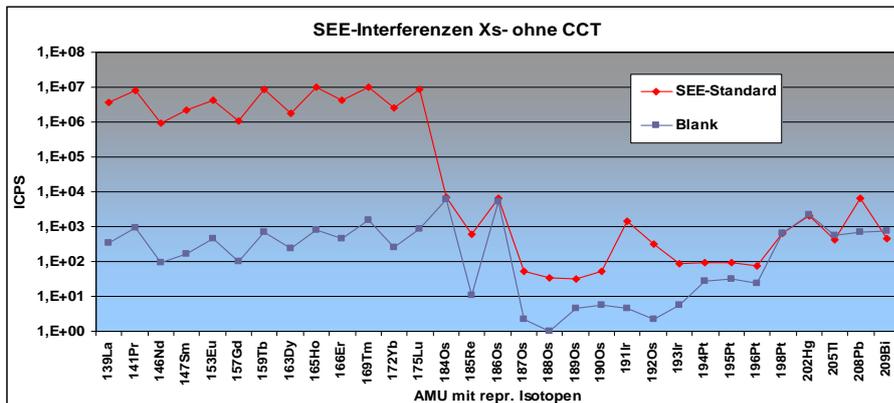


Abb. 52: Interferenzen von SEE mit PGE, Betriebsart „Xs- ohne Kollisionsgas“

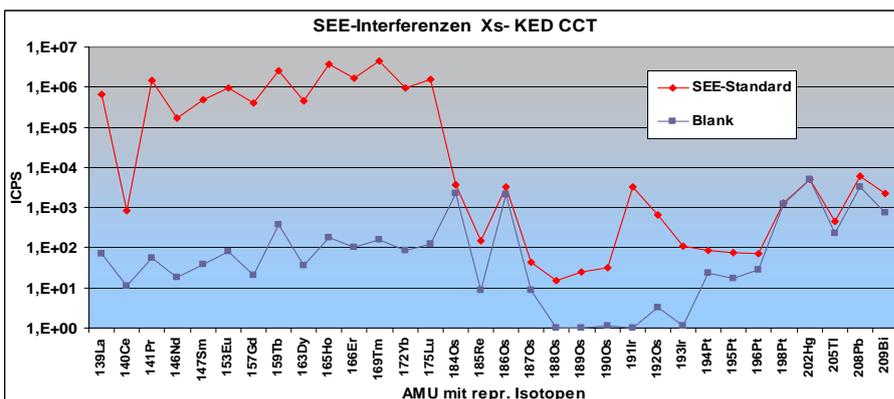


Abb. 53: Interferenzen von SEE mit PGE, Betriebsart „Xs- KED mit Kollisionsgas“

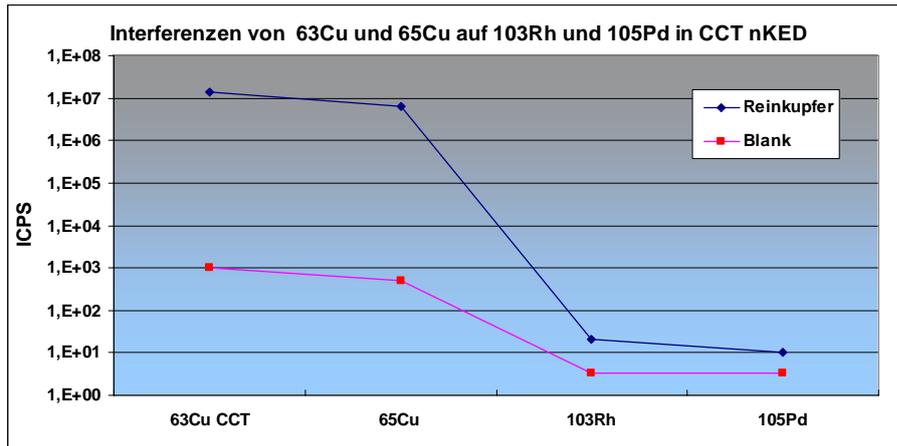


Abb. 54: Interferenzen von Argiden mit ^{63}Cu und ^{65}Cu mit ^{103}Rh und ^{105}Pd . (Xs⁻ KED mit Kollisionsgas)

Die Interferenzen der Argide $^{40}\text{Ar}^{63}\text{Cu}$ sowie $^{40}\text{Ar}^{65}\text{Cu}$ treffen auf für die Analysen sehr wichtige Elemente der Platingruppenelemente (Rh und Pd). Daher wurde mittels Ablation eines Kupferbleches im KED-CCT Modus der Einfluss der Interferenzen auf ^{103}Rh und ^{105}Pd untersucht. Dabei ergeben sich Signalverhältnisse von 1 / 1.000.000, wodurch der Einfluss im genannten Messmodus äußerst gering und vernachlässigbar ist (Abb. 54).

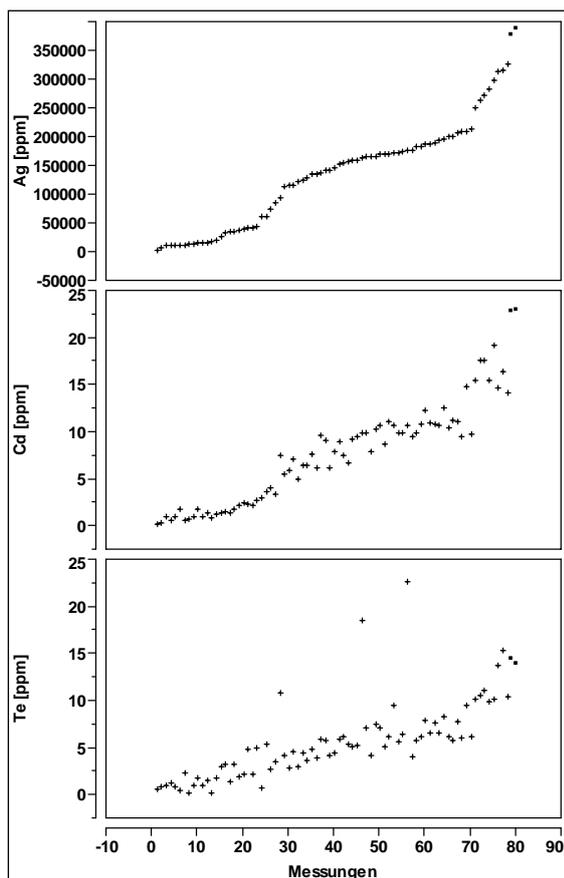


Abb. 55: Interferenzen von ^{107}Ag und ^{109}Ag mit ^{111}Cd und ^{125}Te .

Manche Interferenzen konnten erst im Zuge der kritischen Auswertung der Daten gefunden werden. Besonders sind hier jene Isotopenmassen gefährdet, welche durch ein Hauptelement sowie Ar, O, H, C, N als Liganden gebildet werden können. Dies ist etwa bei ^{109}Ag auf ^{111}Cd sowie bei ^{109}Ag auf ^{125}Te der Fall. Beide Interferenzen sind jedoch gut erkennbar und treten mit etwa 1/20.000 auf, was sich auch nachträglich gut korrigieren lässt (Abb. 55).

Einige Elemente erweisen sich durch die Überlagerung mit Isotopen anderer Elemente als schwierig zu messen, insbesondere bei Elementen, deren Gehalte in den Proben nur im unteren ppm-Bereich zu erwarten sind. Beim Element Indium steht mit ^{113}In zwar ein nicht überlagertes Isotop zur Verfügung, dieses ist aber durch starke Interferenzen von $^{112}\text{SnH}^+$ beeinflusst und tritt weiters nur mit etwa 4 % Häufigkeit auf. Daher wurde auf die Messung des Isotops ^{115}In ausgewichen und die 0,3-prozentige Überlagerung mit ^{115}Sn rechnerisch korrigiert.

5.2 Quantifizierung der Messung

Die Quantifizierung der Messungen mittels LA-ICP-MS ist wegen des weitgehenden Mangels an entsprechenden Referenzmaterialien gegenüber der Messung von Lösungen ungleich schwieriger. Für die Quantifizierung der Messwerte bieten sich einige, grundsätzlich verschiedene Ansätze an. In der Folge

werden nun kurz die getesteten Methoden sowie ihre Vor- und Nachteile erläutert und im Anschluss jenes Messverfahren dargestellt, welches die Vorteile aller getesteten Methoden am besten verbindet.

5.2.1 Quantifizierung mittels Festkörperstandards

Gegenüber der Kalibration mittels Lösungsstandards, welche bewährte, in weiten Bereiche mischbare Kalibrationssubstanzen benützt, sind mittels Laser ablatierte Festkörperstandards nur sehr eingeschränkt erhältlich und durch die physikalische Natur des Ablationsvorgangs auch extrem matrixabhängig. Durch die überaus materialabhängige Ankoppelung des Lasers zeigt schon das Zweistoffsystem Gold-Silber nichtlineare Zusammenhänge auf Grund der variierenden physikalischen Eigenschaften (Adsorption, Bindungskräfte etc.) je nach Au / Ag – Gehalt. Weiters ist das Ablationssignal sehr von der Tiefe der Ablationsstelle abhängig (Abb. 56), was die Anwendung eines internen Standards, die Normierung auf 100 Prozent oder zumindest die Auswahl der exakt gleichen Zeitfenster für alle Messungen unumgänglich macht (Abb. 56). Dabei werden bei Wiederholungsmessungen, speziell bei Glasstandards, erstaunlich gute Ergebnisse mit relativen Standardabweichungen (RSD) im Prozentbereich erreicht (Abb. 57 und Abb. 58).

Werden nun Proben mit ähnlicher Matrix oder einem bekannten Element als interner Standard analysiert, sind Messgenauigkeiten im oben genannten Bereich erzielbar. Durch die, wie oben erwähnt, sehr geringe Anzahl an erhältlichen Referenzmaterialien ist diese Methode auf wenige Elemente und Matrizen beschränkt. Durch die stark schwankenden Ablationsraten sowie den sehr variablen Chemismus der zu untersuchenden Proben stellte sich die reine Festkörperstandardisierung allerdings als nicht ausreichend dar.

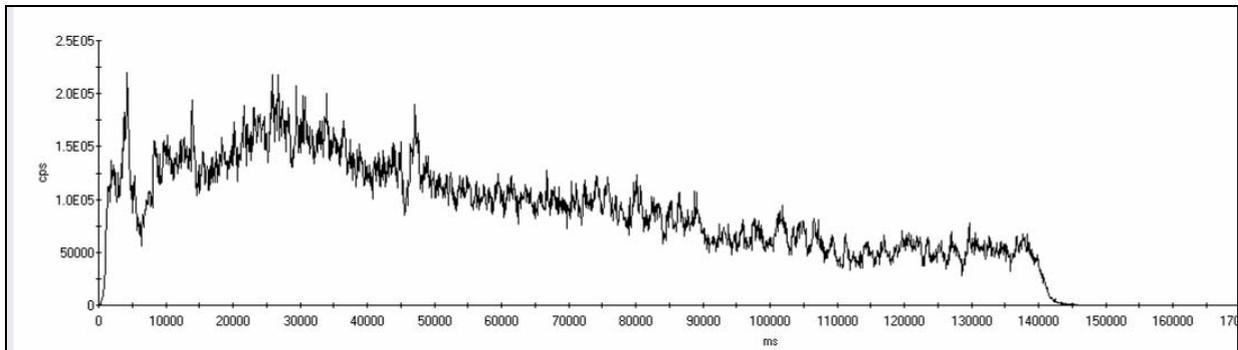


Abb. 56: Signalverlauf, Referenzmaterial „Maingold G“, 195Pt, Laser 50 µm, 4 Hz, 100 % Energie

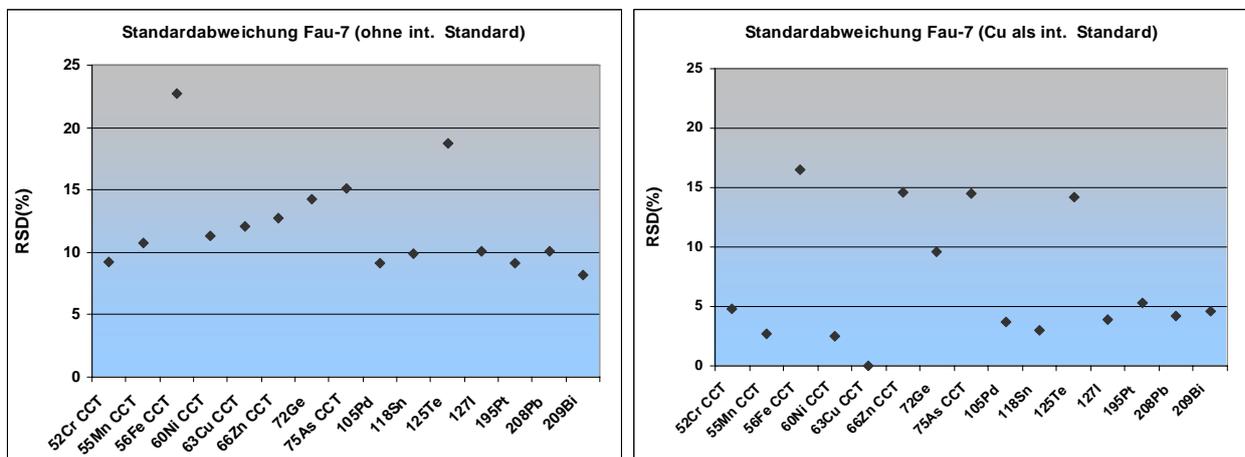


Abb. 57: Fau-7: RSD ohne int. Standard und Abb. 58: RSD mit int. Standard

5.2.2 Quantifizierung mittels Lösungsstandards

Die ausgewählte Methode mittels handelsüblicher Lösungsstandards zu kalibrieren wurde bereits von Halicz und Günther (2004) beschrieben und erfolgreich angewendet. Die Kalibration mittels Lösungen beruht auf dem Konzept, alle signifikanten Elemente der Probe zu messen und mittels externer Kalibration zu quantifizieren. Wie im schematischen Messaufbau auf Seite 69 zu erkennen ist, wird mit dem über einem externen Nebulizer zum Ablationsgas beigemischten Argon der Lösungsstandard zugeführt. Die Standards decken dabei alle relevanten Elemente ab, auch die Hauptelemente, worauf im Anschluss noch näher eingegangen wird. Nach der Messung der Lösungsstandards ist das konzentrationsabhängige Signal des jeweiligen Elements für Lösungen bekannt. Nun wird die zu messende Probe ablatiert und die Signalthöhen als relevante Elemente gemessen. Da über die Lösungskalibration die jeweiligen Elementcharakteristika bekannt sind, besteht unter der Annahme derselben Partikel- und Matrixcharakteristik eine direkte Proportionalität zwischen den Signalen der Lösungskalibration und jenen der Laser-Ablation. Die Matrix des Ablationsaerosols wird durch das Einblasen eines Blindwerts (HNO_3) möglichst jener der Lösungen angepasst. Auf die Problematik der Partikelgrößen wurde bereits eingegangen. Werden nun die gemessenen Konzentrationen der Lasermessung auf einhundert Prozent normiert, ergibt sich bei der angenommenen direkten Proportionalität die gesuchte Konzentration der Probe. Das Hauptproblem dieser Methode liegt allerdings in der Notwendigkeit, ALLE Elemente, also auch die Hauptelemente quantitativ zu bestimmen. Dies stellt bei einem Gerät, welches eigentlich für die Messung von Ultraspuren ausgelegt ist, eine Herausforderung dar. In der Folge wird diese Problematik nun näher beleuchtet.

5.2.2.1 Messung von Hauptelementen mittels LA-ICP-MS

Die direkte Messung von Hauptelementen mittels ICP-MS bei Laserablation ergibt das Problem von Signalthöhen, welche in kurzer Zeit zum Detektorausfall führen. Verschiedene Ansätze existieren in der Literatur zur Lösung dieses Problems.

Bei Bendall (2003) wurde die Messung des Goldargids $^{237}\text{AuAr}$ getestet, beim im CEZA etablierten Setup ist durch die Eliminierung von Interferenzen durch den CCT-KED-Betrieb allerdings kein verwertbares Goldargid-Signal messbar. Weiters ist diese Methode von unbekanntem Faktoren beeinflusst und wurde daher nicht weiter verfolgt.

5.2.2.1.1 Messung mit hoher Auflösung und reduzierter Detektorspannung

Durch ein Softwareupdate ist am XSeriesII-Gerät in Mannheim eine Reduktion des Messsignals durch direkten Eingriff auf die Detektorspannungen möglich (HiRes-Modus mit unabhängiger Spannungswahl). Dadurch lässt sich das Signal beliebig bis praktisch Null reduzieren. Wie beim oben erwähnten Ansatz wurde auch hier auf Nichtlinearität hin untersucht. Bei der Reduzierung der Signalthöhe hat sich ein Bereich von größer 1×10^7 counts für 100% Festkörperäquivalent als sinnvoll erwiesen. Anzumerken ist, dass die Signalunterdrückung von der AMU abhängig ist. Bei der Messung der Zinnsteinproben mussten daher andere, an Zinn angepasste Einstellungen vorgenommen werden.

Die Messung im HiRes-Modus zeigt zwar eine gute Kalibrationskurve, die Stabilität des Signals ist aber leider schlecht, speziell am Messbeginn tritt eine nicht nachvollziehbare Drift auf. Dies hat zur Folge, dass durch die Normierung der Messwerte auf 100 Prozent die Schwankung der so gemessenen Hauptelemente direkt auf alle gemessenen (Spuren)-Elemente übergeht. Auf die Minimierung dieses Effekts wird im nächsten Kapitel genauer eingegangen.

5.2.2.2 Wiederholbarkeit der Messungen bei Lösungskalibration

In Abb. 59 sind die Standardabweichung und Mittelwerte des Goldstandards NA-2 bei Lösungskalibration aufgetragen. Es ist aber anzumerken, dass die Messungen dafür binnen kurzer Zeit (ca. eine Stunde) durchgeführt wurden und daher die oben beschriebene Drift nicht im vollen Maße zum tragen kommt. Im nächsten Kapitel wird im Zuge der Drift-Korrektur näher darauf eingegangen.

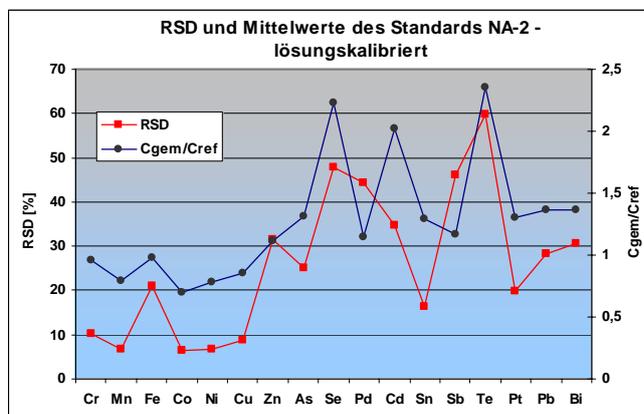


Abb. 59: RSD und Verhältnis des wahren zum gemessenen Wert beim Standard NA-2

5.2.3 Kombinierte Quantifizierung mittels Lösungen und Festkörperstandards

Da mit den von der Norddeutschen Affinerie hergestellten Referenzmaterialien einsetzbare Multielementstandards vorlagen, wurden die Nachteile der Lösungskalibration mittels des Festkörperstandards ausgeglichen.

In Abb. 63 ist das Schema der Quantifizierung dargestellt. Mittels der PlasmaLab-Software werden die Rohdaten soweit vorbereitet, dass die Konzentrationen der Lösungsstandards, der Festkörperstandards sowie der Proben in einer Konzentrationsangabe vorliegen, wobei die Konzentrationen der Proben sowie der Festkörperstandards wie bei der Lösungskalibration beschrieben aus den Lösungsstandards berechnet werden. In Abb.63 finden sich diese Daten in der ersten schematisch dargestellten Tabelle wieder. Von der ersten zur zweiten Tabelle werden alle Elemente außer den Hauptelementen (je nach Anwendung Au/Ag oder Sn) 1:1 in die zweite Tabelle übertragen. Die Hauptelemente werden mit einem Faktor zur Fehlerkorrektur beaufschlagt. Von der zweiten Tabelle wird in der Folge die Summe gebildet. In der dritten Tabelle werden schließlich die Normierung auf 100 Prozent sowie die Korrektur mittels Festkörperstandard durchgeführt. Der genaue Vorgang ist im Abbildungstext beschrieben.

5.2.3.1 Messfehler, Nachweisgrenzen

Die Wiederholbarkeit der Messungen mittels des kombinierten Verfahrens ist je nach Element unterschiedlich. Da die Korrektur mittels Festkörperstandard nur für die darin enthaltenen Elemente möglich ist, sind folglich auch diese Elemente mit einem wesentlich geringeren Messfehler behaftet. Die Standardabweichung der Messungen liegt im Bereich der Festkörperkalibration mit internem Standard. Alle anderen Elemente sind lösungskalibriert und auch driftkorrigiert. Der Messfehler ist hier nun stark elementabhängig, systematische Fehler können nicht erkannt werden, die Standardabweichung entspricht jener der reinen Lösungskalibration.

Aus den Blankmessungen wurde die Standardabweichung der gemessenen Elemente bestimmt (Abb. 60). Die NWG wurde wie allgemein üblich aus dem Blankensignal + 3 x die Standardabweichung des Signals bestimmt. Die NWG der Hauptelemente (Au, Ag) sind durch die HiRes erhöht, andere durch die ausgewählten Isotope und / oder durch hohen Hintergrund (Hg, J). Die SEE zeigen keinen Background aber geringe Interferenzen (siehe dort), wodurch die NWG auf 10 ppb festgelegt wurde.

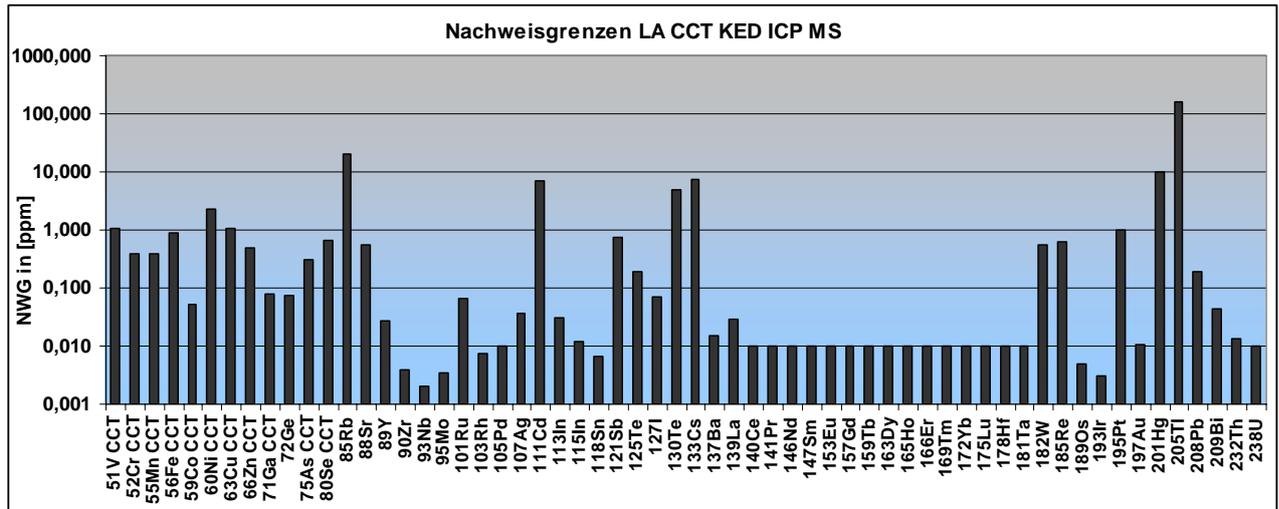


Abb. 60: Nachweisgrenzen bei Anwendung der beschriebenen Geräteeinstellungen. Die SEE haben zwar praktisch kein Hintergrundsignal, allerdings Interferenzen untereinander. Daher wurde die NWG willkürlich auf 10ppb gesetzt.

Zusammenfassende Darstellung der gemessenen Elemente:

Qualität der Messdaten in Bezug auf die Kalibration und Standardisierung	
Methode	Elemente
Lösungskalibriert, driftkorrigiert, einzelelementkorrigiert	Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Pd, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Pt, Pb, Bi
Lösungskalibriert, driftkorrigiert	V, Ga, Rb, Sr, In, W
Lösungskalibriert, driftkorrigiert, semiquantitativ standardisiert	Ge, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, I, Cs, Ba, SEE, Hf, Ta, Re, Os, Ir, Hg

5.2.3.2 Gegenüberstellung des Messfehlers bei rein lösungskalibrierter Messung

Bei rein lösungskalibrierter Messung ergeben sich systematische Fehler bei der Messung. Dies wurde bereits von einigen Autoren beschrieben und unterschiedlich interpretiert (Guillong 2002). Dabei wurde vielfach von einer Fraktionierung der Elemente während der Ablation ausgegangen, andererseits spielen die Ionisationsvorgänge im Plasma eine Rolle, wie bereits bei der Besprechung des Partikelfilters diskutiert wurde. Von den meisten Autoren wurde die systematische Abweichung in einem Fraktionierungsindex zusammengefasst und mit geochemischen Eigenschaften (Abb. 61), Siedepunkten etc. in Zusammenhang gebracht (Halicz 2004). In Abb. 62 wurden wie bei Günther (1999) die Fehler mit dem geochemischen Charakter des jeweiligen Elementes verglichen. Dabei zeigen auch die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen einen tendenziell höheren Messfehler bei den chalcophilen Elementen. Eine klare Tendenz lässt sich daraus allerdings nicht ableiten und eine Übertragung der Fehler auf andere Elemente einer chemischen Hauptgruppe mit evtl. ähnlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften kann daher auch nicht ohne weiteres durchgeführt werden.

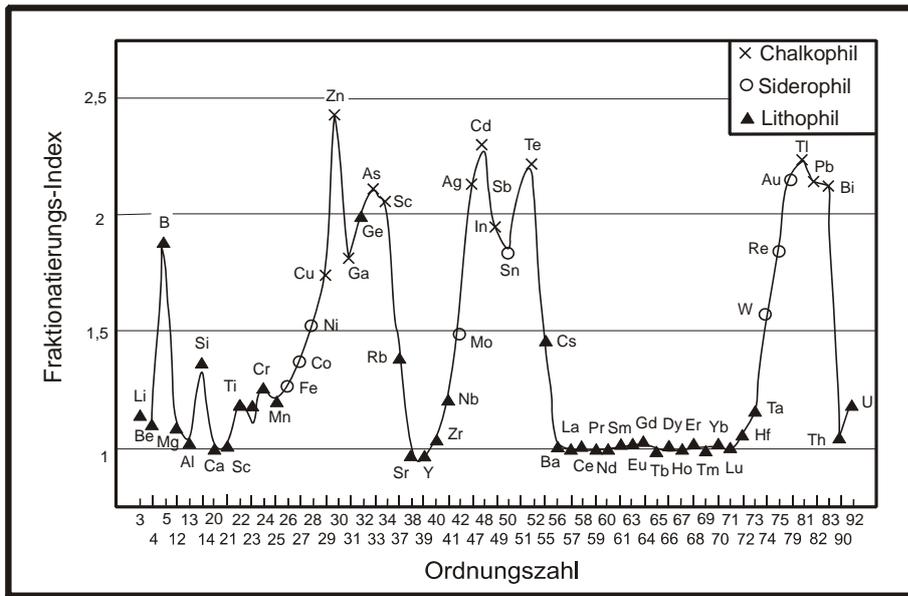


Abb. 61: Fraktionierungsindex in Abhängigkeit von der Ordnungszahl (Günther 1999). Messung des Glasstandards SRM NIST 610 mittels Lösungs-kalibration

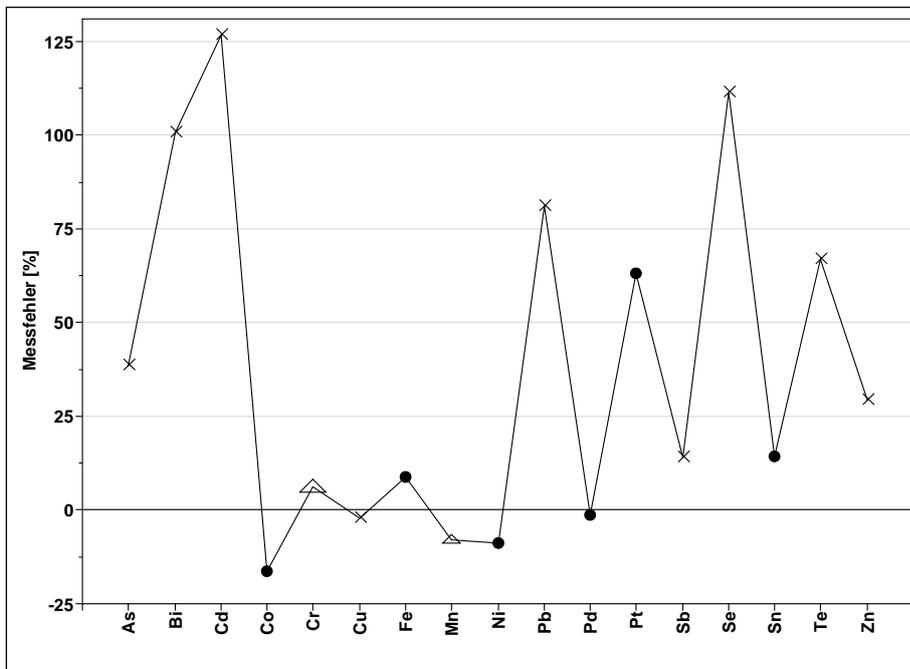


Abb. 62: Messfehler in Abhängigkeit vom Element, Lösungs-kalibration des Goldstandards NA-2, daher auch wesentlich weniger quantifizierte Elemente als in der Arbeit von Günther (1999).

Chalkophil (Kreuze), lithophil (Dreiecke), siderophil (Scheiben)

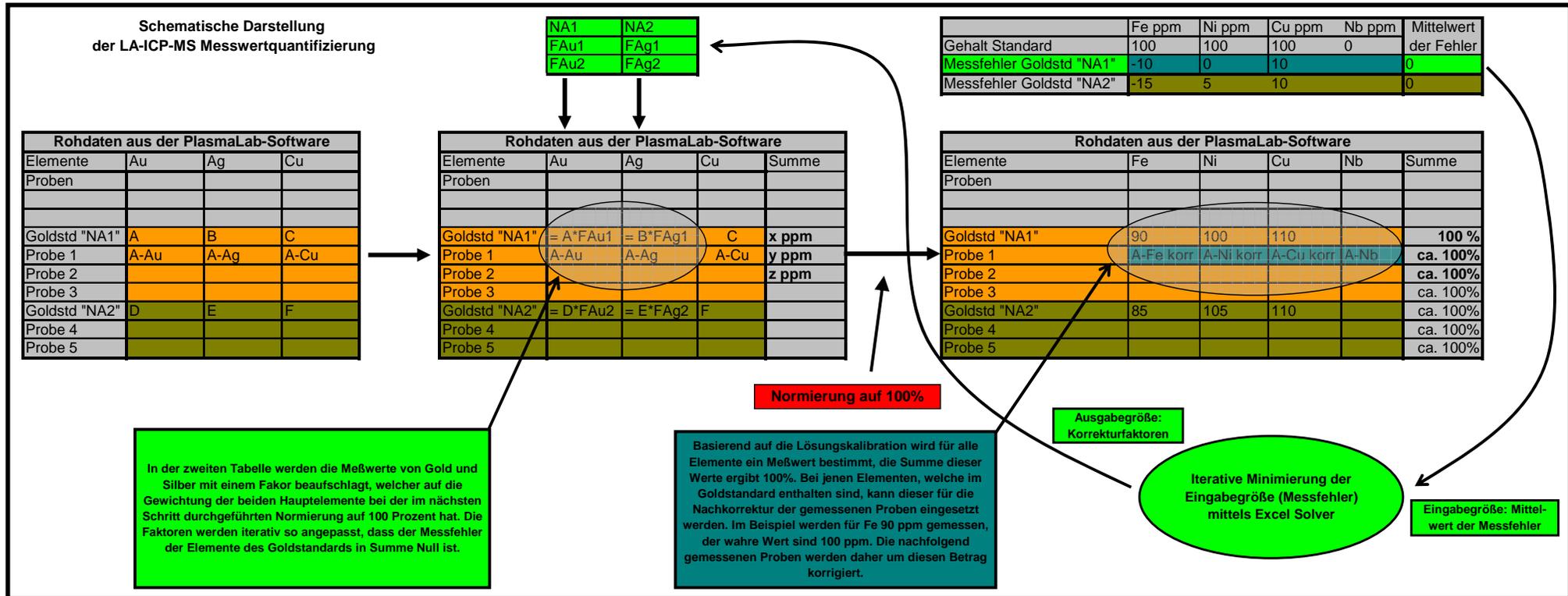


Abb. 63 Schema der festkörperkorrigierten Lösungskalibration. Die linke Tabelle enthält die aus der PlasmaLab-Software übertragenen, gemessenen Konzentrationen. Diese werden bis auf die Hauptelemente (Au/Ag oder Sn) in die mittlere Tabelle übertragen. Die Hauptelemente werden mit Korrekturfaktoren (Drift, Messfehler) beaufschlagt, welche in der Folge iterativ bestimmt werden. Von den Konzentrationen der zweiten Tabelle wird nun die Summe gebildet. In der dritten Tabelle werden im ersten Schritt die Werte auf 100 Prozent normiert und damit die Konzentrationen der Proben und des Festkörperstandards bestimmt. Nun wird von einigen, robusten Elementen (Fe, Ni, Co, Cu, Zn) der Messfehler der gemessenen Werte des Goldstandards zu den Referenzwerten bestimmt und gemittelt. Dieser Fehler dient als Eingangsgröße für die iterative Bestimmung der Korrekturfaktoren. Der Korrekturfaktor für Gold wird mittels Excel-Solver so verändert, dass der mittlere Messfehler null ist. Danach wird der Silberfaktor iterativ so bestimmt, dass der gemessene Wert dem Referenzwert entspricht. Ist durch die Silberkorrektur der gemittelte Fehler wieder zu hoch, muss die Iteration wiederholt werden. Da der gemittelte Messfehler des Festkörperstandards zwar nun Null ist, die einzelnen Elemente aber trotzdem noch gewisse Abweichungen zeigen, wird nun für jeden einzelnen Standard-Probenblock für jedes im Festkörperstandard zertifizierte Element und jede Probe dieser Fehler herausgerechnet. Dadurch greift man allerdings nachträglich in die auf 100 Prozent normierten Messungen ein, wodurch die Summe nun nicht mehr Hundert ist. Bei Spurenelementen ist dies zu vernachlässigen, bei höheren Abweichungen muss das jeweilige Element mit einem Hauptelementfaktor belegt und iterativ korrigiert werden. Die letzten beiden Schritte werden nun für alle Standard-Probenblöcke separat durchgeführt, um die Zeitfenster und damit die Driftfenster minimal zu halten.

5.3 Ergebnisse der Spurenelementmessungen – Vergleich mit Artefaktgold

Dieses Kapitel bildet den Kern der vorliegenden Arbeit. In der Folge wird nun erarbeitet, inwiefern die Spurenelementzusammensetzung einer Goldprobe spezifisch für das jeweilige Vorkommen bzw. für eine Lagerstättenprovinz respektive einem genetischen Lagerstättentyp ist. Weiters wurde systematisch eine Vielzahl von bekannten bzw. neu entdeckten Einflussfaktoren untersucht und bewertet. Dabei spielt vor allem die Auswahl der „richtigen“ Spurenelemente eine essentielle Rolle. Ziel dieses Kapitels ist die Beantwortung der Frage, ob Spurenelemente prinzipiell zur Unterscheidung von Goldvorkommen herangezogen werden können und welche Elemente sich dabei als besonders gute, gegenüber äußeren Einflussfaktoren robuste „Werkzeuge“ einsetzen lassen-

Um in einem statistisch signifikanten Bereich zu arbeiten, wurden im beschriebenen Arbeitsgebiet über 150 Goldvorkommen mittels Laser Ablation untersucht. Dabei wurden pro Vorkommen zumindest 10 Proben analysiert.

5.3.1 Auswahl der für das Fingerprinting signifikanten Variablen

Um aus dem gesamten Spektrum der analysierten Daten die für das Fingerprinting signifikanten Elemente auszuwählen, wurde mittels statistischer Werkzeuge versucht, die Freiheitsgrade bei möglichst geringem Informationsverlust einzuschränken.

Da zur Unterscheidung der Goldproben nur voneinander unabhängige Elemente mit möglichst hoher Varianz einsetzbar sind, wurden im ersten Schritt chemisch eng verwandte Elemente auf ein oder zwei repräsentative Elemente reduziert. Überwiegend werden dadurch allerdings nur Nichtmetalle reduziert, welche jedoch weitgehend uninteressant für das Fingerprinting sind (siehe Kapitel Schmelzversuche). Andererseits müssen manche Elemente in Hinblick auf deren spezielle Bedeutung für das Fingerprinting (z.B. Pt-Pd) trotz vorhandener Korrelation in das zur Auswertung heranzuziehende Elementenspektrum mit aufgenommen werden. Daher wurde im Einzelfall abgewogen, welche Elemente wirklich mit ins Kalkül gezogen werden. Speziell bei den siderophilen Elementen wurde aber auf Grund der großen Ähnlichkeit der Elemente stark reduziert.

5.3.2 Elementassoziationen in Bereichen unterschiedlicher Silbergehalte desselben Korns

Der chemisch heterogene Aufbau von Goldkörnern ist schon seit langem bekannt und ist immer wieder Diskussionspunkt in der Literatur. Krupp (1992) erforschten die physiochemische Stabilität des Au-Ag Systems unter Verwitterungsbedingungen, Olson (1994) sowie Reith (2003) befassten sich mit dem bakteriogenen Einfluss auf die Geochemie des Goldes, wobei der Einfluss autotrophischer sowie eutrophischer Bakterien auf die Lösung und Ausfällung des Goldes diskutiert werden. Dabei wird von bakteriogenen Spuren (Reste der Zellstrukturen) in bis zu zwei Dritteln der untersuchten Seifengoldproben gesprochen. Bei Michel (1987) und Santosh (1992) wird auf die speziellen Bedingungen bei lateritischer Verwitterung näher eingegangen. Ergänzend seien hierzu die chemischen Beobachtungen von Almeida (2003) sowie Möller (1994) genannt, welche auf die Bedeutung elektrochemischer Vorgänge während der Bildung und Verwitterung goldführender Minerale (Arsenkies) eingehen. Weiters sei auf die Bedeutung der Halogene, Huminsäuren und Cyanide hingewiesen, welche speziell beim Transport im oberflächennahen Bereich eine essentielle Rolle spielen dürften (Jones 1989), insbesondere das Element

Jod wurde bisher kaum beachtet. Daneben wurden von Youngson (1996) statistische Untersuchungen durchgeführt, welche die Verschiebung einer im primären Gold normal verteilten Kornpopulation hin zu einer rechtsschiefen Verteilung mit durchschnittlicher Zunahme der Korngröße und somit ein zwangsläufiges Kornwachstum zeigt.

Insgesamt ergibt sich damit ein komplexes Bild unterschiedlicher Prozesse, die auf die Ausfällung und Lösung des Goldes Einfluss nehmen. Je nach geochemischem Umfeld ist daher von unterschiedlichen Geneseprozessen in Bezug auf die Bildung sekundären Goldes auszugehen. Neben dem Erkennen einiger dieser Prozesse an Hand der durchgeführten Untersuchungen ist für die vorliegende Arbeit allerdings viel mehr der Einfluss der oben diskutierten Prozesse auf die Spurenelementzusammensetzung von Bedeutung. Daher wurde, wo technisch möglich, eine gezielte Ablation optisch unterschiedlicher Bereiche durchgeführt (Abb. 64).

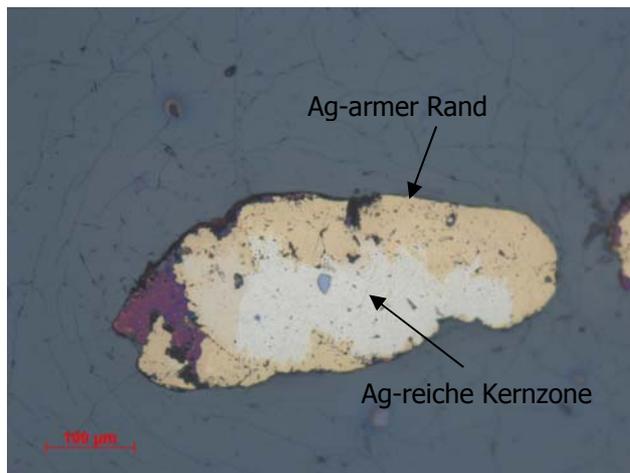


Abb. 64: Goldkorn (MH-1d, Zlatniky, SK) welches einen für die Ablation ausreichend breiten silberarmen Saum trägt. Auflicht, 10x

Auf diese Weise konnten an Proben aus 50 verschiedenen Vorkommen insgesamt etwa 500 Messpunkte gesetzt werden, welche klar der Kern- oder Randzone zugeordnet werden konnten. Anhand statistischer Auswertungen wurden nun folgende Fragen beleuchtet: (1) Verlieren die Randzonen ihre Spurenelementsignatur oder weisen sie sogar eine völlig andere, davon unabhängige Signatur auf? (2) Lassen sich mit Hilfe statistischer Methoden (a) die Kerne von den Rändern unterscheiden; (b) die Vorkommen trotz der Vermischung von Kern- und Randmessungen weiterhin unterscheiden?

5.3.2.1 Spurenelementsignaturen in Kern- und Randzonen desselben Korns

Um der ersten oben angeführten Frage näher zu kommen, wurden die einzelnen Datensätze an Hand des Silbergehaltes nochmals auf die richtige Zuordnung (Kern/Rand) überprüft und dann die Gehalte aller Proben gemittelt. Beispielhaft ist dies in der Abb. 65 für einige Proben aus der Slowakei und einige wesentliche Elemente dargestellt (Probennummernzuordnung siehe Anhang). Es zeigt sich, dass im Gegensatz zur landläufig vermuteten „Reinigung“ des Goldes die Spurenelementkonzentrationen im Allgemeinen zunehmen, elementspezifisch treten aber markante Unterschiede auf (Abb. 66 und Abb. 67). Dabei lassen sich zwei Elementgruppen zusammenfassen: (1): Cu, Ag, Sb, Te, Hg, Tl und Bi zeigen eine starke *Abreicherung* im Rand, etwa im Bereich einer Zehnerpotenz. Se und Pd zeigen praktisch keine Veränderung, andere PGE (Platingruppenelemente) zeigten auf Grund der geringen Konzentrationen keine statistisch auswertbaren Ergebnisse. (2) Alle anderen in Abb. 67 dargestellten Elemente zeigen durchweg eine *Anreicherung* im Bereich einer halben bis zu einer Zehnerpotenz. Die erstgenannten Elemente sind dabei überwiegend als klassische, chalcophile Begleiter von Goldvererzungen bekannt, häufig sind Einschlüsse von Verbindungen dieser Elemente im Gold vorhanden. Angereichert sind hingegen überwiegend siderophile bzw. lithophile Elemente. In der Literatur finden sich zu diesen

Beobachtungen kaum Hinweise, wahrscheinlich auf Grund der erst relativ kurz verfügbaren Messmethodik und der etwas diffizilen Messung der schmalen Randzonen.

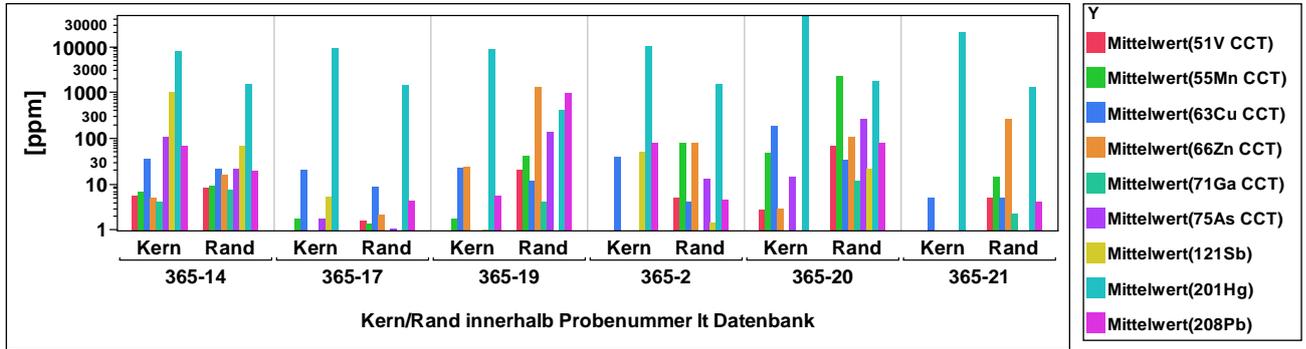


Abb. 65: Proben der Lokalität Zlatniky, Slowakei. Gegenüberstellung einiger repräsentativer Spurenelemente in Kern- und Randzonen derselben Körner.

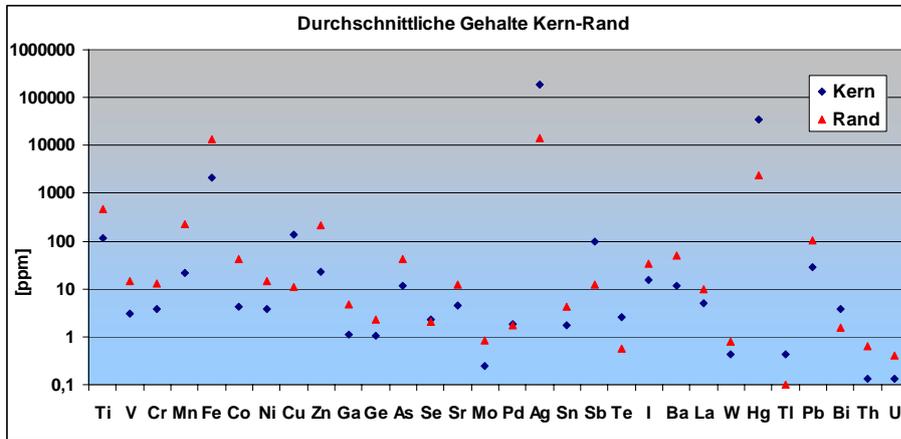


Abb. 66: Durchschnittliche Elementkonzentrationen aller spezifisch im Kern- und Randbereich gemessener Proben.

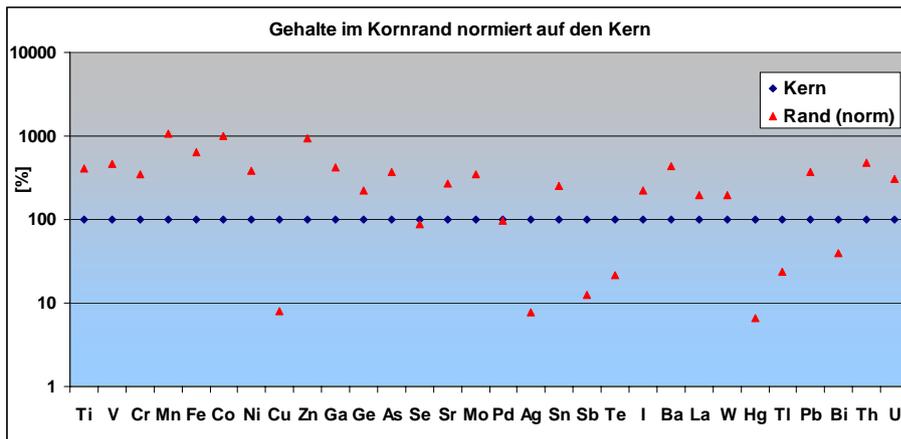


Abb. 67: Spurenelementgehalte im Rand, bezogen auf die Werte im Kern (100%). Berücksichtigt wurden alle sowohl im Kern- als auch im Randbereich gemessenen Proben.

Diskussion: Als Quelle der im Rand angereicherten Spurenelemente und deren Charakteristik können mehrere Ursachen diskutiert werden. Die in der oben angeführten Literatur diskutierten Vorgänge schließen alle die Beteiligung weiterer (Spuren)-Elemente nicht aus. Speziell an siderophile Elemente ist Gold während Transport- und Fällungsprozessen häufig gebunden (Greffib 1993), möglicherweise werden bei der Präzipitation von Gold auf bestehenden Kornoberflächen verschiedene Spurenelemente in Form von Mikroeinschlüssen oder auch in metallischer Form ins Gold eingebaut. Da es sich um ein kaum modellhaft fassbares System handelt, kann im Moment nur die hier getätigte Beobachtung einen Ansatz für weitere Forschung in diese Richtung geben.

Für die Aufgabenstellung viel interessanter ist nun die Frage, wie sehr durch die Bildung eines veränderten Kornbereichs (VKB) die Aussagekraft des Fingerprinting verloren geht. Um diese Frage zu klären, müssen, je nach Beschaffenheit des jeweiligen Vorkommens, zwei Fragen mit ins Kalkül genommen werden: (1) In welchem Umfang (Teilvolumen) tritt der VKB auf (d.h. kann dieser auf Grund sehr geringer anteiliger Volumina vernachlässigt werden), (2) Bei nicht zu vernachlässigenden VKB stellt sich die Frage der eventuell weiter erhaltenen, statistischen Aussagekraft des VKB.

Um den zweiten Punkt abzuklären, wurden mittels der Software JMP® Hauptkomponentenanalysen (PCA) des Kern-Rand-Datensatzes durchgeführt. Dabei wurde im ersten Schritt versucht zu klären, ob die Mechanismen der Randbildung zu wiederholbaren Veränderungen im Spurenelementmuster führen. Dazu wurde als Eingangsgröße der PCA eine Auswahl der oben angeführten Elemente getätigt. Zusätzlich wurde die Elementsuite um einige in der o.a. Literatur erwähnten Elemente ergänzt. Es wurden V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Pd, Cd, Sb, Te, I, Pt sowie Hg ausgewählt. Auf Silber wird bewusst verzichtet, da die generelle Silberanreicherung die PCA dominieren würde. Es wurde ein lineares Modell mit gemeinsamen Kovarianzen gewählt. Die detaillierten Parameter sind den Files auf der CD im Anhang zu entnehmen.

Die Daten ergeben, dass Kern- und Randbereiche ein generell unterscheidbares Muster ergeben, wie auch schon aus den oben angeführten Elementdarstellungen zu vermuten war. Dabei zeigt sich zumindest teilweise eine Bestätigung der An- und Abreicherungsbeobachtungen aus der chemischen Analyse. (Abb. 68).

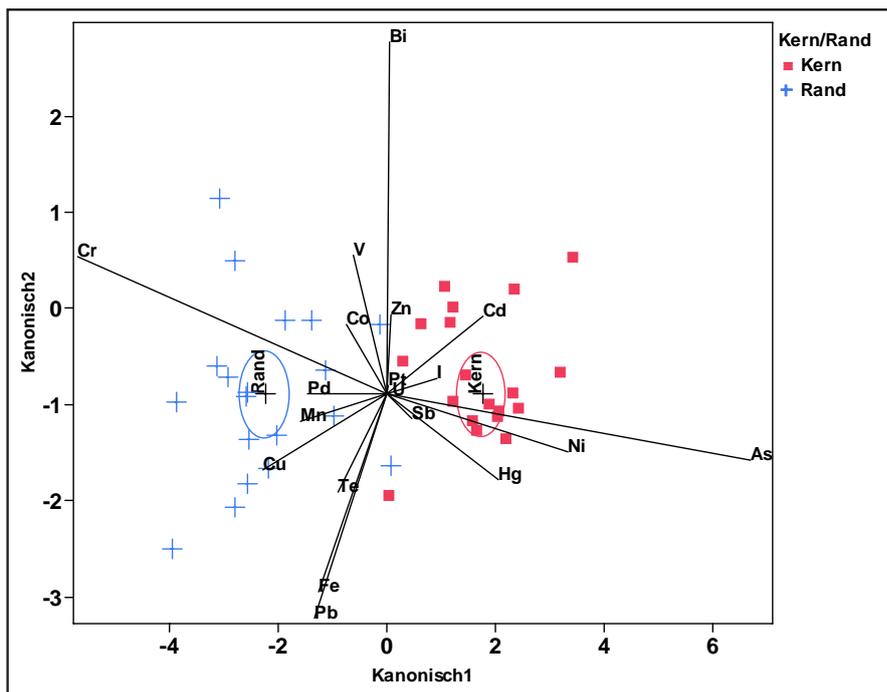


Abb. 68: Kanonisches Diagramm der Hauptkomponentenanalyse zur Unterscheidung der Kern- und Randbereiche. Eine einzige Fehlklassifizierung (2,5% der Werte) zeigt die statistisch signifikante Unterscheidbarkeit der Kornbereiche

Noch interessanter war nun die Frage, ob trotz der Veränderungen im Randbereich jene noch Ähnlichkeiten mit den Kernbereichen zeigen. Um dies zu klären, wurde erneut eine PCA durchgeführt. Als Eingangsgröße wurde die Elementsuite etwas abgeändert (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Pd, Ag, Cd, Sn, Sb, Se, Te, I, Pt, Hg, Pb, Bi, U). Die Ergebnisse im kanonischen Diagramm (Abb. 69) zeigen, dass die Vorkommen unterscheidbar sind, egal ob nun die Kern- oder die Randbereiche gemessen wurden.

5.3.3.1 Statistische Kennwerte zur Streuung von Spurenelementen innerhalb eines Vorkommens

In diesem Kapitel wird anhand einfacher statistischer Kennwerte auf die Varianz der einzelnen Spurenelemente eingegangen und deren Ursache diskutiert. Die Streuung der Elemente kann mehrere Gründe haben:

- (1) Inhomogene Verteilung der Spurenelemente innerhalb des Goldes. Dies führt meist zu einer Streuung, welche allerdings für den hier angewandten Zweck ohne Belang ist. Dieser Punkt wurde außerdem bereits bei der Herstellung des Goldstandards besprochen.
- (2) Einschlüsse innerhalb der Goldkörner. Einschlüsse üben auf den Spurenelementgehalt des Goldes einen großen Einfluss auf, wenn nicht sogar den größten. Einschlussreiches Gold kann zu (scheinbaren) Spurenelementkonzentrationen im Prozentbereich führen. Inwieweit dies tatsächlich den Spurenelementgehalt widerspiegelt ist fraglich. Andererseits stellt sich auch die Frage, ab welcher Größe ein Einschluss als untrennbarer Bestandteil eines Goldkorns angesehen wird. Die Streuung bei der Ablation einschlusshaltiger Proben kann unter Umständen exorbitant hoch sein.
- (3) Adsorptiv gebundene Spurenelemente. Einige Elemente scheinen besonders in den eisen- und manganreichen Anhaftungen und Einschlüssen, bevorzugt supergener Goldkörner angereichert zu sein. Dies betrifft vor allem siderophile Elemente und auch Elemente, welche am Transport des Goldes als Komplex (Halogene, Schwefel) beteiligt sind. Auch hier ist die Verteilung heterogen und damit die Streuung hoch.

Alle oben genannten Einflüsse spiegeln sich in der Standardabweichung der Elemente wider. In Abb. 70 ist der Median der relativen Standardabweichung (RSD) aller wichtigen Elemente aller untersuchten Proben dargestellt. Der Median wurde deswegen herangezogen, da gerade bei niedrigen Gehalten gegen Null natürlich sehr hohe Streuungen auftreten und dies sonst das Ergebnis verfälscht.

Es zeigt sich, dass von den häufiger auftretenden Elementen Ag und Cu die niedrigste Streuung zeigen. Danach kommen TI, Sn, Hg, Ge und Jod mit ca. 50% RSD. Eklatant hohe Werte zeigen die PGE, welche üblicherweise in Einschlüssen vorkommen und weiters meist niedrige Gesamtgehalte aufweisen (Os, Re, Rh), Ir und Pt sind interessanterweise weit weniger heterogen verteilt. Die anderen Elemente liegen alle in einem Bereich zwischen 70 und knapp 200% RSD, was keine spezifische Interpretation zulässt. Allgemein lässt sich allerdings sagen, dass die Streuung für die angewandte Methode zur Herkunftsbestimmung in einem vertretbaren Rahmen liegt.

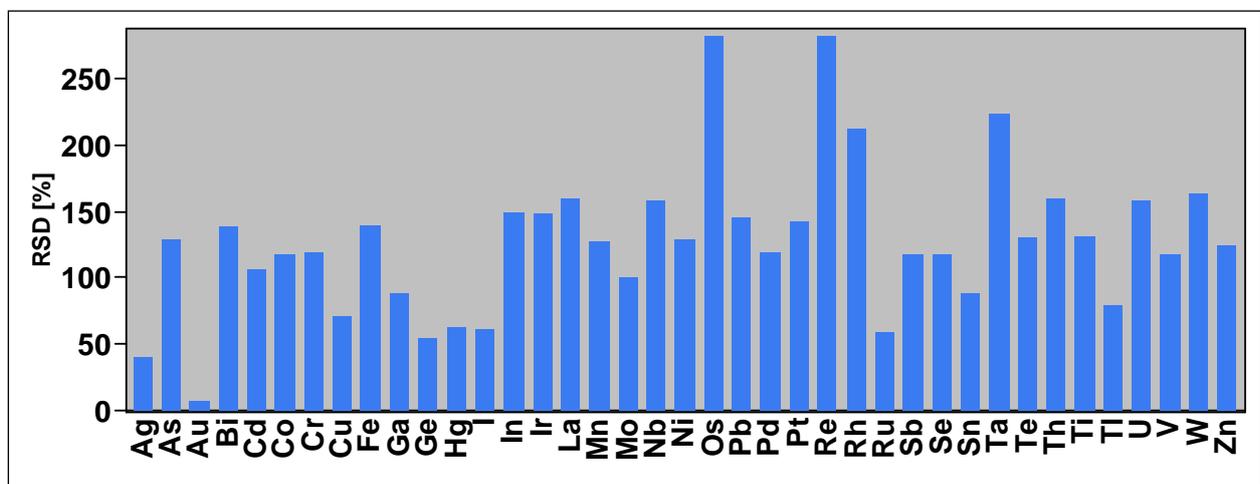


Abb. 70: Relative Standardabweichung (RSD) der Mediane der untersuchten Vorkommen.

5.3.3.2 Fallbeispiele zur Streuung von Spurenelementkonzentrationen und deren Ursachen

In der Folge wird an drei Beispielen auf die Höhe, Ursache und Auswirkung der Spurenelementvarianz innerhalb eines Vorkommens eingegangen. Die ausgewählten Vorkommen wurden entweder auf Grund der guten Datenlage und / oder der besonders guten Anschaulichkeit ausgewählt.

(1) Goldvorkommen Roznava – Slowakei

Das Vorkommen Roznava liegt innerhalb der Rudohorie-Berge des Gemerikums. Wie schon beschrieben, befinden sich im Hinterland der Seifenvorkommen einerseits Au-(As)-Sb-Gänge (Bakos 2004) innerhalb paläozoischer Metavulkanite, andererseits finden sich in der näheren Umgebung ebenfalls Au-U-SEE-Bi-Co-Vererzungen (Rojkovic 1997). Auf Grund dieser Informationen konnten die Spurenelementmuster gezielt gedeutet werden. Wie in Abb. 71 zu sehen (die Proben sind nach dem As-Gehalt sortiert), ist die Schwankungsbreite der jeweiligen Elementkonzentrationen sehr unterschiedlich. Effekte durch Randeffekte konnten aufgrund der Probenbeschaffenheit ausgeschlossen werden. Es zeigt sich, dass der Cu-Gehalt von den anderen Elementen entkoppelt und vergleichsweise konstant ist. Die anderen Elemente schwanken zum Teil über mehrere Zehnerpotenzen. Sb zeigt eine sehr gute Korrelation mit As, was auch der Mineralogie der beschriebenen Au-Sb-As Gänge entspricht. Die von Rojkovic (1997) beschriebenen Elemente konnte ebenfalls durchwegs beobachtet werden. Insbesondere U-Ce-Bi zeigen dabei eine ausgeprägte Korrelation. Co zeigt eine hohe Korrelation mit As.

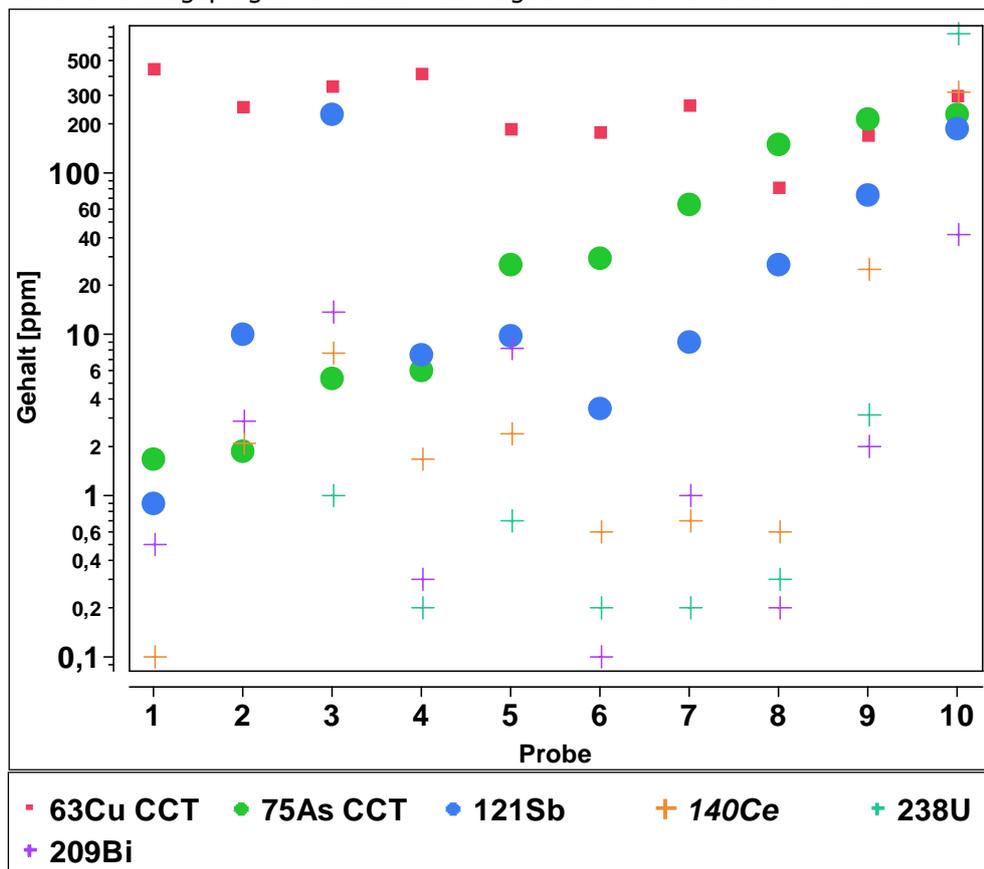


Abb. 71: Daten des Vorkommens „Roznava“, nach As-Gehalt sortiert.

Diskussion: Die Ergebnisse zeigen, dass innerhalb der Proben der Goldseifen von Roznava unterschiedliche Spurenelementassoziationen gefunden werden konnten. Diese spiegeln die Spurenelementmuster der beiden in der Umgebung auftretenden Vererzungstypen (Au-As-Sb), (Au-U-SEE-Bi-Co) wider. Für das ausgewählte Vorkommen zeigt sich damit, dass die Lagerstättengeneese in der Tat einen deutlichen Einfluss auf die Spurenelementsignatur hat.

(2) Goldvorkommen Napfgebiet - Schweiz

Das „Napfgold“ gehört zu den bedeutendsten Goldvorkommen der Schweiz (Gonet 1978), es handelt sich um miozäne klastische Sedimente, welche aus der Erosion der Westalpen stammen. Die primäre Goldquelle ist unbekannt, die Transportweite des Goldes kann nur überschlagsmäßig abgeschätzt werden (Jans 1988). Für die Untersuchungen wurden Proben aus der großen und kleinen Fontane, der Luthern und der Emme herangezogen. Da als Herkunftsgebiet des Goldes ein weites Areal gedient haben wird und weiters die supergene Überprägung des Goldes insbesondere auf Grund der Paläoklimaverhältnisse wahrscheinlich ist (Schlunegger et al., 2001), wurde von einer Mischung unterschiedlicher Goldtypen ausgegangen. In Abb. 72 sind jene Elemente dargestellt, welche bei der Auswertung der Daten die beste Differenzierung ermöglichten.

Es zeigt sich, dass die Diagramme sehr gut zu differenzierende Elementmuster ergeben. Die einzelnen Gruppen untereinander streuen bei der Mehrzahl der Elemente in etwa um eine Zehnerpotenz, die höhere Streuung von Cu bei den Proben der kleinen Fontane sind wahrscheinlich auf die schon bekannten Abreicherungsprozesse des Kupfers im Randbereich der Körner zurückzuführen. Aufgrund der Daten ist eine Unterscheidung der Vorkommen anhand der ausgewählten Spurenelemente sehr gut möglich, die Mittelung der Messwerte würde zu signifikant unterscheidbaren Clustern führen.

Diskussion: Die Ergebnisse des Napfgebietes zeigen, dass für das lokale Gebiet eine sehr gute Herkunftsbestimmung möglich ist. Bemerkenswert sind insbesondere die teilweise sehr hohen Zinngehalte, welche in dieser Art sonst kaum beobachtet werden konnten. Völlig ungeklärt ist die Frage, woher das Gold kommt und wieso sich in einem Molassebereich derart unterschiedliche, klar voneinander abgrenzbare Spurenelementmuster ergeben können. Denkbar wäre, dass bei genauerer stratigraphischer Betrachtung der einzelnen goldführenden Sedimenthorizonte eine Paläoerosionszuordnung getroffen werden könnte. Weiters sind die paläoklimatischen Verhältnisse zu beachten, welche unter Umständen zur Bildung von supergenem Gold in gewissen Horizonten geführt haben. Dafür sprechen die erhöhten Se, I und Pd-Gehalte, sowie die deutliche Korrelation von Sn und I. Noch bemerkenswerter sind Vergleiche mit Goldproben aus dem Oberrhein (Kleimkemb und Istein am Oberrhein) mit jenen des Vorderrheins und dem Napfgebiet. Hier sei auf das entsprechende Folgekapitel verwiesen, wo genauer auf den Chemismus des Goldes größerer Flusssysteme eingegangen wird.

Geochemische Charakterisierung von Goldvorkommen in Europa

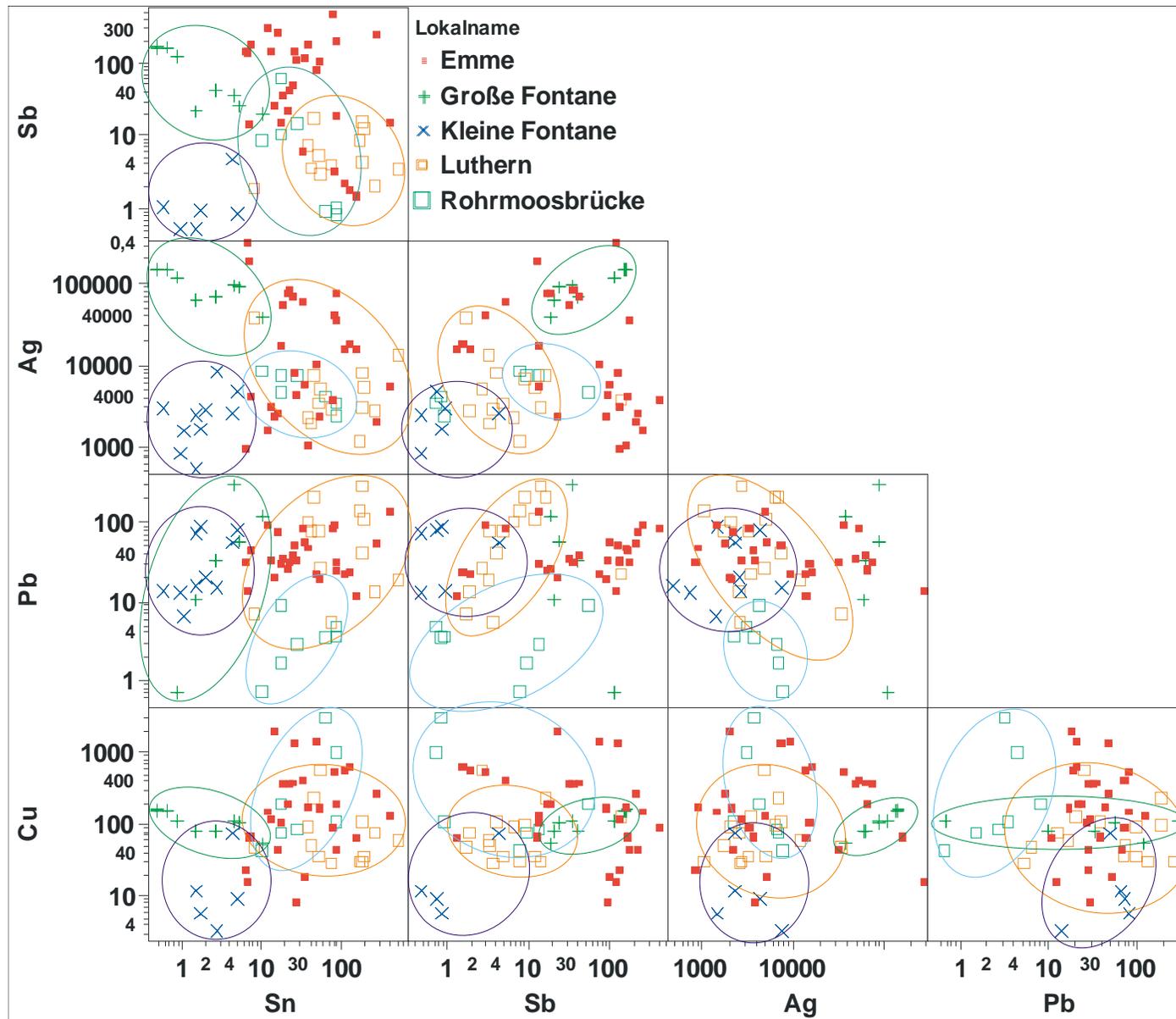


Abb. 72: Streudiagramme der untersuchten Goldvorkommen aus dem Napfgebiet / Schweiz sowie der das Napfgebiet entwässernden Emme. Die Einzelvorkommen wurden zur besseren Erkennung mit Hüllkurven versehen. Die größere Streuung der Emme ist klar zu sehen.

(3) Goldvorkommen Zlatniky – Slowakei

Das Vorkommen Zlatniky in der Zentralslowakei wurde durch eine Diplomarbeit von Mag. Peter Zitnan (Comenius-Universität Bratislava) intensiv bearbeitet, das Probematerial dieser Arbeit stand für die Spurenelementanalytik zur Verfügung. Besonders interessant sind die Proben auch deshalb, weil viele der Goldkörner einen supergen veränderten Kornrand zeigen. In Hinblick auf die Streuung der Elementkonzentrationen überlagern sich damit die Variation der Primärkonzentrationen, unterschiedliche Probenahmestellen sowie die Effekte der supergenen Überprägung. Die in Abb. 73 dargestellten Diagramme zeigen, dass die Spurenelementkonzentrationen teilweise über mehrere Zehnerpotenzen streuen. Als Quelle des Goldes werden vollständig erodierte Au-As-Sb-Gänge des Tatricums angegeben (Zitnan 2005), jedoch ist auch ein Eintrag aus anderen Quellen denkbar. Hinzu kommt die supergene Überprägung, der in den Diagrammen Rechnung getragen wurde. Die bereits besprochenen Vorgänge während der supergenen Randbildung und die damit verbundenen Elementveränderungen spiegeln sich auch in den Diagrammen wider.

Diskussion: Eine einheitliche Definition charakteristischer Merkmale des Vorkommens „Zlatniky“ erscheint in Hinblick auf die immense Streuung innerhalb des Vorkommens aufgrund der beschriebenen Beobachtungen gegenwärtig nicht möglich. Der Grund der starken Streuung kann nur vermutet werden. Neben multiplen Liefergebieten der Seifen kommt auch alpidische Remobilisation aus unterschiedlichen Lithotypen in Betracht. Die Korrelation von As und Ni sowie As und Pb ist allerdings allen Proben gemein und könnte ein Zeichen für eine Co-Genese sein.

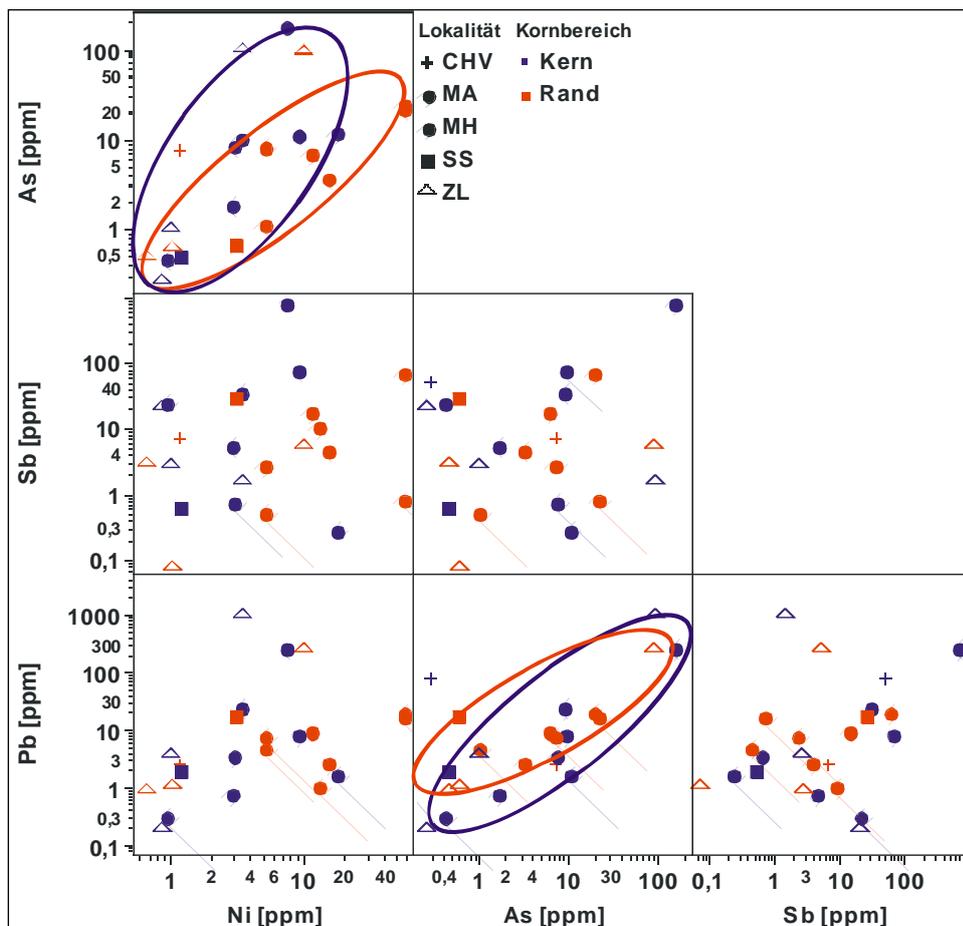


Abb. 73 Streudiagramme von unterschiedlichen Probenahmestellen des Gebietes „Zlatniky“. Die Kerne sind rot dargestellt, die Vorkommen MA und MH wurden zur Übersichtlichkeit zusammengefasst. Kern und Rand zeigen keine signifikanten Unterschiede – signifikante Trends spiegeln sich in beiden Klassen wider.

5.3.4 Vergleich der geologischen Rahmenbedingungen mit den Spurenelementsignaturen

In der Folge werden nun die Spurenelementmuster der Laseranalytik mit dem geologischen Basiswissen verknüpft, um potentielle Korrelationen zwischen den Nebengesteinen, der Genesegeschichte sowie der supergenen Überprägung der Vorkommen aufzuspüren.

5.3.4.1 Vorkommen der Assoziation Au-PGE-(Se) im Bereich der postvariszischen Diskordanz

Innerhalb des Arbeitsgebietes sowie ebenfalls in Gebieten Englands sind große Bereiche post-variszischer, permotriassischer Serien aufgeschlossen, welche eine Vielzahl bedeutender Vererzungen beinhalten, Am bedeutendsten sind hier vor allem die Vererzungen des Kupferschiefers. Diese führen neben den Kupfererzen als Hauptwertmineral auch Edelmetalle und dabei überwiegend Au, Pd und Pt (Oszczepalski 1999), Piestrzynski (2002). Die Vererzungen des Kupferschiefers sind sowohl lateral als auch vertikal (in Richtung der „Roten Fäule“) durch eine Zonierung Fe^{3+} -Au-Pd-Pt-Cu,(Ag)-Pb-Zn- Fe^{2+} charakterisiert (Oszczepalski 1999). Die Edelmetallgehalte nehmen dabei mit zunehmendem Abstand von den Bereichen der „Roten Fäule“ ab. Die Edelmetalle treten in bituminösen Lagen direkt an der Redoxgrenze sowie in den obersten Bereichen des Weissliegenden (Zechstein-Sandsteine nach Piestrzynski (2002)) sowie den oxidierten Bereichen des Kupferschiefers (Abb. 74) in sekundär oxidierten Bereichen auf, wie von Piestrzynski (2002) am Beispiel der Lagerstätte Lubin gezeigt. Charakteristisch ist dabei eine Au-Pt-Pd Assoziation, begleitet von schlierenartig auftretendem Hämatit sowie das starke Zurücktreten sulfidischer Phasen (Abb. 74). Piestrzynski (2002) interpretiert die Migration leicht oxidierender, chloridischer Fluide aus dem Rotliegenden in Zusammenhang mit basischem Vulkanismus als Ursache für die Au-Pt-Pd-Vererzungen. Dabei treten dort die höchsten Edelmetallkonzentrationen auf, wo die Zonen der Roten Fäule (nochmals oxidisch) überprägt wurden (sekundär oxidiertes System in Abb. 74).

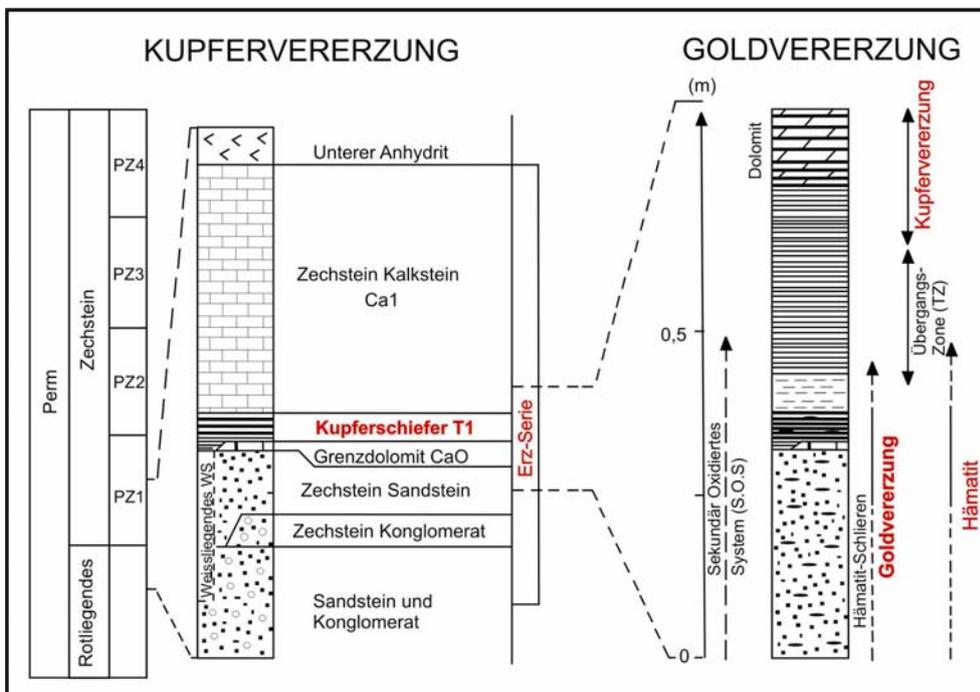


Abb. 74: Gegenüberstellung der Kupfer- und Goldanreicherungshorizonte im Bereich des „Kupferschiefers“ (Piestrzynski, 2002).

Neben den an den Kupferschiefer gebundenen Au-Pt-Pd Vererzungen treten in Korbach / Hessen am Westrand der Hessischen Senke Goldvererzungen in Schwarzschiefern des Karbons auf. Die Vererzungen liegen direkt unter der postvariszischen Diskordanz sowie im Rotliegenden nahe dem Kontakt zum Zechstein (Kulick, 1997). Charakteristisch ist die Vergesellschaftung des Goldes mit Hämatit und Seleniden. Eine ganz ähnliche Paragenese findet sich in Tilkerode / Harz, wobei auch hier die Vererzung in karbonen Schiefen liegt. Eine permotriassische Überlagerung ist nicht vorhanden, wird jedoch paläogeographisch vermutet (Tischendorff, 1968). Wie in Korbach ist die Goldführung an Selenide und Hämatit gebunden. Tischendorff (1959) beschreibt weitere derartige Vererzungen im Harz (Lerbach, Zorge), welche früher als Pb-Zn-Ag Gangvererzungen dieser Harzregion gebildet wurden (Tischendorff, 1993). Die Pb-Isotopenanalysen deuten auf einen Zusammenhang mit Uran aus Red-Bed Sedimenten hin (Tischendorff, 1993).

In Böhmen treten im Riesengebirge (Krkonoše) im Bereich von Svoboda nad Opou (Freiheit) sowie in Stupna Au-Pd-Se-Vererzungen am Kontakt silurischer bis karboner Serien zu permischen Red-Bed Sedimenten auf. In beiden Vorkommen finden sich zudem basische vulkanische Gesteine in den Red Beds.

In dieser Arbeit konnten im Zuge der Datenauswertung weitere, bisher unbekannte Goldvorkommen mit signifikanten Gehalten an Pd und Pt erkannt werden. Das Vorkommen von Vestrev in Böhmen stammt aus Paläoseifen permokarboner Sedimente des Krkonose-Beckens (pers. Mitteilung Dr. Morávek), das Vorkommen Aschbach bei Hainichen (Sachsen) wurde von lokalen Sammlern entdeckt – ein Primärvorkommen ist nicht bekannt, jedoch treten im Liefergebiet permotriassische Gesteine auf.

Weitere, Pd-führende Vorkommen finden sich in Thüringen und Sachsen und wurden ebenfalls in die Auswertung mit aufgenommen (Thüringen: Schiffskuppe, Schwarza; Vogtland: Göltzsch, Pitzschebach). Diese Vorkommen wurden im geologischen Einführungskapitel bereits erläutert. Eine klare Bindung an die postvariszische Diskordanz besteht in diesen Vorkommen nicht bzw. bestehen dazu keine paläogeographischen Untersuchungen. Weitere, in der Literatur beschriebene Vorkommen mit der Paragenese Au-PGE-Se finden sich in den Lateriten des Eisernen Vierecks in Brasilien (Serra Pelada, Gongo Soco), (Cabral und Lehmann 2002). Von diesen Vorkommen konnten ebenfalls Proben analysiert werden. Aus rezenten Red-Bed-Sedimenten wurden die Proben „Ernest´s Creek“ aus Zimbabwe analysiert.

In den Diagrammen in Abb. 75 sind jene Elemente aufgetragen, welche nach Sheperd (2005) sowie Cabral und Lehmann (2002) charakteristisch für Au-PGE-Se Vorkommen sind. Dabei zeigt sich eine generell sehr gute Korrelation der Elemente Mn, I, Fe, Ni, Co, Zn, Pt, Pd sowie weiters Se, Ag, Bi, Te, U und Cu, Sb, Hg. Dies spiegelt die bei den genannten Autoren beschriebenen Einschlüsse von Seleniden und Arseniden einerseits sowie die für hämatitisierten Vererzungsbereiche andererseits charakteristischen Elemente wider. In Abb. 76 sind einige der Elemente gegeneinander aufgetragen und zeigen zum Teil sehr gute Korrelationen.

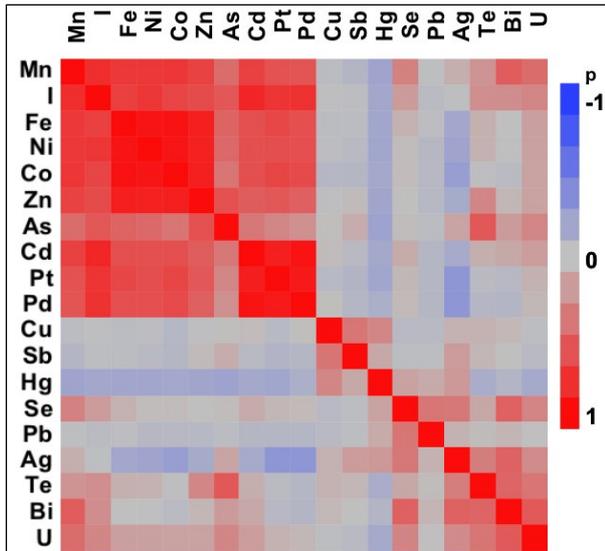


Abb. 75: Korrelationsmatrix spezifischer Elemente der selektierten Vorkommen. In der Darstellung sind die Korrelationsfaktoren der Elemente gegeneinander aufgetragen und geclustert. Die Skala reicht von blau (negative Korrelation $p = -1$) bis rot (positive Korrelation $p = 1$). Es zeigt sich, dass sich die in der Literatur beschriebenen und beobachteten Elemente der Au-PGE-(Se)-Paragenese als Cluster im Diagramm wieder finden.

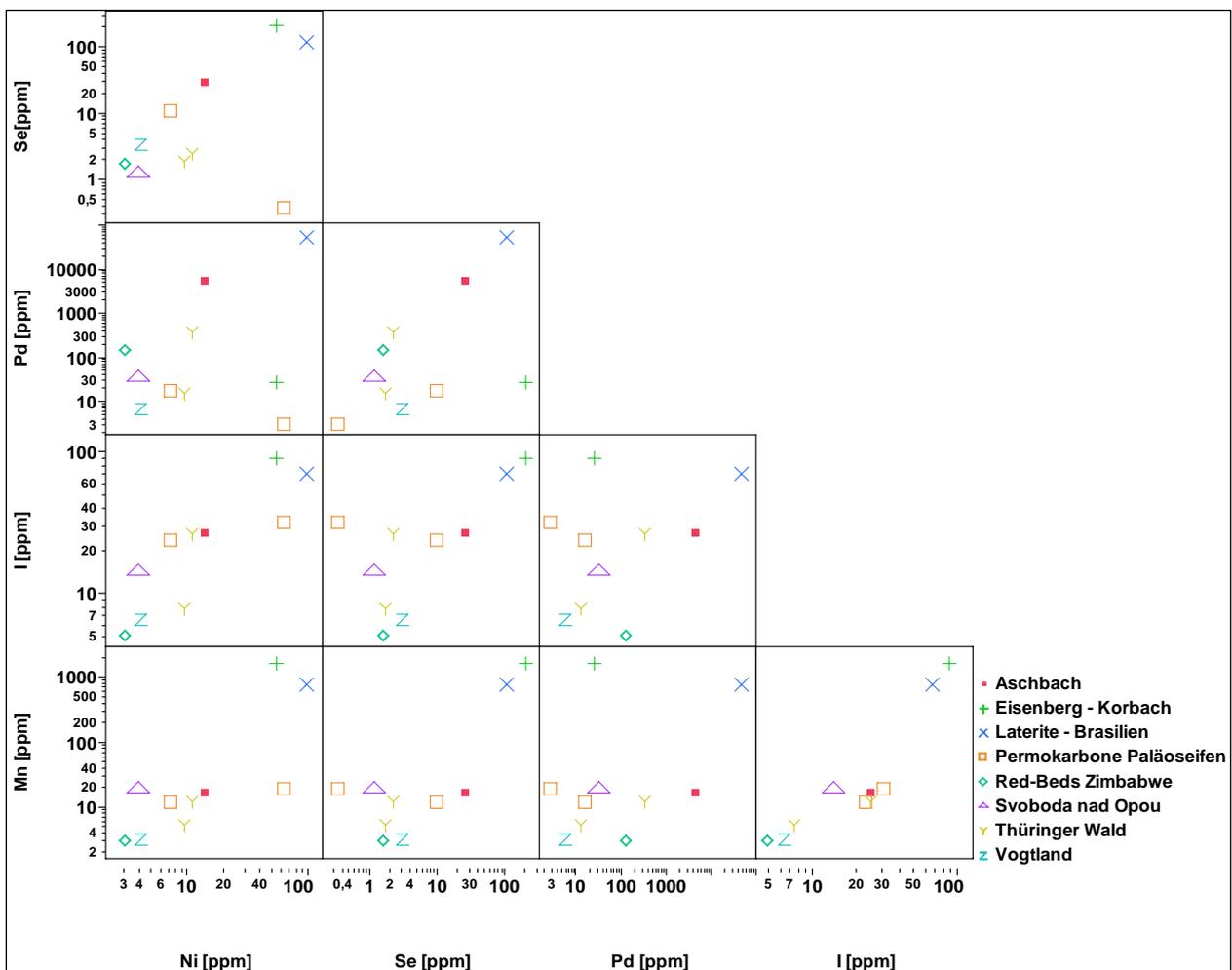


Abb. 76: Matrix-Streudiagramme ausgewählter Elementen der untersuchten Vorkommen. Werte gemittelt ($n > 10$)

Es stellt sich nun die Frage, ob die Paragenese Au-PGE-Se auf ganz bestimmte Lagerstättentypen beschränkt ist, oder ob diese Paragenese ein Produkt eines geochemischen Geneseprozesses ist, welcher in unterschiedlichen geologischen Positionen zu ähnlichen Vererzungsmustern führt. Diesbezüglich gibt die Arbeit von Sheperd (2005) einen guten Überblick über die Au-Pd-Se Vorkommen in Schottland,

England sowie West- und Mitteleuropa. und sieht dabei folgende Punkte als wesentliche Merkmale für diesen postulierten Vererzungstyp:

- Goldführende Karbonatgänge (\pm Pd, Pt) mit geringen Mengen Ag-Pb-Bi-Sb-As-Co-Cu Seleniden, Sulfiden und Arseniden
- Selenidreiche, schwefelarme Paragenese
- Hämatitisierung der Nebengesteine
- Zusammenhang der Vererzung mit permotriassischen Red-Bed-Sedimenten mit Einschaltungen von basischen Vulkaniten
- Vererzungen sowohl oberhalb als auch unterhalb der postvariszischen Diskordanz
- Strukturkontrollierte Mineralisationen
- Metalltransport aus den Red-Beds durch hochsalinare, niedrigtemperierte, oxidierende Fluide
- Metallausfällung an Redoxgrenzen (Schwarzschiefer, bituminöse Gesteine) und/oder Fluidmischung mit hochsalinaren, reduzierenden Fluiden
- Die Vererzungen liegen entweder innerhalb der oxidischen Red-Beds oder den reduzierenden Lithologien des Basements

Genesemodell: Die als „Au-PGE-Se“ zusammengefassten Vorkommen sind auf den ersten Blick an unterschiedliche geologische Einheiten gebunden bzw. sind auch von ihrer Vererzungsgeometrie unterschiedlich ausgeprägt Neben den schichtkonkordanten Vererzungen des Kupferschiefers handelt es sich überwiegend um gangförmige Vererzungen sowie um Seifen(?)goldvorkommen in Red-Bed-Sedimenten. Die Geochemie sowie zum Teil auch die Morphologie der untersuchten Proben zeigen zum Teil sehr ähnliche Parameter. Vielfach handelt es sich um sehr fragil aufgebaute Goldaggregate, welche innig mit Fe-Mn-Oxiden verwachsen sind (Abb. 77a, b, c).



Abb. 77a (links): Gold von Hope´s Nose (von www.mineralgallery.com)

Abb. 77b (rechts oben): REM-Aufnahme des Goldes aus Gongo Soco

Abb. 77c (rechts unten): Gold aus Korbach (Foto www.goldgallery.com)

Auf Grund der Arbeiten von Sheperd (2005) sowie Cabral und Lehmann (2002) ist für die Entstehung PGE-führender Goldvorkommen eine Mobilisation der Edelmetalle aus Red-Bed-Sedimenten durch niedrigthermale oxidierende, salinare, Na-reiche Fluide als Ausgangspunkt anzusehen. Sowohl $(MCl_4)^{2-}$ als auch $M(HS)^{3-}$ kommen unter oxidierenden Bedingungen ($pH < 4$) für den Metalltransport in Betracht. Die

Mischung mit salinaren, reduzierenden Fluiden aus dem Basement oder der Kontakt mit einer Redoxbarriere wirken als effizienter Fällungsmechanismus (Piestrzynski, 2002). Im Genesemodell (Abb.78) sind die aus diesen Voraussetzungen ableitbaren Vererzungstypen dargestellt. Das Modell basiert auf den Erkenntnissen von Sheperd (2005), welcher Au-PGE-(Se) Vorkommen in England untersuchte und die Ergebnisse auf das europäische Festland extrapolierte. Als mögliches Modell zur Bildung der meist gangförmigen Vererzungen des Arbeitsgebietes werden je nach lokalem Setting unterschiedliche Fluidbedingungen aus der Mischung der oben genannten Fluide sowie mit meteorischen, niedersalinaren Fluiden als überwiegender Fällungsmechanismus angenommen (Abb. 78). Die Ausbildung der für die Fluidmischung notwendigen Strukturen könnte dabei bereits auf die Zechsteintransgression zurückgehen (Tischendorff, 1993) und das überwiegende Vorkommen in gangförmigen Strukturen erklären. Im Bereich des Kupferschiefers wirkt dieser durch den hohen kerogenen Anteil zusätzlich als Redoxbarriere (Piestrzynski 2002). Je nach Fluidmischung und Chemismus des Transportfluids kommt es zu unterschiedlichen Mengen an transportierten Edelmetallen sowie zu unterschiedlichen Komplexverbindungen. Dies wirkt sich unmittelbar auf den PGE- sowie Selengehalt des Goldes aus (Cabral, 2002). Das Vorkommen von Jod und dessen sehr deutliche Korrelation mit Mangan wirft die Frage auf, ob nicht auch Jod-Komplexverbindungen für den Metalltransport verantwortlich zeichnen. Im Gegensatz zu Schwefelverbindungen und Cyaniden als Transportmittel für (Edel)metalle bleiben Halogene oftmals in den supergen angereicherten Bereichen erhalten (Nickel 2002) und bilden teils auch Wertminerale (z.B. Chlorargyrit). Gegenüber typischen Gesteinen ist Jod in den untersuchten Goldproben um drei Zehnerpotenzen angereichert (Ebihara 1997), gegenüber Böden um ein bis zwei Zehnerpotenzen (Gerzabek 1999). Weitere Forschungen in Bezug auf Metalltransportmechanismen sind in diesem Bereich notwendig. Für die Vorkommen der im Vergleich untersuchten, lateritischen Goldvorkommen Brasiliens konnte bisher kein zufriedenstellendes Genesemodell gefunden werden (Cabral 2002). Diskutiert wird eine supergene Entstehung sowie ein, dem oben beschriebenen Modell ähnlicher Ansatz mit dem Transport der Metalle mittels oxidierender, hochsalinärer Fluide – der Fällungsmechanismus ist allerdings unklar. Die morphologischen Eigenschaften (Abb. 77) sowie die oberflächennahe Anreicherung würden die Fällung in einem supergenen System erwarten lassen, jedoch wird der gleichzeitige Transport von Au und PGE diesbezüglich als fluidchemisch schwierig interpretiert (Varajão et al. 2000). Auffällig ist jedoch die generelle, genetisch unspezifische Assoziation von Au-PGE-(Se) an sulfidarme, hämatitreiche Vererzungssysteme, was in Cabral (2002) umfassend dargestellt wird.

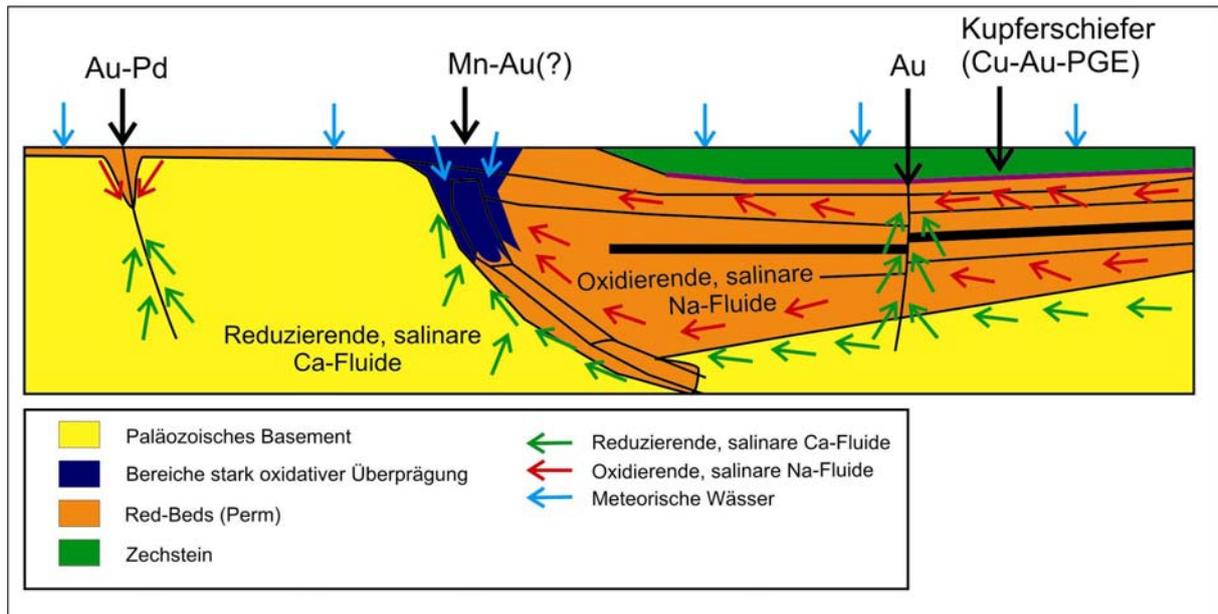


Abb. 78: Genesemodell für die Nahe der postvariszischen Diskordanz entstandenen Au-PGE Vererzungen nach Sheperd (2005). Die Paragenese Au-Pd ist an Mischungsbereiche hochsalinärer oxidierender mit hochsalinaren, reduzierenden Fluiden gebunden (Hope´s Nose, Svoboda nad Opou), die Vorkommen des Kupferschiefers an den Kontakt oxidischer Fluide mit lithologischen Redoxbarrieren. Vorkommen mit sulfidführenden Au-Vererzungen und geringen PGE-Gehalten werden auf die Mischung hochsalinärer, oxidierender Fluide mit niedrigrsalinaren, evtl. meteorischen Fluiden zurückgeführt (Sheperd 2005). In Bereichen mit starkem meteorischen Einfluss kommt es zur Bildung von Mn-Vererzungen mit geringer Goldführung, welche in England (Upton Pyne) auch bergmännisch genützt wurden (Sheperd 2005).

5.3.4.2 Vorkommen des Gold-Antimontyps

Wie auch schon im geologischen Einführungskapitel dargestellt, treten im Arbeitsgebiet eine Vielzahl von Goldvorkommen auf, welche eine generelle Assoziation mit Antimon zeigen (Dill 1998). Dabei ist in den allermeisten Vorkommen eine frühe Au-As-Phase von multiplen späteren Phasen (Cu, Fe, Pb, Zn, Sb) zu unterscheiden. In der Folge wurde nun versucht, Gemeinsamkeiten und Unterschiede an diesem Lagerstättentyp herauszuarbeiten. Dabei wurden folgende Regionen mit einbezogen: (1) Die Au-Sb-(Pd)-Vererzungen in Thüringen und Sachsen, (2) das Au-Sb-Vorkommen Krasná Hora in Böhmen, (3) die Au-As-Ag-Vorkommen der Tatriden, (4) die Vorkommen der Gemeriden, (5) die Vorkommen des Veporicums, (6) Au-As-Sb-Gänge südlich des Tauernfensters. Weiterführende Literatur dazu findet sich bei András (2003), Bakos (2002), Chovan (1997) sowie Radvaneca (2004).

Ziel war es nun, Spurenelemente zu finden, welche Gemeinsamkeiten sowie Unterschiede zwischen den einzelnen Regionen zeigen. Dabei wurde einerseits die lagerstättenspezifische, andererseits die durch das Neben- und Wirtsgestein gegebene Spurenelementsignatur beachtet. Problematisch ist dabei die extrem wechselnde Lithologie, vielfach sind die Einheiten mehrfach von orogenen Zyklen beeinflusst und Produkt multipler Remobilisationen, wie in der Einführung dargestellt wurde. Tab. 10 zeigt eine Übersicht der Vorkommen, welche in die statistische Auswertung einbezogen wurden. Die Analysewerte wurden einer Korrelationsanalyse unterzogen. Auffällig sind hier neben dem SEE-U-Th-Cluster (welcher überwiegend auf die Vorkommen des Gemicums zurückzuführen ist), die solitäre Stellung von Sb-Cu sowie jene von As-Pb.

Im nächsten Schritt wurden, basierend auf den Korrelationen, signifikante Elemente ausgewählt und mit diesen eine Diskriminanzanalyse durchgeführt. Dabei zeigt sich, dass sich einige geologische Einheiten

klar hervortun (Abb. 79). Zur weiteren Darstellung wurde eine Vielzahl von Element-Diagrammen angefertigt (Abb. 80 bis Abb. 83).

Tab. 10: Übersicht der in diesem Kapitel für die statistische Auswertung herangezogenen Vererzungen

Bezeichnung Vorkommen	Geologische Einheit	Nebengesteine	Spezielle Spurenelemente
Blanice	Moldanubikum	Gneise, Metasedimente	
Goldkronach	Saxothuringikum	Metavulkanite, Metasedimente	
Hnusta-Likier	Veporicum	Metakarbonate, Talk	
Jasenie - Kysla - Brusno	Tatricum	Granitoide, Metasedimente	
Kokava nad Rimavicou	Veporicum	Biotitgneise	Te, Bi
Krasná Hora	Moldanubikum	Gneise, Metasedimente	
Kriván	Tatricum	Granitoide, Metasedimente	
Magurka	Tatricum	Granitoide, Metasedimente	
Malinová	Tatricum	Granitoide, Metasedimente	
Nattermühle-Weida	Saxothuringikum	Granitoide, Metasedimente	
Nysna und Vysna Boca	Tatricum	Granitoide, Metasedimente	
Nossen-Pitzschebach	Saxothuringikum	Granitoide, Metasedimente	
Pezinok	Tatricum	Schwarzschiefer	
Podrečany	Veporicum	Metavulkanite, Metasedimente	
Poproc	Gemicum	Metavulkanite, Metasedimente	Sb, Ni, Co
Rimavska Bana	Gemicum	Metavulkanite, Metasedimente	
Roznava	Gemicum	Metavulkanite, Metasedimente	Ni-Co-As-Sb, U
Schlötenbach	Saxothuringikum	Granitoide, Metasedimente	
Schwarza	Saxothuringikum	orodviz. Metasedimente	
Uderina	Veporicum	Metavulkanite, Metasedimente	
Zlatno	Tatricum	Granitoide, Metasedimente	
Zlitaniky	Tatricum	Granitoide, Metasedimente	
Zwickenberg	Oberostalpin	Gneise, Metasedimente	

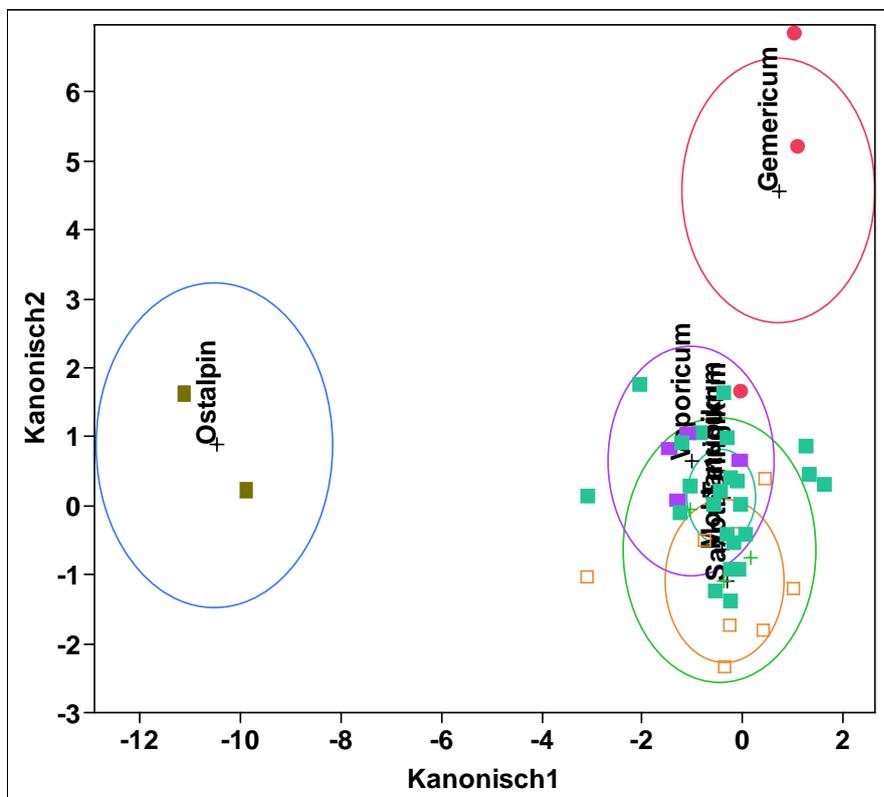


Abb. 79: Das kanonische Diagramm zeigt sehr ähnliche Spurenelementmuster im Saxothuringikum und Moldanubikum. Das Tatricum und das Veporicum liegen auch noch relativ nahe, das Gemicum sowie die Ostalpen zeigen deutlich andere Muster. Die Ursache dieser Beobachtung ist in den Elementplots der am stärksten diskriminierenden Elemente zu finden.

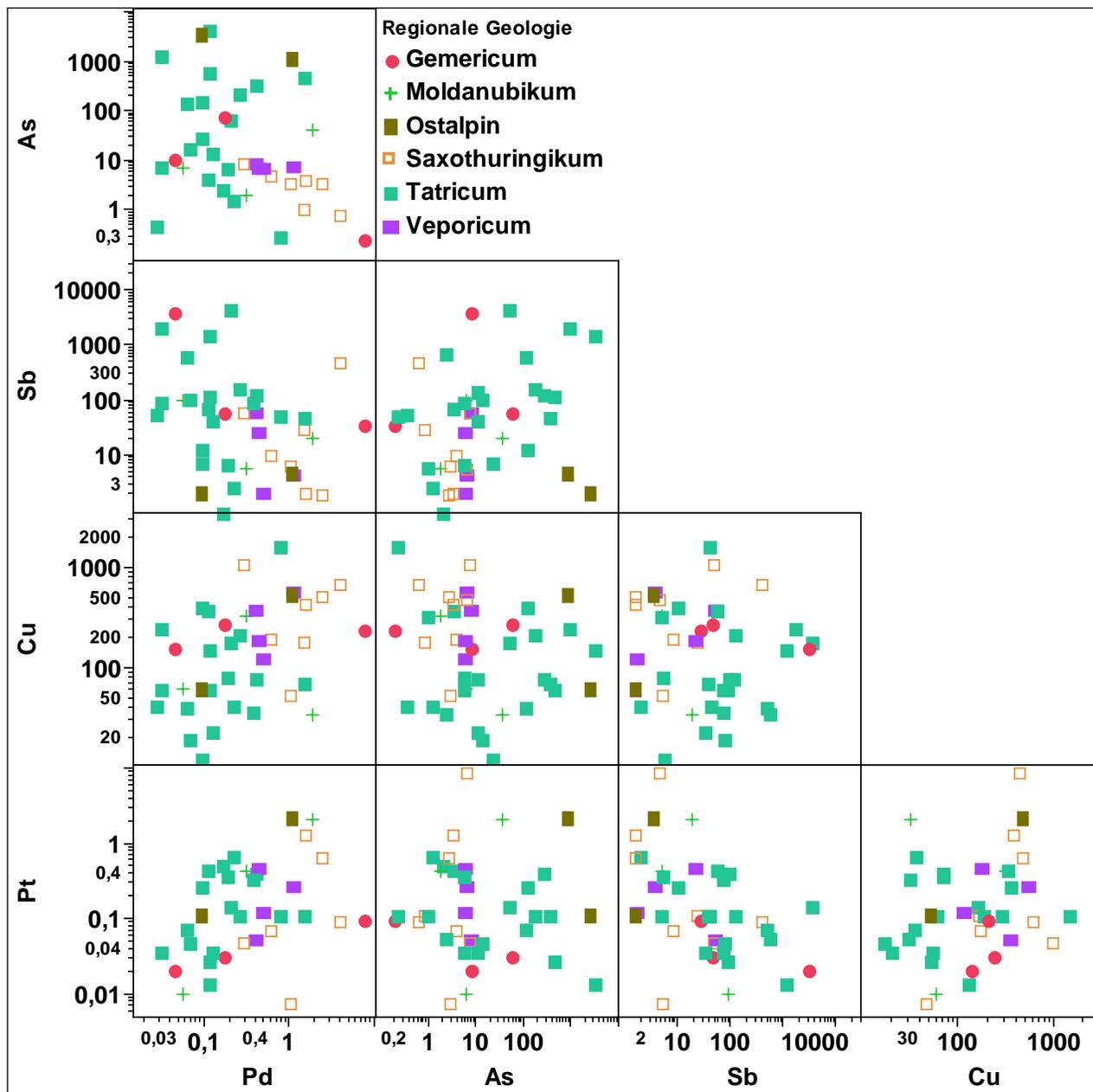


Abb. 80: Streudiagramm der wichtigsten Spurenelemente des Teilgebietes. Es zeigt sich, dass speziell die Elemente Pd, As und Sb signifikante Unterschiede zwischen den einzelnen geologischen Einheiten zeigen. Dabei ist in der Slowakei der Pd-Gehalt generell niedriger, dafür der Sb- und As-Gehalt höher. Die deutschen Vorkommen zeichnen sich durch niedrigere Ag- und Sb-Gehalte und überwiegend höhere Cu-Gehalte aus. Die Vorkommen der Alpen zeigen erhöhte Ag-, Pd- und Pt-Werte sowie niedrige Cu-Gehalte. Legende siehe Abb. 81

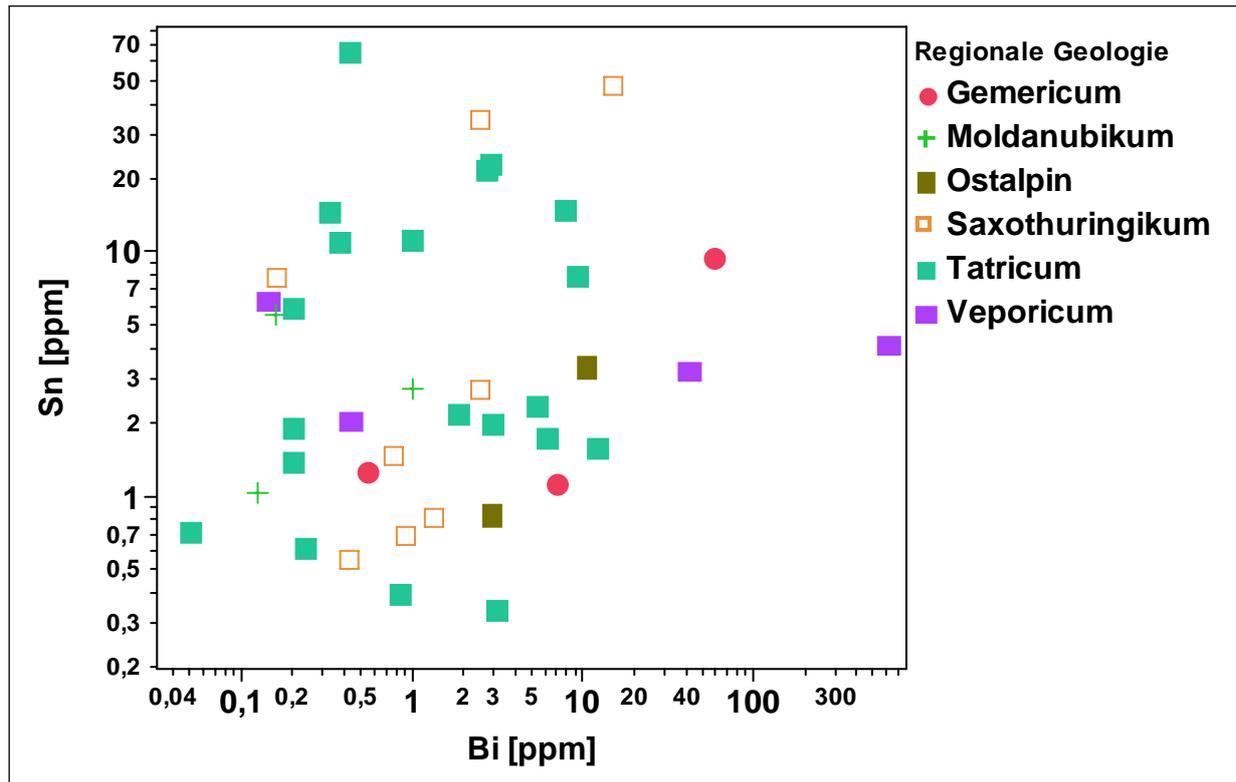


Abb. 81: Die Sn- und Bi-Gehalte zeigen keinen einheitlichen Trend in Bezug auf die Lagerstättenunterscheidung. Dill (1998) konnte in seiner Arbeit zeigen, dass der As, Bi- und Ag-Gehalt der Au-As-Sb-Vorkommen der Slowakei keinen einheitlichen Trend zeigt bzw. keinen direkten Bezug zu vulkanogen bedingten Anreicherungen dieser Elemente hat.

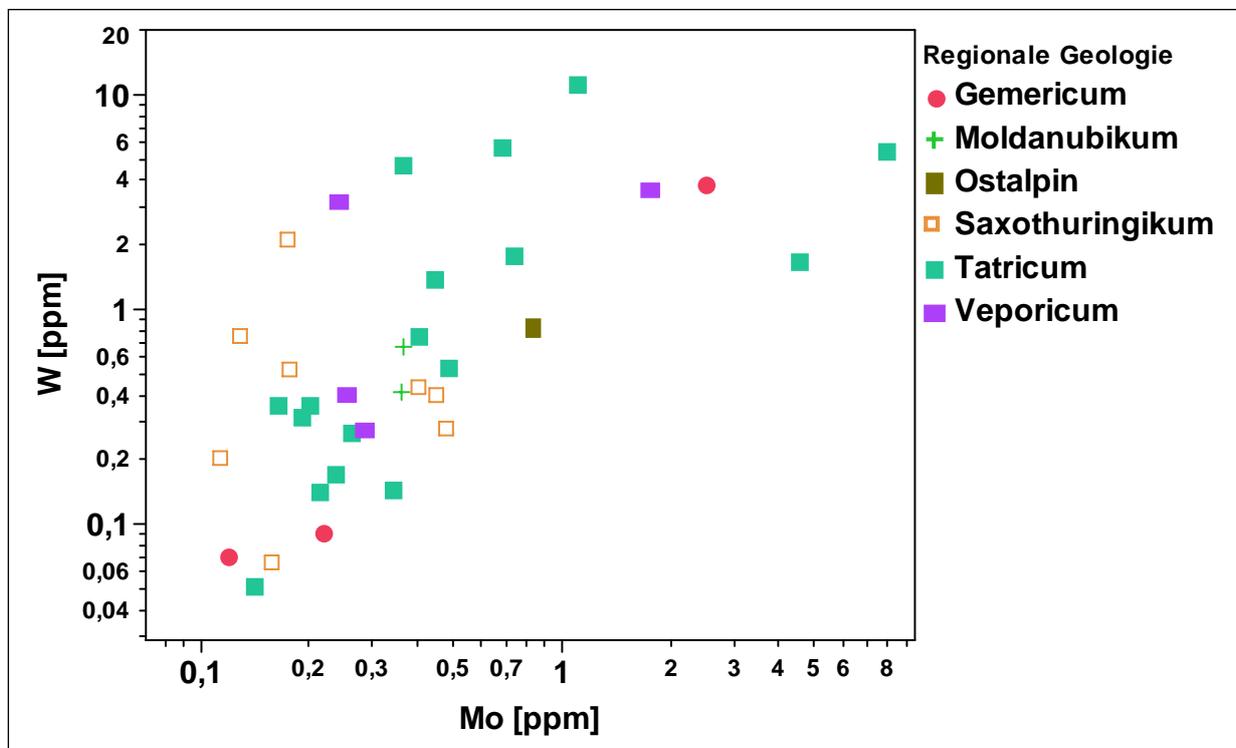


Abb. 82: Die Vorkommen des Tatricums, welche in wechselnden Gehalten W- und Mo-Mineralen führen (Bakos 2002), sind anhand dieser Elemente nur undeutlich von den anderen Vorkommen zu unterscheiden. Hier sei auch auf die Beobachtungen im Kapitel „Tschechien“ verwiesen, wo ähnliche Beobachtungen gemacht werden konnten.

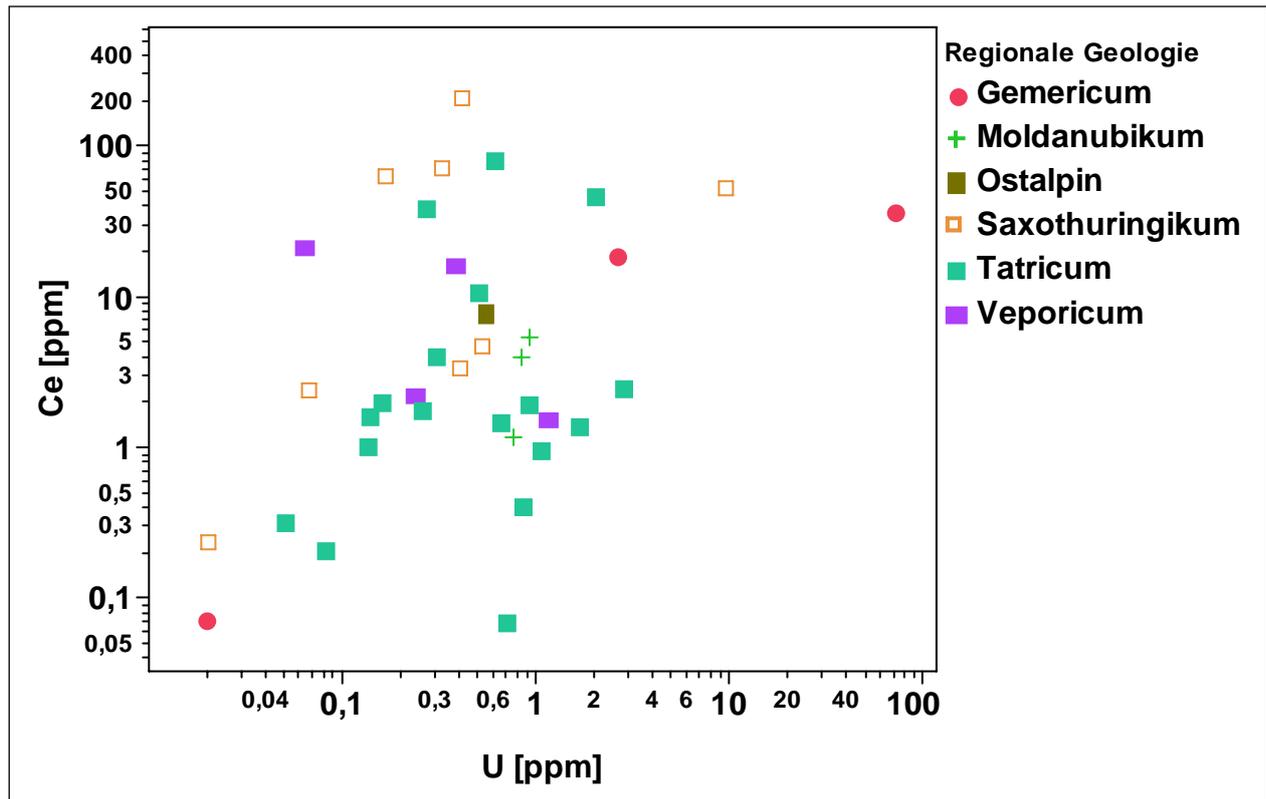


Abb. 83: Die Vorkommen der Gemiciden zeigen neben den Au-Sb-Gängen ebenfalls U-SEE-Au-Co-Bi-Vererzungen (Rojkovic 1997). Das Vorkommen Roznava (am rechten Rand) sticht hier besonders heraus, ebenso ist Co in den Analysen erhöht.

Diskussion: Die Vorkommen des Au-As-Sb-Typs sind im Untersuchungsgebiet auf sehr unterschiedliche Lithotypen verbreitet. Die Streuung der Spurenelemente zwischen den einzelnen geologischen Einheiten ist nicht zuletzt aus diesem Grunde sehr hoch. Wie schon im Einführungskapitel dargestellt, lässt sich das Modell von Dill (1998) teilweise auf die untersuchten Vorkommen übertragen. Dabei zeigen sich, wie im letzten Kapitel schon beschrieben, in den variszischen Gebieten Deutschlands ein deutlich erhöhter Gehalt von Palladium sowie tendenziell geringere Antimongehalte. Hingegen zeigen sich in den slowakischen Vorkommen tendenziell höhere As, Ag, Cu und Sb-Gehalte. Weiters spiegeln sich in manchen Vorkommen die lokalen Bedingungen der Lagerstättengenese wider. Dies ist beispielsweise im Gebiet von Roznava der Fall, wo neben der Au-Ag-Sb-Vererzungen auch U-Co-SEE-Au-Gänge auftreten. Beide Vererzungen finden sich anhand der genannten Elemente auch in den untersuchten Proben wieder und erlauben so eine klare Zuordnung des untersuchten Seifengoldes der Region. Die Elementen W und Mo zeigen hingegen nur eine undeutliche Anreicherung in den Vorkommen des Tatricums, welche in den Erzen teils erhebliche Mengen dieser Elemente beinhalten (Bakos 2002). An dieser Stelle sei auf ähnliche Beobachtungen in Folgekapitel verwiesen.

Die Beobachtungen zeigen, dass sich die geologischen Gegebenheiten in den Spurenelementsignaturen der untersuchten Goldproben wieder finden, jedoch teils erhebliche Überschneidungen durch die Vielzahl an Neben- und Wirtsgesteinen sowie mehrfache Remobilisation der Erzminerale auftreten.

5.3.4.3 Neogene und kretazische Vorkommen der Karpaten (Porphyries, Epithermalsysteme)

In diesem Gebiet konnten nur eine nicht flächendeckende, lückenhafte Probenahme und -akquisition durchgeführt werden. Da die Proben außerdem größtenteils aus Museen bzw. schlecht dokumentierter Flussbeprobungen stammen, kann die Auswertung nicht in jener Qualität wie in den anderen Gebieten

geschehen, durchgeführt werden. Wie in der geologischen Einführung beschrieben, handelt es sich um verschiedenste Arten von an flache Intrusiva eines passiven Kontinentalrand gebundene Vorkommen (Epithermalsysteme, Porphyries, Skarne). Daneben sei erwähnt, dass die junge Hydrothermalaktivität zur Remobilisation älterer (VMS) Vorkommen geführt hat (Berbeleac 2003). Trotz der gerade für die vorliegende Arbeit besonderen Wichtigkeit des Gebietes, kann die Bearbeitung im Moment nur mit Vorbehalt durchgeführt werden.

Die Vorkommen Rumäniens sind durch das häufige Auftreten von Tellur, teilweise in Form von Goldtelluriden gekennzeichnet, die nähere Geologie wurde bereits in der Einleitung besprochen. Für die vorliegende Art besonders interessant ist die Tatsache, dass die untersuchten rumänischen Vererzungen überwiegend neogenen Alters sind und keine Remobilisationen, metamorphe Überprägung etc. erfahren haben. Weiters treten auf engem Raum Vererzungen in denselben Nebengesteinen bei anderer Paragenese (Au-Ag-Pb-Zn-Cu gg. Au-Ag-Te) auf, überwiegend handelt es sich um ehemals sehr aktive Fluidsysteme mit starker Alteration (ŞERBAN and EUGEN 2004). Daher ist ein Einfluss der Nebengesteine auf die Spurenelementsignatur entsprechend geringer zu bewerten als in metamorphogenen Vererzungsbereichen mit starker Mobilisation aus den Nebengesteinen (wie etwa in Teilen des Variszikums). Diese Vorkommen bieten somit ideale Möglichkeiten des Studiums fluiddominierter Spurenelementsignaturen und es zeigen sich teils sehr gute Cluster (Abb. 84 und Abb. 85).

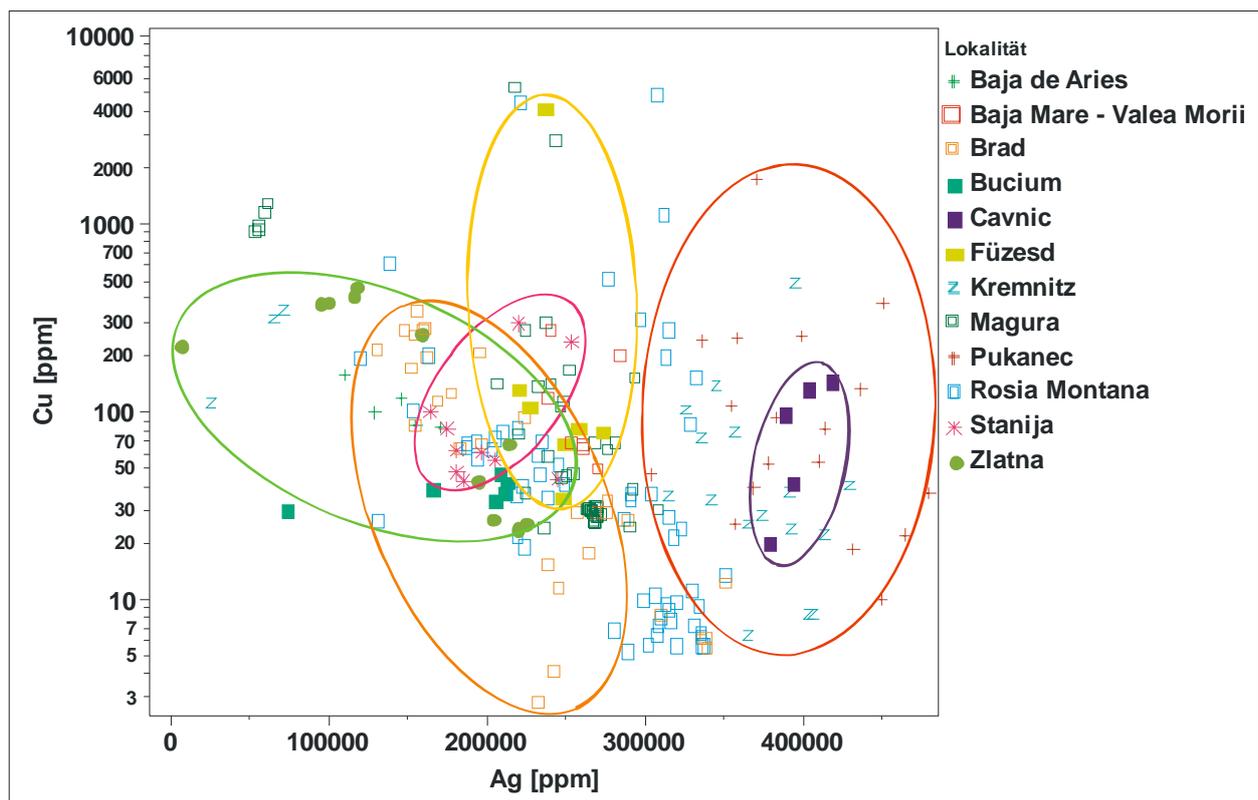


Abb. 84: Deutliche Clusterbildung der Analysewerte der jeweiligen Vorkommen. Ausreisser beim Kupfergehalt sind auf Einschlüsse zurückzuführen. Einige Vorkommen wurden zur Darstellung der Streuung mit Hüllellipsen versehen.

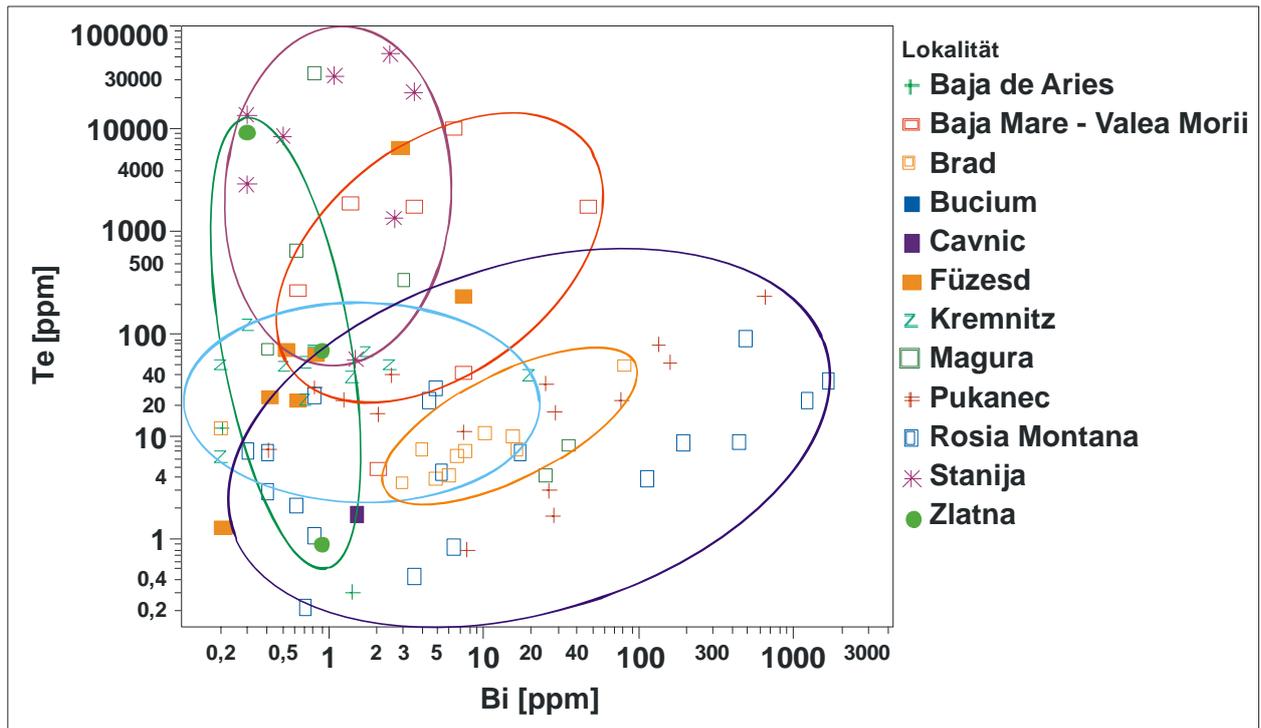


Abb. 85: Auch die Bi- und Te-Gehalte zeigen bei einigen Vorkommen gute Cluster. Gut zu erkennen ist bei einigen Vorkommen (z.B. Rosia Montana), dass Bi und Te deutlich korrelieren, andere Vorkommen sind hingegen praktisch frei von Bi (z.B. Zlatna, grüne Hüllkurve im linken Teil der Abbildung).

5.3.4.4 „Variszische“ Vorkommen Tschechiens und Bayerns

Innerhalb des Varizikums Tschechiens sowie auch Teilen Bayerns treten, wie schon eingangs erläutert, genetisch unterschiedliche Vererzungen auf, welche jedoch einige charakteristische Elemente beinhalten. Neben As und Sb sind es vor allem auch Bi, Te sowie Mo und W, welche für die auftretenden Vererzungen typisch sind. In der Folge wird nun gezeigt, welche Elemente sich auch als Spurenelemente im Gold wieder finden und damit charakteristisch für das Gold der jeweiligen Lagerstätte(nprovinz) sind.

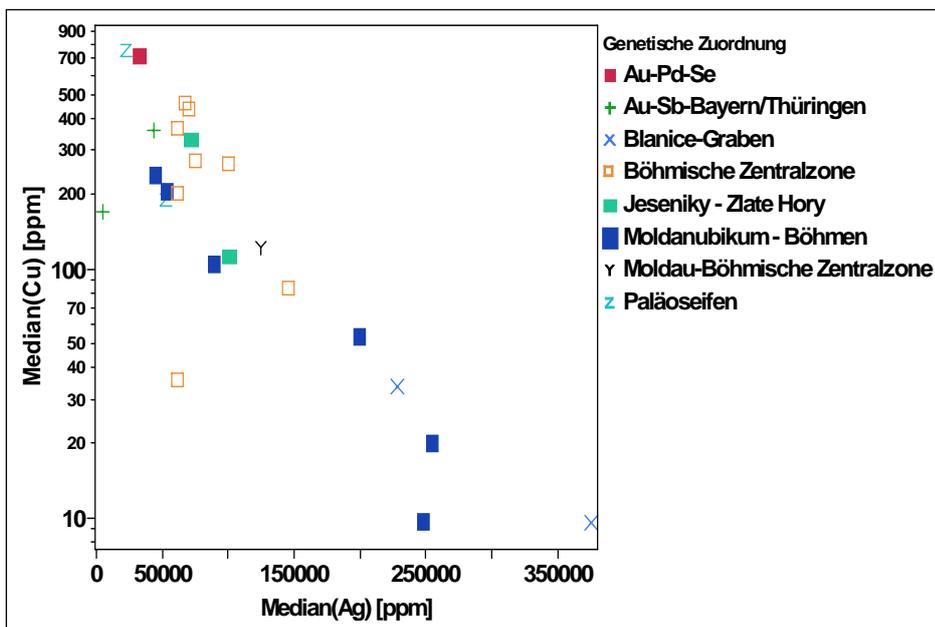


Abb. 86: Die Vorkommen innerhalb der Böhmisches Zentralzone sind überwiegend silberarm, tendenziell mehr Silber enthalten die Vorkommen des Blanicegrabens (Zablatí, Roudny) sowie teilweise die Vorkommen des Moldanubikums (Böhmerwald). Diese sind vergleichsweise arm an Kupfer. (Mediane, n>10)

Generell sind die Vererzungen in diesem Teil des Variszikums tendenziell silberärmer, insbesondere innerhalb der Böhmisches Zentralzone mit dem Jilové-Gürtel, wie in der Einleitung ausführlich erläutert wurde (Abb. 86). Innerhalb tiefgreifender Grabenstrukturen (Blanice) und innerhalb der Gang- und Stockwerksvererzungen des Böhmerwaldes treten jedoch auch höhere Ag-Gehalte bis etwa 30 % auf. Dies deckt sich auch sehr gut mit den Daten der Literatur (Morávek 1996). Die für den Jilové-Gürtel charakteristischen Bi- und Tellurgehalte zeigen sich auch in den untersuchten Proben (Abb. 87). Ebenso in den moldanubischen Vorkommen sind diese Elemente häufig, auch dies deckt sich mit der angeführten Literatur. Die untersuchten Paläoseifenvorkommen zeigen einen uneinheitlichen Trend, durch die permokarbone Ablagerung der Seifen ist auch eine Spekulation in Bezug auf die Herkunft schwer möglich. Das Element Arsen ist wiederum im Jilové-Gürtel relativ häufig (Abb. 88), die Vorkommen im Böhmerwald und im Blanicegraben sind arm an Arsen. Die Platingruppenelemente zeigen einen Pd-Trend sowie einen Pt-Trend (Abb. 89). Ersterer wurde bereits bei den Pd-Se-Vorkommen besprochen, die Pt-reichen Vorkommen sind entweder Paläoseifen oder Vorkommen des Jilové-Gürtels. Auf Grund der vielfältigen Nebengesteine ist schwer zu deuten, worauf diese Trends zurückzuführen sind. Pt zeigt mit Ir eine hohe Korrelation (Diagramm im Anhang).

Diskussion: Die Vorkommen des Variszikums Tschechiens und Bayerns spiegeln die Geologie und den Mineralbestand großteils wider. Die teils hohen Gehalte von Wolfram innerhalb der Vererzungen werden kaum abgebildet (Abb. 90), dies könnte aber am überwiegenden Auftreten von Scheelit als Wolframträger und an den geochemischen Eigenschaften des Wolframs liegen. Beim Vergleich mit Artefakten muss jedoch das häufige Auftreten von Scheelit in Seifen und damit – ähnlich wie später noch beim Zinnstein beschrieben – eine mögliche Kontamination des geschmolzenen Goldes mit Wolfram mit ins Kalkül genommen werden. Die Moldau entwässert große Teile des Böhmerwaldes, den Blanicegraben sowie die Böhmisches Zentralzone. Dementsprechend ist auch das darin auftretende Gold vielfältig. Die charakteristischen Elemente spiegeln sich auch in der Moldau sehr gut wider.

Andere als die dargestellten Spurenelemente zeigen kaum ein für die Lagerstättentypen charakteristisches Bild. Der Grund dafür ist überwiegend in der komplexen Geschichte der Vorkommen und der Vielzahl an teilweise prepaläozoischen Gesteinen zu suchen.

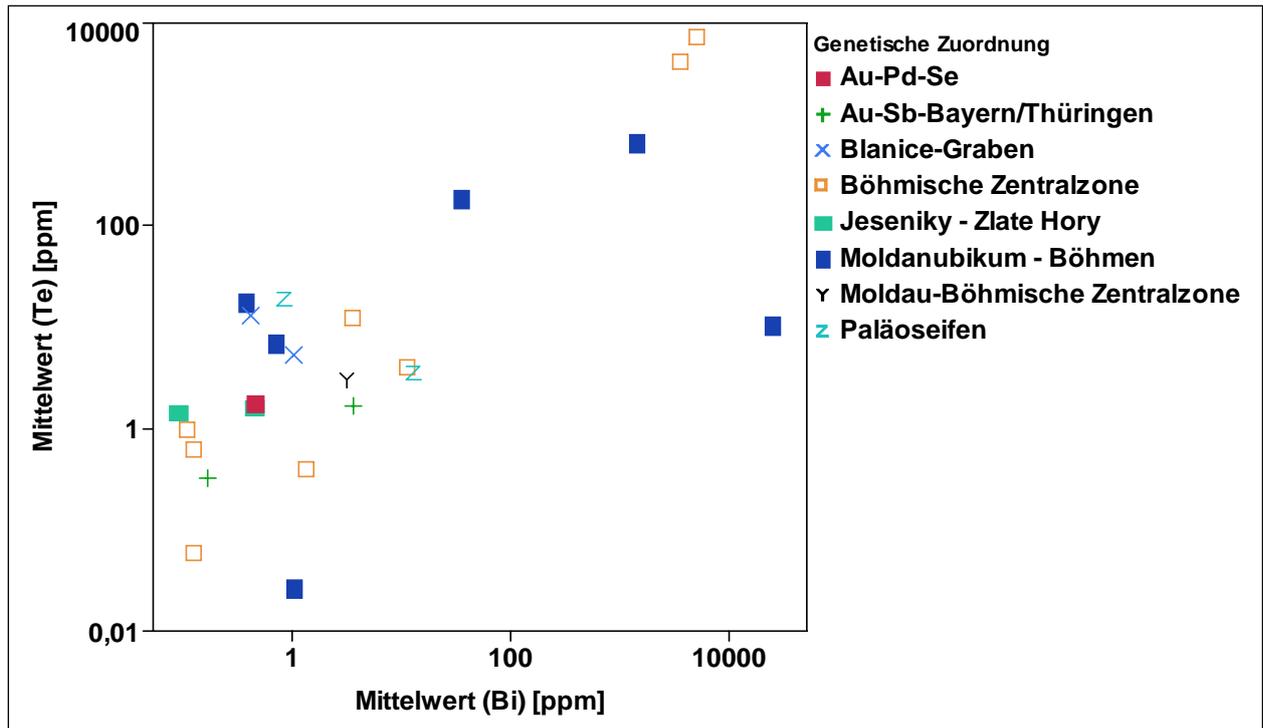


Abb. 87: Bi und Te sind charakteristisch für die Vorkommen der Böhmisches Zentralzone und Teilen des Moldanubikums. Dies spiegelt sich auch in den Proben aus der Moldau wider. Die Goldquellen der Paläoseifen sind unbekannt, jedoch zeigen auch jene teils erhöhte Gehalte an Bi und Te. Entgegen den Vererzungen der Böhmisches Zentralzone treten in den Vorkommen des Moldanubikums und Bayerns auch Bi-Phasen (Maldonit) auf, andererseits auch Gangmineralisationen mit Te und wenig Bi. (Mittelwerte, n>15)

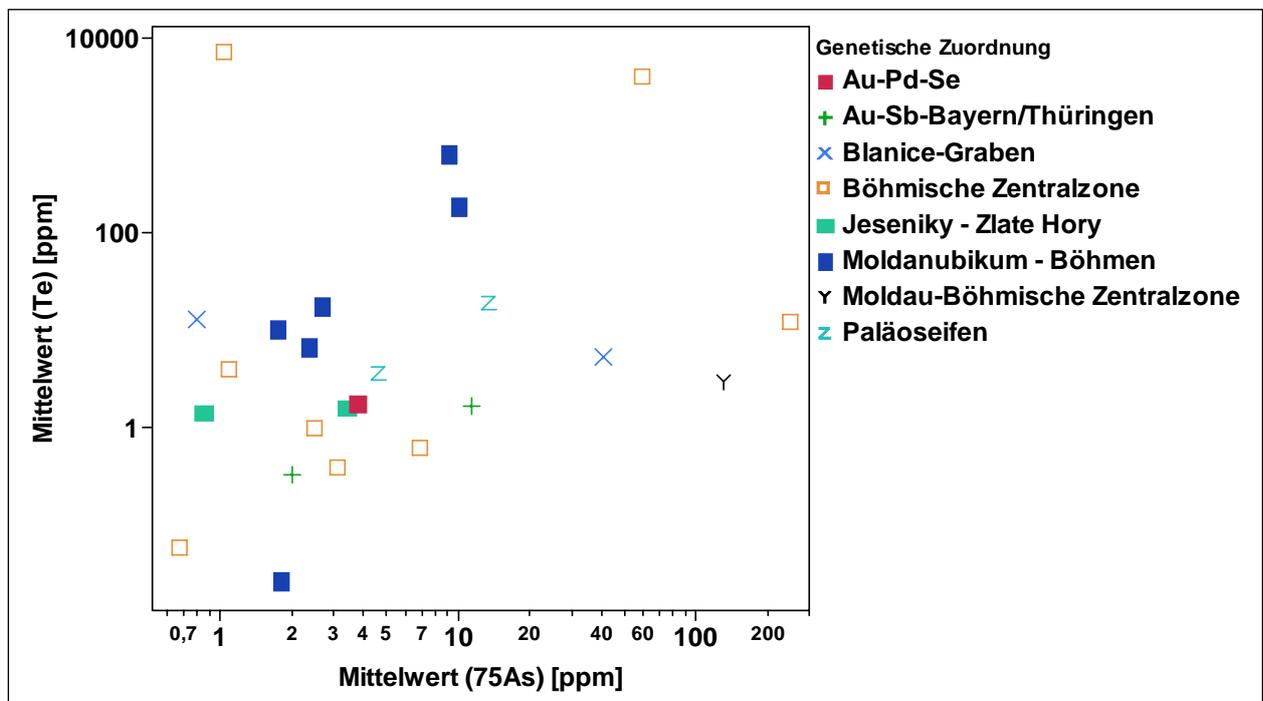


Abb. 88: As ist in den Vorkommen Südböhmens (Winterberg, Zlatá, Otava) gegenüber Te stark zurücktretend, die genannten Vorkommen im Liefergebiet der Otava zeigen recht einheitliche Te-Gehalte. Innerhalb des Jilové-Gürtels treten teils hohe Te- und As-Gehalte auf. (Mittelwerte, n>10)

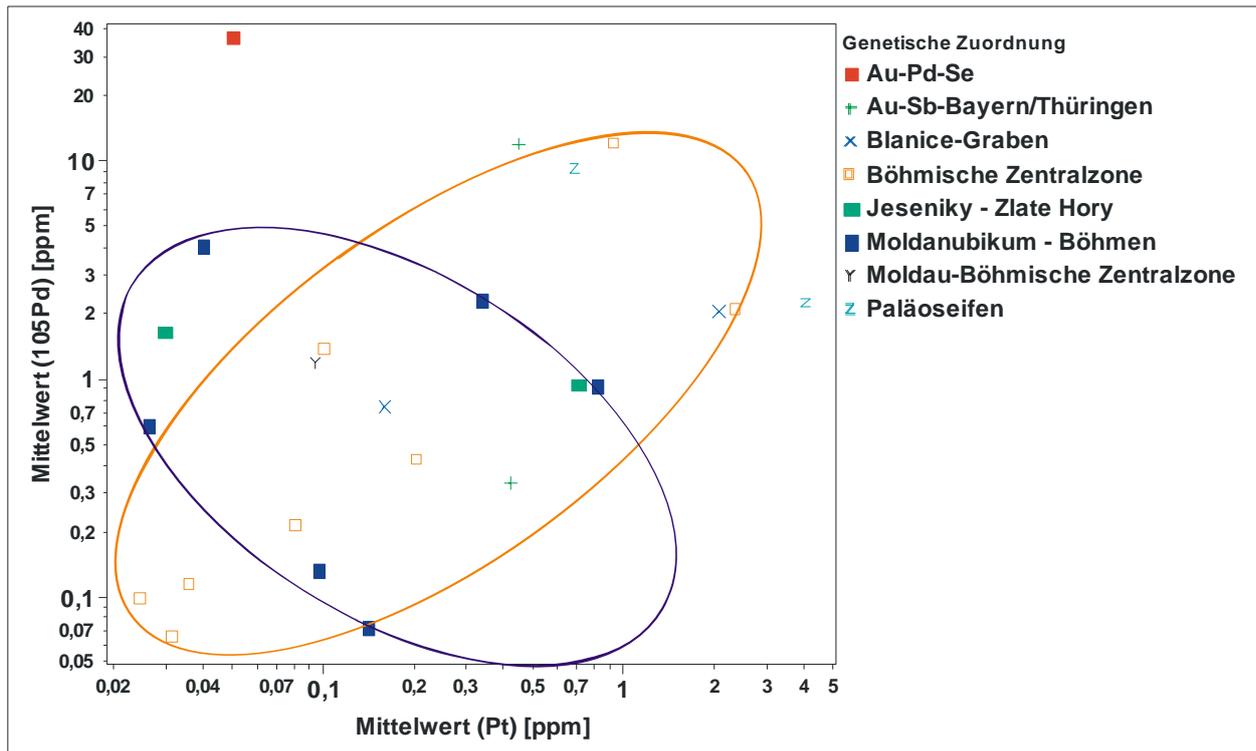


Abb. 89: Auf die Vorkommen mit hohen Pd-Gehalten und deren Ursache wurde bereits eingegangen, diese Vorkommen spiegeln sich auch in dieser Abb. wider. Dagegen sind im Gebiet Zlate-Hory sowie in den Paläoseifen teilweise Pt-dominierte Spurenelementmuster zu vermerken. (Mittelwerte, n>10)

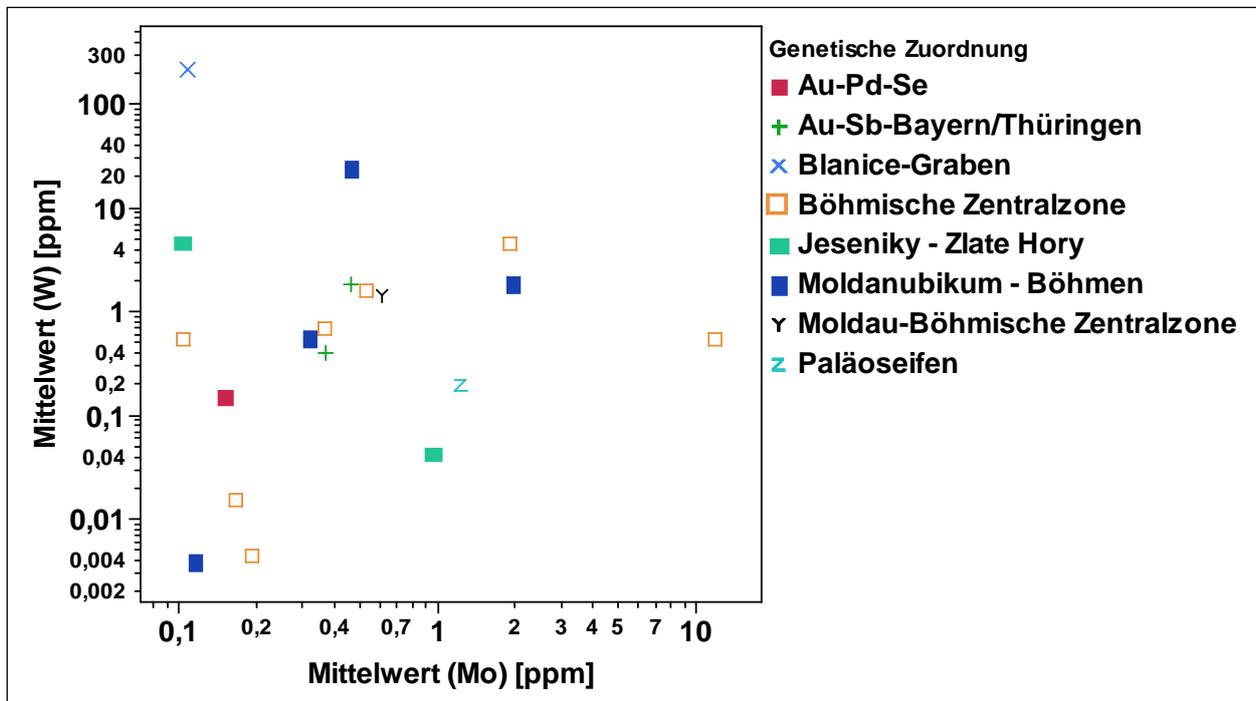


Abb. 90: W und Mo sind charakteristische Elemente für weite Teile der Vererzungen in Böhmen und Bayern. Dies spiegelt sich aber nur sehr undeutlich in den untersuchten Vorkommen wider. Andererseits findet sich Wolfram in Vorkommen, wo dies nicht beschrieben wurde (Roudny). Generell sind die Gehalte niedrig (meist unter 1 ppm). (Mittelwerte, n>10)

5.3.4.5 Vorkommen der Ostalpen (Tauernfenster, Ostalpin)

Dieses Kapitel deckt praktisch die gesamten Goldvorkommen des Ostalpenraums ab, lediglich die Vorkommen südlich des Alpenhauptkamms in Südtirol sowie generell das Südalpin wurden nicht bearbeitet.

Hauptsächlich wurden Proben aus Primärvorkommen oder aus Seifen proximal zum Primärvorkommen untersucht. Daneben wurden Proben aus den größeren Vorflutern, namentlich der Salzach, der Drau, der Möll, der Mur, der Mürz sowie der Lavant untersucht. Neben dem Vergleich der bekannten mit den gemessenen Begleitelementen der jeweiligen Vorkommen, wurde speziell auch die Rekonstruktion der Quelle des Goldes der größeren Flüsse getestet.

Wie in der geologischen Einführung bereits aufgezeigt, sind innerhalb der Ostalpen neben den klassischen Tauerngoldgängen des Penninikums auch Goldvererzungen im Ostalpin zu beobachten. Diese sind in teils remobilisierte, präalpidische Massivsulfidvorkommen mit geringen Goldgehalten sowie jungalpidische, während der Escape-Tektonik entstandene Vererzungen zu unterscheiden (Weber 1997). Der Silbergehalt der ostalpinen Vorkommen streut innerhalb der Primärvorkommen über einen weiten Bereich (Abb. 91), die Tauerngoldgänge zeigen die größte Häufung zwischen 10 und 15%, die Vorkommen des Ostalpins teils noch höher. Daneben zeigen die Tauerngoldvererzungen einen recht einheitlichen Kupfergehalt zwischen 50 und 1000 ppm, mit zunehmendem Ag-Gehalt abnehmend. Die Proben aus dem Paläozoikum Unterkärntens weisen generell niedrigere Ag-Gehalte auf.

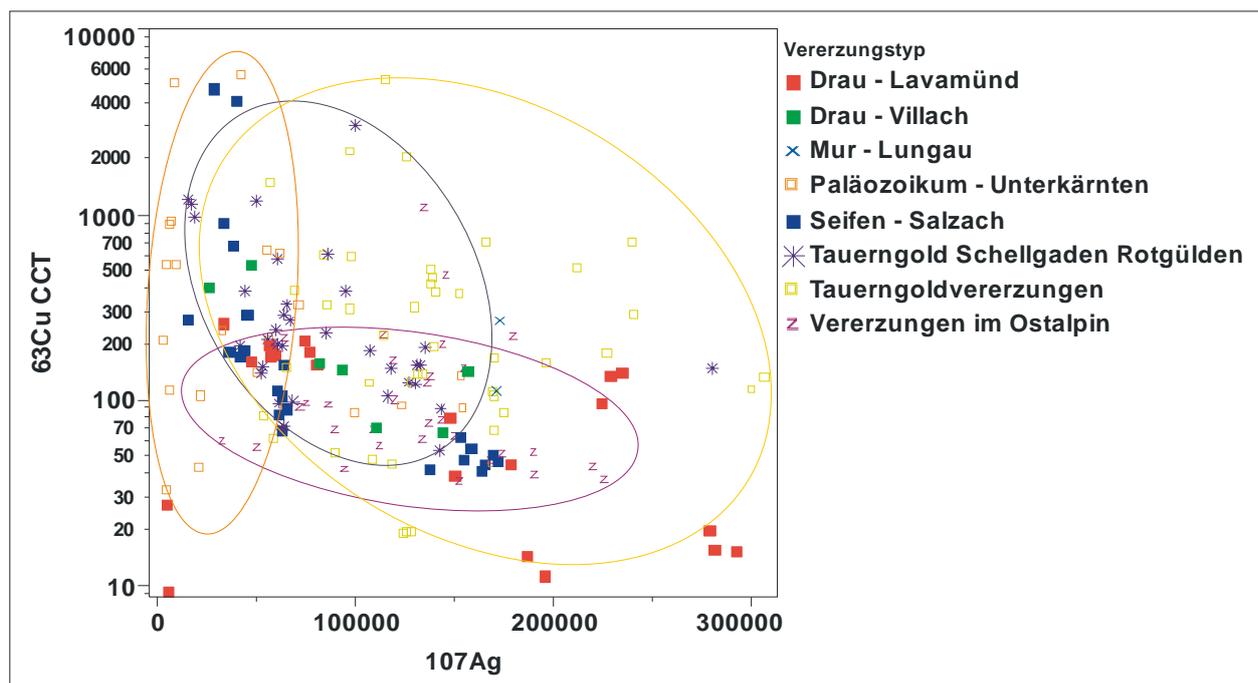


Abb. 91: Die Ag- und Cu-Gehalte schwanken stark und zeigen die typische Abnahme mit zunehmendem Silbergehalt. Die Vorkommen des Paläozoikums Unterkärntens sind generell kupferarm, das Tauerngold streut zwischen 5 und 25%. Die Drau bei Lavamünd zeigt ein vergleichbares Spektrum. Die Seifen der Salzach zeigen zwei Populationen, eine Cu-reiche sowie eine Ag-reiche.

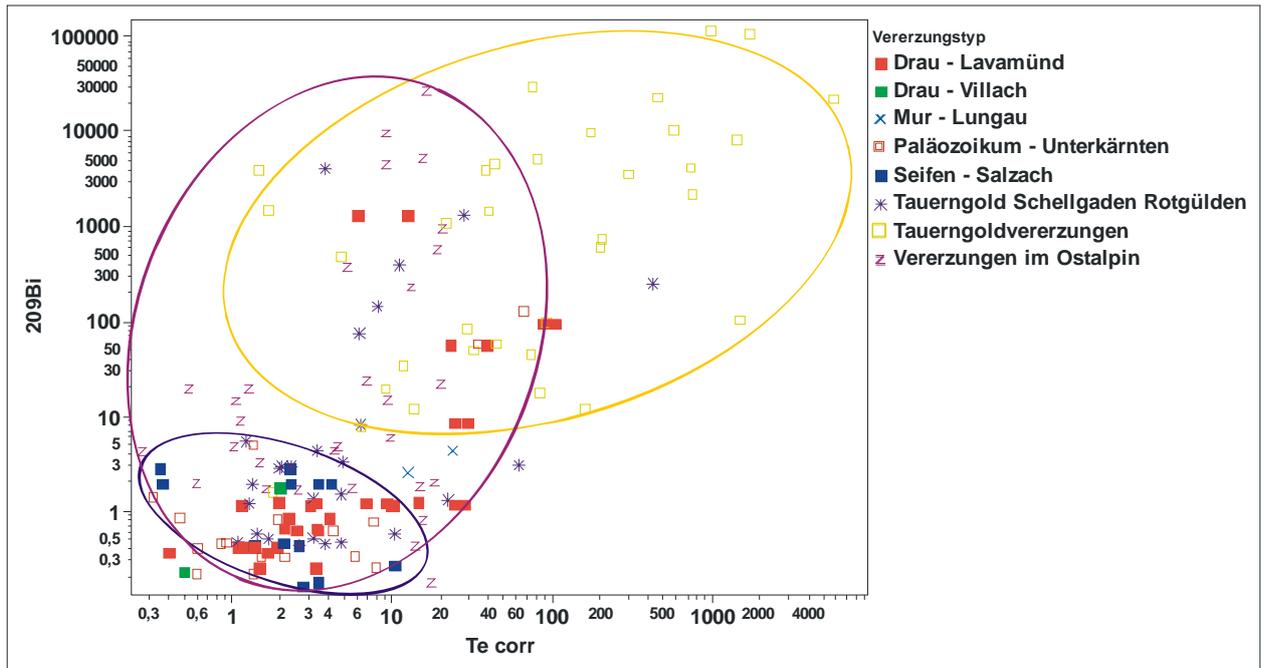


Abb. 92: Te und Bi sind die klassischen Elemente der Tauerngoldvererzungen. Auch im Gold im Einzugsgebiet der Lavant (Kliening, Bischofcek) tritt Wismut auf. Proben von der Mündung der Drau in die Lavant bei Lavamünd zeigen sehr gut, dass beide Goldarten in der Drau vertreten sind (Rote Punkte). Das Gold der Hohen Tauern hat dabei einen Transportweg von etwa 200 km zurückgelegt. Auch das Gold Unterkärntens ist in der Drau wieder zu finden (Population mit geringen Bi- und Te-Gehalten). Die Seifen der Salzach zeigen keine erhöhten Gehalte an Bi und Te.

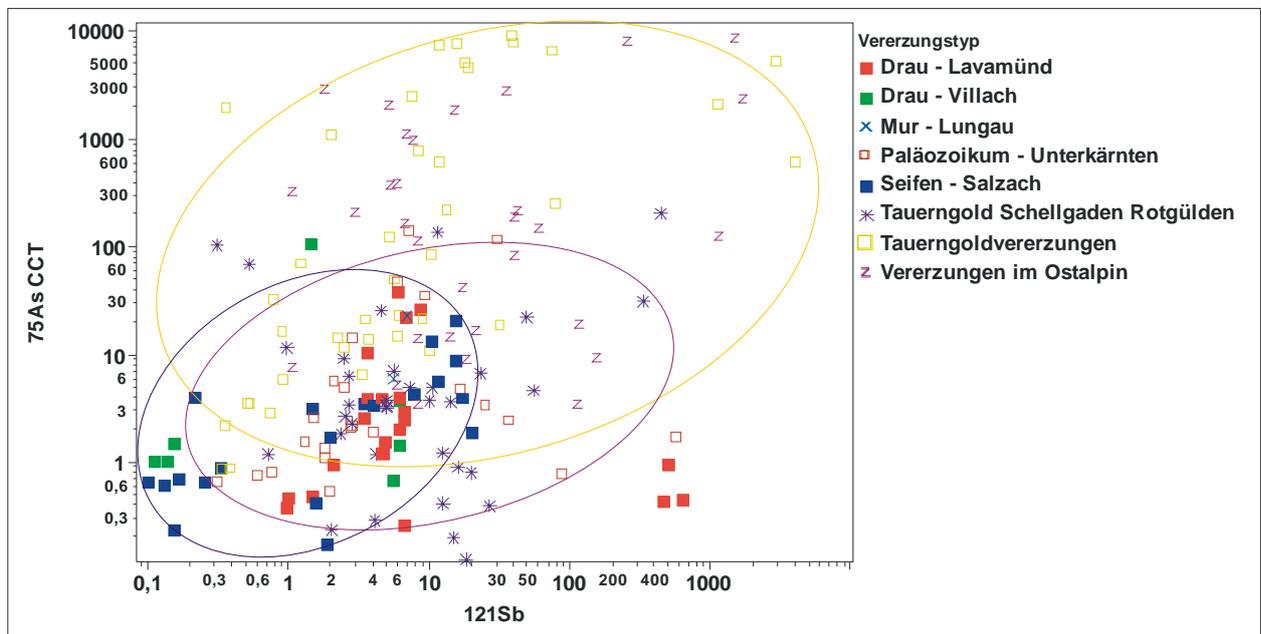


Abb. 93: As und Sb sind speziell in den klassischen Tauerngoldgängen (obere Ellipse) sowie in den Gängen außerhalb des Tauernfensters (Kliening) vertreten. Die Vererzungen vom Typus Schellgaden zeigen geringe As- und Sb-Gehalte, jene aus Unterkärnten geringe As-Gehalte (untere Ellipse). Die Seifen der Salzach zeigen generell geringe Gehalte der genannten Elemente und erlauben keine klare Zuordnung zum Tauerngold (blaue Ellipse unten links).

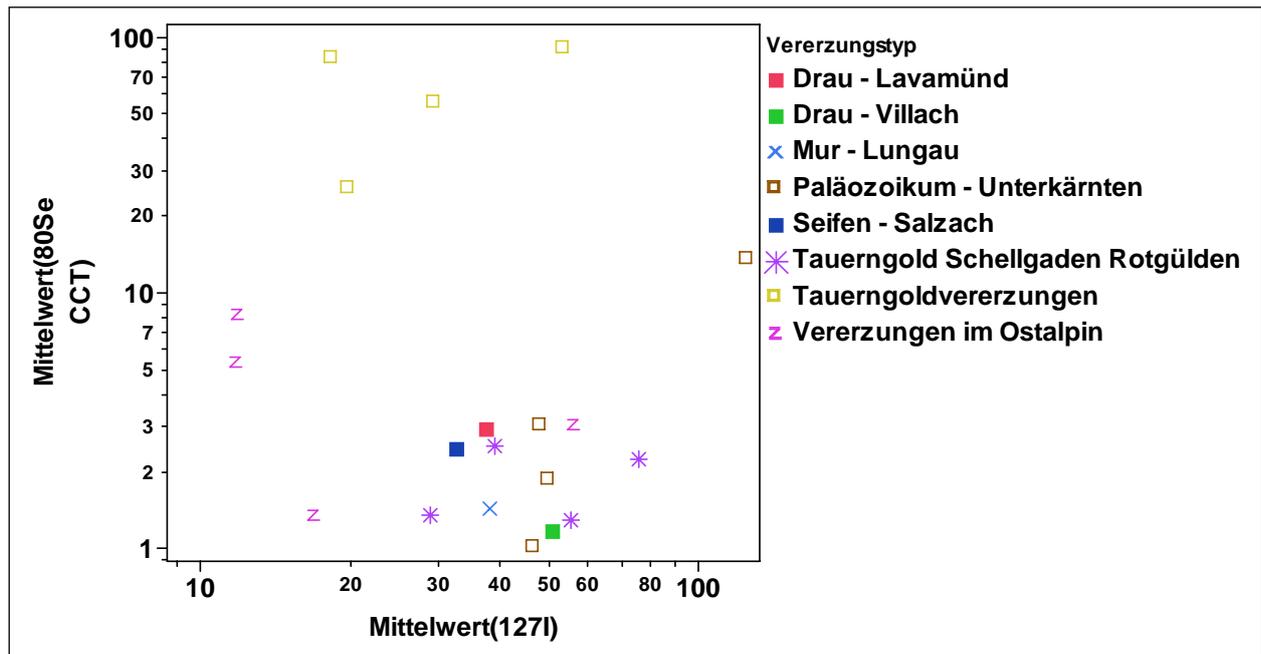


Abb. 94: Die Elemente Selen und Jod bieten eine klare Differenzierungsmöglichkeit der untersuchten Vorkommen im Teilgebiet, sowohl in den Primärvorkommen als auch in den Seifen bei Lavamünd. Die vulkanosedimentären, paläozoischen Vorkommen von Unterkärnten zeigen so wie die Vorkommen des Typs Schellgaden erhöhte Gehalte an Jod, Selen ist Teil der Paragenese in den klassischen Tauerngoldgängen. (Mittelwerte, n>10)

Diskussion: Die Spurenelementsignatur der Vererzungen im untersuchten Teilgebiet findet sich auch in den untersuchten Goldproben wieder. Bemerkenswert sind dabei die Proben aus der Drau bei Lavamünd, welche mehrere Teilgebiete widerspiegeln, und dies trotz einer teils beachtlichen Transportweite. Die Goldkörner der Salzach, welche die Tauerngoldvererzungen im Norden entwässert, zeigen keine eindeutige Signatur des Tauerngoldes. Es liegt die Vermutung nahe, dass das Gold der Salzach vielfach eher aus den VMS-Vorkommen der Umrandung des Tauernfensters entstammt (Paar et al. 2006) und daher auch die typische Bi-Te-Assoziation nicht wieder zu finden ist. Da aber der Unterlauf der Rauriser Ache sehr wohl Gold führt, muss zumindest ein Teil des Goldes in der Salzach auch auf die Vorkommen der Tauerngoldgänge zurückzuführen sein. Die Mur bei Stadl a.d. Mur zeigt ähnliches Gold wie in den Liefergebieten des Typs Schellgaden / Rotgülden.

5.3.4.6 Weitere untersuchte, bisher nicht abgehandelte Vorkommen

Neben den, in der Folge exemplarisch beschriebenen großen Flüssen, wurden weitere Flüsse untersucht, deren Ergebnisse in der Folge kurz erläutert werden. Auf spezielle Spurenelemente soll dabei nicht näher eingegangen werden, diese sind in den Diagrammen des Anhangs ersichtlich. Bemerkenswert ist allerdings, dass auch hier der Silbergehalt, insbesondere in Hinblick auf die unbekannte Transportweite des Goldes, bemerkenswert hoch ist. In Abb. 95 ist ein Ag-Cu Diagramm der ausgewählten Proben dargestellt, für die nähere Lokalitäten sei auf den Anhang verwiesen. Es zeigt sich das schon beschriebene Bild mit abnehmenden Cu-Gehalten bei höheren Ag-Gehalten. In einer Probe der Donau bei Linz zeigen sich stark erhöhte Cu-Werte, möglicherweise auf Grund anthropogenen Einflusses durch die Schwerindustrie. Generell dürfte bei präziser Hinterleuchtung des Einzugsgebietes auch hier eine Rekonstruktion der Herkunft des Primärgoldes möglich sein.

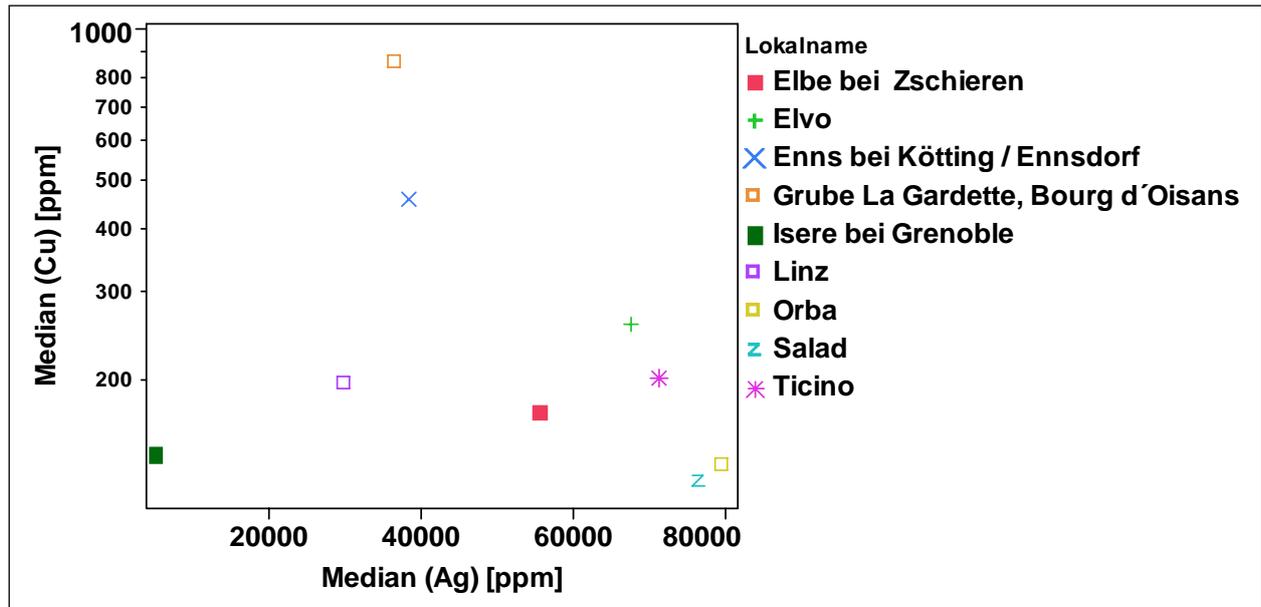


Abb. 95: Ag-Cu-Diagramm weiterer Vorkommen größerer Flüsse. Es zeigen sich der generelle Trend einer Cu-Abnahme bei Ag-Zunahme und teils einige Streubereiche innerhalb einer Lokalität (Orba, Ticino, Isere). Die Probe der Isere bei Grenoble dürfte praktisch vollständig supergen überprägt sein. (Mediane, n>15)

5.3.4.7 Vorkommen großer Flüsse (Rhein, Donau, Mur)

Gerade in großen Flüssen stellt sich die Frage, ob die Mischung verschiedenster Goldquellen überhaupt noch ein definiertes zuordenbares Elementmuster ergeben kann. Um diese Frage zu klären, wurden Goldproben einiger größerer Flüsse bzw. auch deren Zubringer analysiert.

(1) Rhein

Der Rhein bezieht in seinem Oberlauf einerseits aus dem Gebiet um Disentis in der Ostschweiz, andererseits aus dem Napfgebiet größere Mengen Gold. Nicht beachtet sind hier klarerweise die tertiären und alluvialen Sedimentkörper früherer Erosionsepochen außerhalb der genannten Gebiete, welche mit Sicherheit auch beachtenswerte Mengen Gold liefer(te)n. Für die Analytik standen nun einerseits Proben aus dem Vorderrheingebiet, andererseits das Napfgold sowie Proben aus dem Oberrhein bis Karlsruhe zur Verfügung.

Wie aufgrund der Vielzahl an Goldquellen sowie der supergenen Veränderung des Goldes während des Transports erwartet, zeigen die untersuchten Proben aus dem Rhein eine extreme Streuung der Spurenelementkonzentrationen. Die Quelle des Rheingoldes, sofern diese überhaupt räumlich klar definiert werden kann, ist großteils unbekannt. Wie schon in der Einführung erläutert, treten in den Westalpen mesothermale Gold-Quarzgänge auf, am besten untersucht sind dabei die Vorkommen von Brusson. Durch die von SW nach NE stark unterschiedliche Exhumierung ist davon auszugehen, dass große Teile der goldführenden Vererzungen bereits erodiert wurden. Aus diesem Grunde wurden die Vererzungen von Brusson als mögliche Goldquelle mit in die Auswertung genommen, obwohl sie eigentlich knapp südlich der Wasserscheide in Italien liegen, paragenetisch aber den erodierten Vorkommen entsprochen haben könnten. Die Werte von Brusson zeigen bei den ausgewählten Elementen eine Sb-Cu-führende Paragenese, Pb und Sn fehlen allerdings völlig. Eine Zuordnung zu einem der Liefergebiete (Napfgebiet oder Rhein del Medel) ist damit nicht ohne weiteres möglich. Der Vergleich der Liefergebiete des Rheins mit den Proben aus dem Oberrhein zeigt zwar ebenfalls große Streuung, teilweise lassen sich jedoch Muster erkennen. So zeigen beispielsweise die Proben „Luthern“ und

„Kleinkemb“ ganz ähnliche Pb-Sb Korrelationen (welche schon Bendall (2003) in seiner Promotion beschrieben hat und sich hier an anderem Probematerial bestätigen) (Abb. 96), ebenso sind die sehr ungewöhnlich hohen Zinngehalte des Napfgebietes rheinabwärts zu verfolgen. Im Vorderrhein hingegen sind die Zinngehalte deutlich niedriger. Eine Auswertung der lediglich silberreichen (supergen nicht überprägten) Goldkörner bringt noch eine etwas schärfere Abtrennung der Gruppen, in Anbetracht der Zielsetzung wurde jedoch bewusst der gesamte Datensatz dargestellt, weitere Darstellungen finden sich im Anhang (auf CD). Besonders auffällig ist der zum Teil sehr hohe Silbergehalt der Körner, welcher im starken Gegensatz zur oft postulierten Abnahme des Silbergehaltes durch lange Transportwege steht.

Diskussion: Das Gold des Oberrheins zeigt eine sehr heterogene Zusammensetzung, bedingt durch unterschiedliche Liefergebiete des Primärgoldes und supergene Überprägung von zumindest den Rändern der Nuggets. Dies ist jedoch nicht erst im Rhein zu beobachten, sondern auch schon in den potentiellen Liefergebieten, im speziellen im Napfgebiet. Hier tritt teils sehr silber- und kupferarmes Gold (Luthern, kleine Fontane) auf. Das Gold aus dem Rhein del Medel hingegen zeichnet sich durch praktisch fehlende Zinngehalte sowie hohe Antimongehalte aus. Die, zum Teil auch sehr niedrigen, Cu-Gehalte sowie der Ag-Gehalt von etwa zehn Prozent schließt eine potentielle Primärmineralisation wie in Brusson als Quelle für das Gold des Rhein del Medel nicht aus. Das Gold aus dem Napfgebiet ist bis dato keiner primären Quelle zuordenbar. Die hohen Zinngehalte erfordern saure Magmatite, wie sie beispielsweise in Form variszischer Granitoide in den Alpen vorliegen (Monte Rosa, Mont Blanc). Bei der finalen Hebung der Alpen kam es hier zu umfangreicher Erosion – zeitgleich mit der Bildung der mächtigen miozänen Nagelfluhsedimente des Napfgebietes. Dies könnte auch die Pb-Isotopenmessungen von Bendall (2003) erklären, welche ein teilweises präalpidisches Alter des Rheingoldes ergeben. Bendall argumentiert mit einer Herkunft des Goldes aus dem Variszikum der Vogesen und des Schwarzwaldes. Unter Berücksichtigung des Alters der Napfsedimente und der Spurenelementzusammensetzung des Napfgoldes erscheint auch die Herkunft aus präalpidischen („variszischen“) Goldvorkommen der Paläoalpen wahrscheinlich.

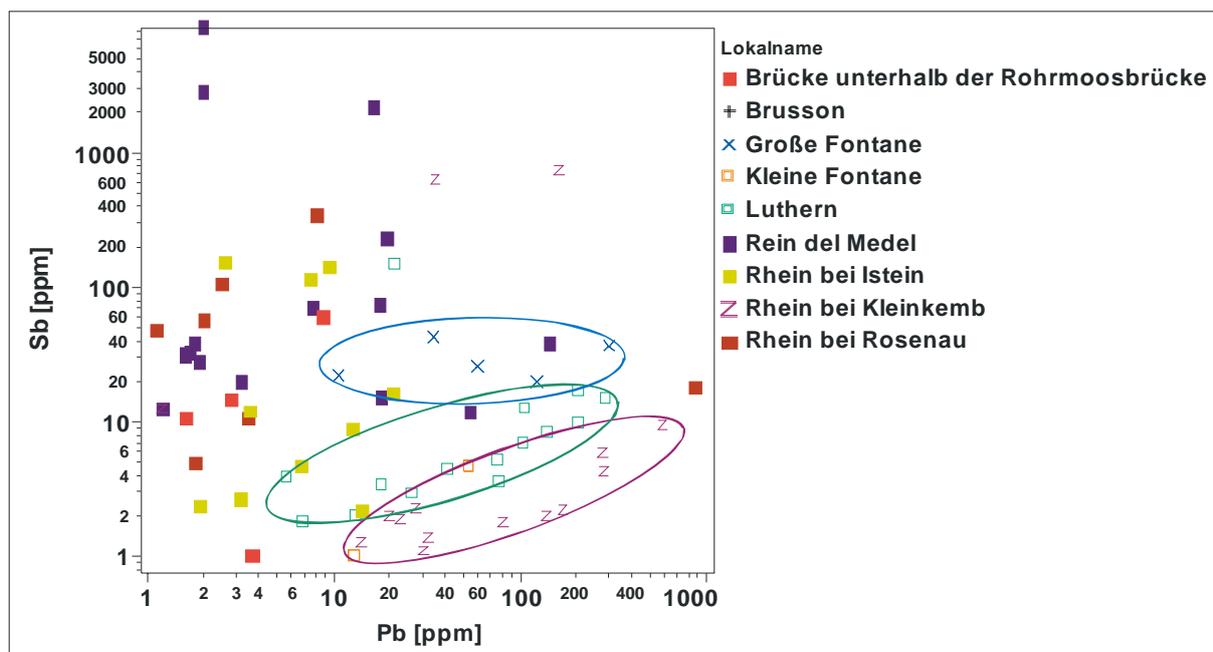


Abb. 96: Pb-Sb-Diagramm der Proben des Rheins und der Zubringer. Auffällig ist die Korrelation der beiden Elemente in einigen Lokalitäten. Das Vorkommen „Große Fontane“ zeigt hingegen voneinander unabhängige Werte. Schon Bendall (2003) konnte diese Trends beobachten.

(2) Mur

Die Mur entspringt im Lungau, innerhalb der östlichsten Vererzungen des Tauernfensters und durchfließt bis zu ihrer Mündung in die Save ostalpine Einheiten. Innerhalb dieser Einheiten treten präalpidische, überwiegend Massivsulfidvererzungen sowie jungalpidische orogene Goldvererzungen, verbunden an die Escapetektonik der Alpen auf. Die Mur wurde ob der exorbitanten Goldfunde der letzten Jahre ausgewählt. Dabei wurden von lokalen Goldwäschern einerseits etwas nördlich von Graz (innerhalb des „Grazer Paläozoikums“), andererseits in einem ihrer Zubringer, der Mürz, nachweislich insgesamt etwa 1000 g (!) Gold gefunden (Abb. 97). Der Autor konnte sich von Teilen des Fundes persönlich überzeugen. Interessant an diesen Goldvorkommen ist, abgesehen von den oben genannten, nur regional bedeutsamen Vorkommen, das Fehlen größerer Primärvorkommen im Einzugsgebiet der Mur und im noch stärkeren Maße der Mürz. Die etwa 500 g Gold aus der Mürz bei Langenwang haben kein bekanntes, rein auf Gold abgebautes Vorkommen im Oberlauf. Die Mürz entwässert hier die östlichsten Teile der Grauwackenzone sowie ostalpine Einheiten des Semmering-Wechselgebietes. An dieser Stelle muss auch erwähnt werden, dass zwischen Knittelfeld und Radkersburg seit dem Mittelalter Gold gewaschen wurde, teilweise bis ins 20. Jhdt. (Paar et al. 2006).



Abb. 97: Titelblatt „Der steirische Mineralog“ mit den Gold- und Schwermineralfunden aus der Mur

Die paläozoischen Einheiten der Grauwackenzone sowie des Grazer Paläozoikums sind reich an einer Vielzahl von Erzvorkommen (Eisen, Kupfer, Magnesit, Pb-Zn), wobei innerhalb der Grauwackenzone die sideritischen Eisenerze (Erzberg) sowie (teilweise schon prähistorisch wichtige) Kupfervererzungen die größte Bedeutung haben. Daneben ist Magnesit von großer wirtschaftlicher Bedeutung. Innerhalb der Magnesitvorkommen treten vielfach polymetallische, gangförmige Vererzungen auf, welche bisweilen auch goldführend sind (Weber 1997). Die Vererzungen des Grazer Paläozoikums sind überwiegend dem Ag-führenden SEDEX-Typ zuzuschreiben, innerhalb der Vererzungen konnten lokal auch Goldminerale beobachtet werden (Weber 2005), im Bereich „Strasseck“ tritt eine Au-As-

Vererzung auf. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die paläozoischen Einheiten prinzipiell genug Gold im Nebengestein bzw. in den genannten Vererzungen aufweisen, welche als Quelle der goldführenden Sedimente gedient haben können. Daneben muss ebenso auf die miozänen Sedimentfüllungen der Mur-Mürzfurche verwiesen werden, welche während der Escape-Tektonik und zuletzt während der letzten Eiszeit der Erosion ausgeliefert waren (Ebner et al. 2002). Die dabei eventuell erodierten Paläoseifen sind unbekannt – prinzipiell ist aber von ähnlichen Paragenesen auszugehen, wie sie auch in den heutigen Aufschlüssen zu beobachten sind. Insbesondere die plötzlich im Raum von Knittelfeld einsetzende Goldführung der Sedimente wäre ein Indiz für diese These. In diesem Kapitel werden nun die vorhandenen Goldvererzungen im Entwässerungsgebiet (bzw. vergleichbare Vererzungen außerhalb des Einzugsgebietes) sowie die oben genannten potentiell goldführenden Gesteinseinheiten mit den untersuchten Seifengoldfunden verglichen.

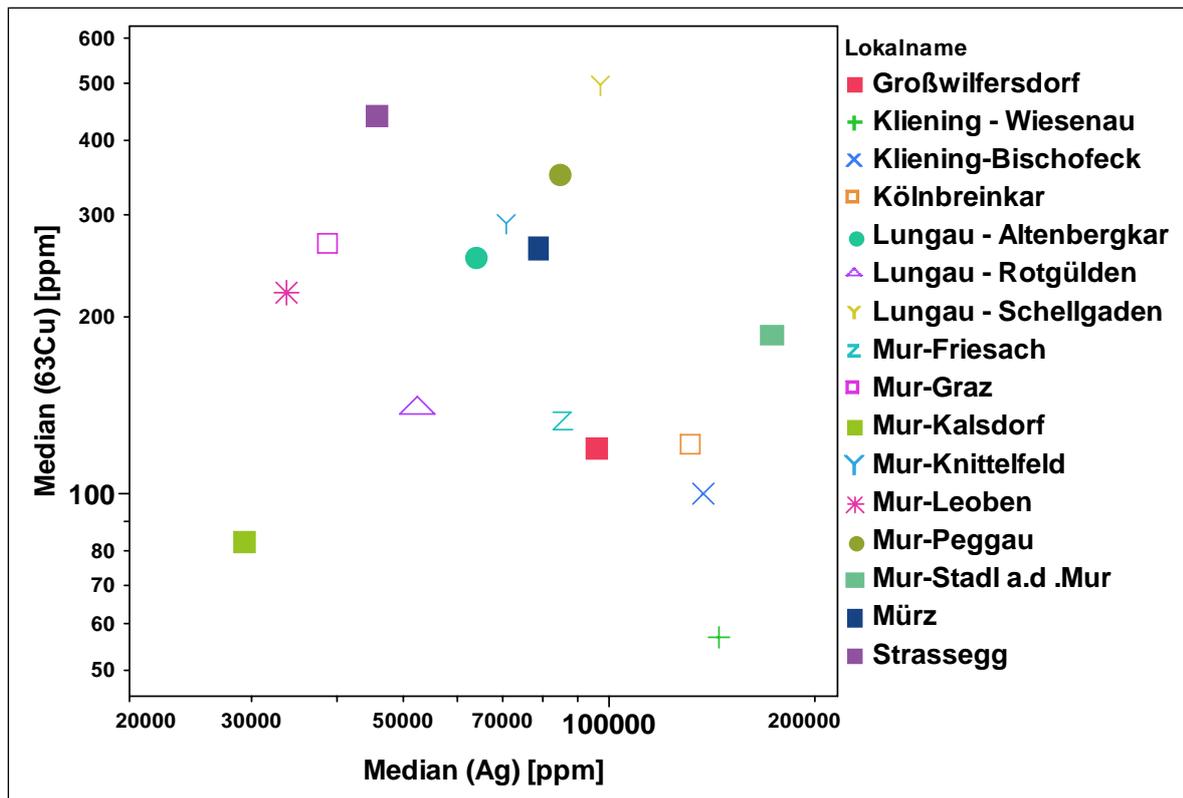


Abb. 98: Cu-Ag Diagramm der Mur, Mürz und ausgewählter Primärvorkommen. Es zeigt sich, dass innerhalb einer Probenahmestelle der Mur oder Mürz große Streuungen des Silbergehaltes auftreten. Die primären Vorkommen bilden engere Cluster. Eine generelle Abnahme an Ag und Cu kann nicht beobachtet werden. (Mediane, n>10)

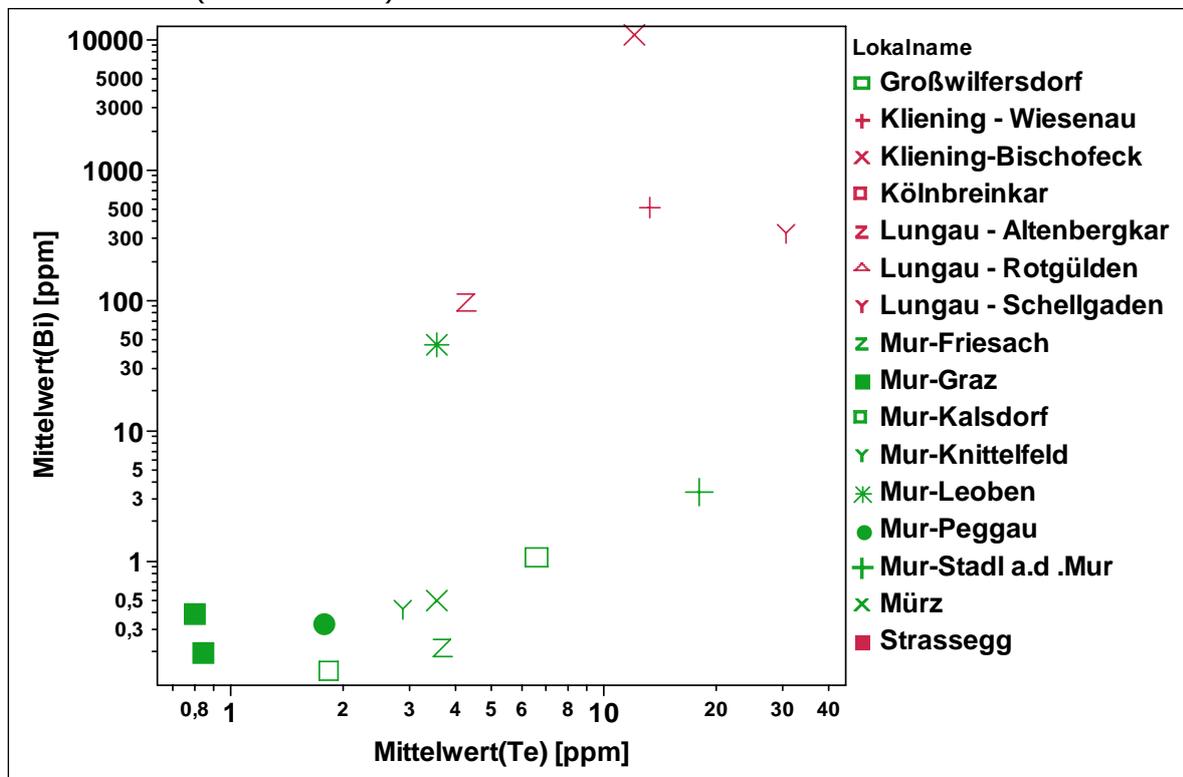


Abb. 99: Bi-Te Diagramm der Mur, Mürz und ausgewählter Primärvorkommen. Es zeigt sich, dass die Primärvorkommen (Schellgaden, Altenbergkar, Kliening) deutliche Bi- und Te-Gehalte aufweisen. Dazu passen die im Oberlauf der Mur erhöhten Gehalte dieser Elemente (Stadl an der Mur). Die Proben des Unterlaufs zeigen generell niedrige Bi- und Te-Gehalte. (Mittelwerte, n>15)

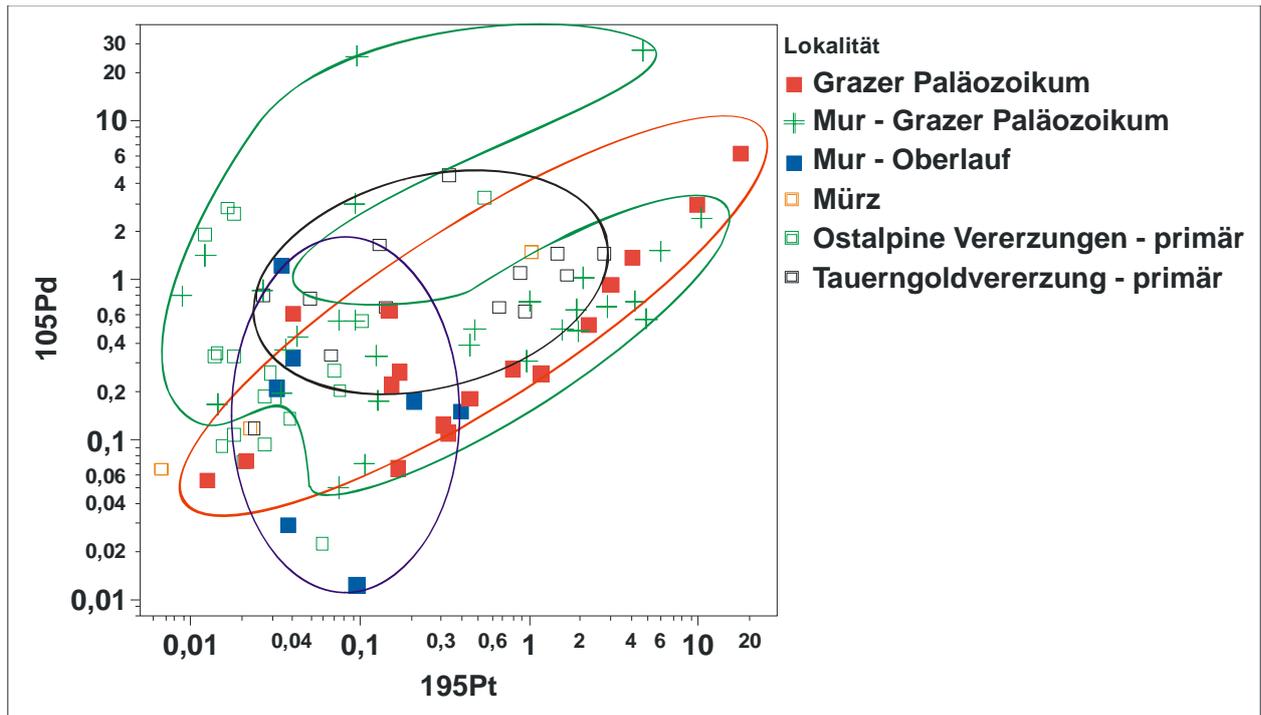


Abb. 100: Pd-Pt-Diagramm der Mur, Mürz und ausgewählter Primärvorkommen. Die Vorkommen des Grazer Paläozoikums (primär: Strasseck, Seifen: Mur-Friesach, Mur-Peggau, Feistritz-Großwilfersdorf) zeigen eine hervorragende Pd-Pt Korrelation. Weiter Mur abwärts und aufwärts ist dies nicht zu beobachten.

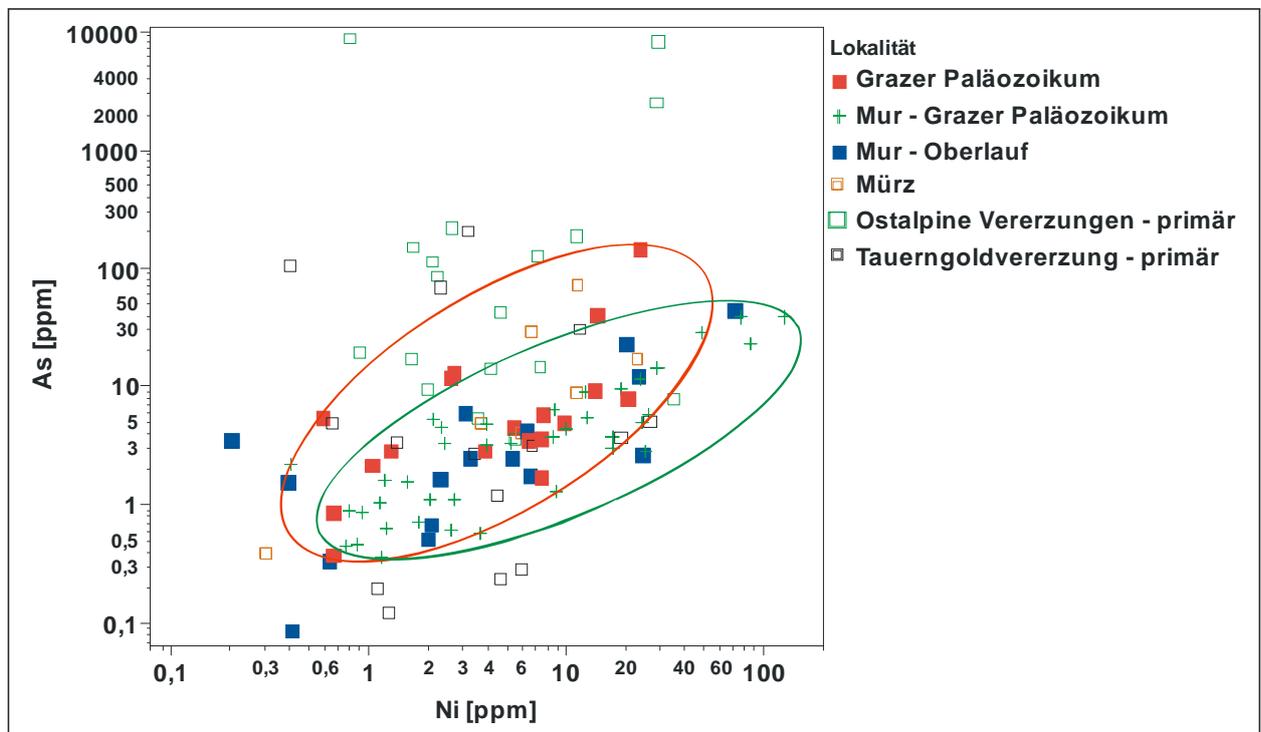


Abb. 101: Ni-As-Diagramm der Mur, Mürz und ausgewählter Primärvorkommen. Die Primärerze (Kliening, Rotgülden, Kölnbreinkar) zeigen überwiegend keine Korrelation und damit auch keine Ni-As-Paragenese, ebenso wie die Proben der Mürz. Die Proben aus dem Einzugsgebiet des Grazer Paläozoikums zeigen überwiegend sehr gute Korrelation, was auf die im Text beschriebenen Mineralparagenesen hinweist.

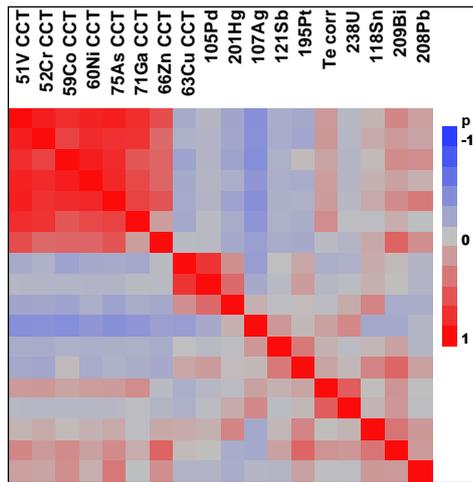


Abb. 102: Geclusterte Korrelationen der Proben aus der Mur im Grazer Paläozoikum. Starke Korrelation der Elemente Ni-Co-As-Ga-Zn-Cr-V wie im Text beschrieben. Rot = positive Korrelation, blau = negative Korrelation, Korrelationsfaktoren laut Farbskala rechts.

Die Vererzungen im Grazer Paläozoikum weisen innerhalb der dominierenden Pb-Zn-Paragenese eine Au-Ag-Hg-Ni-Co-As-Sb-Zn-Mineralisation auf, die eng an die Genese des Bleiglanzes gebunden ist. Daneben treten isolierte Au-As sowie Hg-Vererzungen auf, deren genetische Position unsicher ist (Reiter, Weber 2005). Die Korrelationsmatrix in Abb. 102 bestätigt die enge Korrelation der genannten Elemente, ausgenommen Hg. In Abb. 101 zeigen sich perlenschnurartig aufgefädelt Elementkonzentrationen in den Proben der Flüsse Feistritz (Großwilfersdorf) und der Mur (Friesach/Peggau/Graz/Karlsdorf) welche eine enge Bindung dieser Elemente zeigen, möglicherweise in Form von PGE-Mikroein schlüssen. Die potentiellen Primärvorkommen weiter im Oberlauf der Mur zeigen überwiegend eine Bi-Te-Paragenese, welche sich in Abb. 99 widerspiegelt. Die Proben im Unterlauf des Grazer Paläozoikums zeigen ein überwiegendes Fehlen von Te. Äußerst bemerkenswert ist die Korrelation von Pd und Pt bei den Proben aus dem Einflussbereich des Grazer Paläozoikums. Diskrete Pd-Pt-Phasen innerhalb des Goldes sind hier sehr wahrscheinlich. Sowohl in der Mürz als auch im Oberlauf (bzw. in den zugehörigen Primärvorkommen) konnten diese Elementmuster beobachtet werden. Das Vorkommen Klüning zeichnet sich allerdings durch hohe Pd-Gehalte einer anderen Paragenese aus.

Diskussion: Gegenüber üblichen Annahmen lassen sich auch in größeren Flusssystemen verschiedene Goldarten unterscheiden. Am Beispiel der Mur (und Mürz) konnten mehrere Goldarten festgestellt werden. Die Proben der Mur im Bereich des Grazer Paläozoikums zeigen deutliche Hinweise einer Goldherkunft aus den dortigen SEDEX-Vererzungen, ebenso das Gold aus der ebenfalls das Grazer Paläozoikum entwässernden Feistritz bei Großwilfersdorf. Die Vorkommen der Mürz zeigen ein anderes Bild und sind in Bezug auf die Metallherkunft weiter ungewiss – ein Vergleich mit weiteren Vorkommen der Grauwackenzone ist geplant. Die Primärvererzungen des Oberlaufs zeigen eine deutlich andere Paragenese und sind im Unterlauf kaum nachweisbar.

5.3.4.8 Diskussion der Spurenelementsignaturen

Die Bearbeitung der einzelnen Teilkapitel zeigt, dass die Spurenelementgehalte je nach Vorkommen unterschiedlich sind und diese Eigenschaft auch beim Transport und der damit verbundenen geochemischen Veränderungen zumindest zum Teil erhalten bleibt. Die Ergebnisse zeigen allerdings auch, dass viele Parameter existieren, welche die Spurenelementsignatur steuern. Wie anhand der neogenen Vorkommen Rumäniens und der Slowakei zu sehen ist, ergeben sich durch die hydrothermale Bildung von Goldvererzungen gut interpretierbare Spurenelementmuster mit vergleichbar niedriger Streuung der Elementkonzentrationen. Fortschreitende Remobilisierung, Vererzungen innerhalb verschiedenartiger Nebengesteinsserien, sowie supergene Prozesse, sei es während oder nach der Ablagerung von Paläoseifen oder auch rezent, führen zu einer Beeinflussung und Veränderung der Spurenelementsignatur. Deshalb sind den untersuchten Vorkommen auf systematische Weise keine für das Vorkommen einzigartige Spurenelementmuster zuzuordnen. Sehr wohl aber lassen sich aufgrund mancher Hauptfaktoren Einschränkungen treffen, was eine gewisse Lagerstättengruppe in einem

definierten Bereich charakterisiert. Beispielsweise haben sowohl die Vorkommen in Rumänien als auch teilweise in Tschechien viel Tellur und Wismut, jedoch überwiegend sehr unterschiedliche Silbergehalte. Die Vorkommen in den Alpen allerdings bieten dieses Kriterium wiederum nicht. Generell lassen sich also mit – bei derzeitigem Wissensstand – etwas Vorsicht lagerstättengenetische Regionen voneinander unterscheiden. Die Ergebnisse zeigen, dass sich tatsächlich die Spurenelementsignatur einer gewissen Erzparagenese auf das Gold überträgt. Der genaue Mechanismus (Mikroeingüsse, echte Legierung, adsorptiv in Porositäten gebunden, etc.) ist allerdings bei den meisten Elementen unklar und wirkt sich daher auch unterschiedlich beim Transport, der supergenen Überprägung sowie beim Verhüttungsprozess aus. Hier ist noch weitere Forschungsarbeit zu leisten, empirisch konnten viele der Vorgänge erfasst werden. Im Folgekapitel soll nun gezeigt werden, wie mit den vorhandenen Daten, dem Wissen über die supergene Überprägung sowie dem Wissen über die Elementveränderungen während des Verhüttungsprozesses doch eine Herkunftsbestimmung zu vergleichender Artefakte durchgeführt werden kann.

5.3.5 Vergleich der Platingruppenelemente (PGE) innerhalb der Vorkommen sowie der untersuchten Artefakte

Die PGE stellen ob ihrer besonderen chemischen und physikalischen Eigenschaften und des seltenen Auftretens in der Natur eine besonders interessante Elementgruppe für das Fingerprinting dar. Obwohl die PGE Schmelzpunkte zwischen 1540°C und über 2000°C aufweisen und die Zweistoffsysteme mit Gold überwiegend peritektischer Natur sind, ist trotzdem mit der Bildung teils eutektischer Schmelzen während der Verhüttung zu rechnen. Dies ist auf Grund des Mehrstoffsystems des natürlichen Goldes und der damit möglichen eutektischen Schmelzen anzunehmen (Hansen 1958). Ein Verlust in die Schlacke ist auch möglich, z.B. bei Osmium, in den untersuchten Goldproben ist dies allerdings ohne Belang. Die PGE treten in der Natur in sehr variablen Mineralzusammensetzungen auf, überwiegend als Legierungen ihrer Gruppe (Tab. 10). Dabei treten gewisse Elementen bevorzugt gemeinsam auf. Generell zeigt sich der Trend, dass Ir häufig mit Os, Rh, Pt auftritt, Os bevorzugt mit Ir, Ru und Pt legiert, aber kaum Ru und Pd einbaut (Thalhammer 2003). Pd-dominante Minerale treten häufig mit Pt und Rh auf, seltener mit Ir und Os. Pt-Phasen enthalten häufig Pd, Ir, Rh und kaum Ru und Os (Daltry, Wilson 1997)

Es zeigt sich damit eine generelle Antipathie zwischen Pd und Ir, Os, Rh, Ru und umgekehrt Ir und Pd.

Die häufigen Phasen des Systems Pt-Ir-Os-Ru sind in Tab. 11 dargestellt. Neben den aufgelisteten Legierungen treten eine Vielzahl weiterer PGE-Verbindungen, überwiegend in Form von Sulfiden, Arseniden und Telluriden sowie Eisen- und Kupferlegierungen.

Tab. 11: Übersicht über die wichtigsten PGE-Legierungen, Erläuterung im Text

Hauptbestandteil	Nebenbestandteile	Bemerkung
Ir	Pt, Rh, (Os)	Ausnahmen mit bis zu 45% Os
Os	Ir, Ru, Pt	bis zu 50/50 Os-Ir
Pd	Pt, Ir	kein Ru, kaum Os, Rh
Pt	Pd, Rh, (Ir, Os)	Ausnahmen mit hohen Ir, Os-Gehalten
Rh	Pt, Ir	enthält alle anderen PGE
Ru	Ir, Os, (Rh, Pt)	kaum Pd

Die PGE treten im Gold entweder als Legierung und/oder als Mikroeingüsse auf. Außerdem sind Seifen von Gold gemeinsam mit PGE-Nuggets in manchen Gebieten relativ häufig. Die Nuggets sind dabei in ihrer Zusammensetzung sehr vielfältig, was Rückschlüsse auf die Genese und Herkunft der PGE zulässt (Daltry, Wilson 1997). Die analysierten Proben und Artefakte zeigen die Auffälligkeit, dass die Artefakte tendenziell reicher an PGE sind als die untersuchten Vorkommen (Abb. 104), vergleiche auch Kapitel 6,

Gesamtdiskussion. Durch das Auftreten der PGE in Form von Mikroeinschlüssen kommt es bedingt durch das kleine Messvolumen des Lasers zu Schwankungen des Messsignals im selben Korn. Diese Schwankungen sind aber für alle in den Einschlüsse vorhandenen PGE gleich, wodurch es bei der graphischen Darstellung zur Bildung von Reihen mit Messpunkten unterschiedlicher Elementkonzentrationen kommt. Abb. 103 zeigt die Pt und Ir Messwerte aller untersuchten Vorkommen, nach einer sehr vereinfachten, an die orogenen Großeinheiten und typischen Lithotypen angelehnten Gliederung.

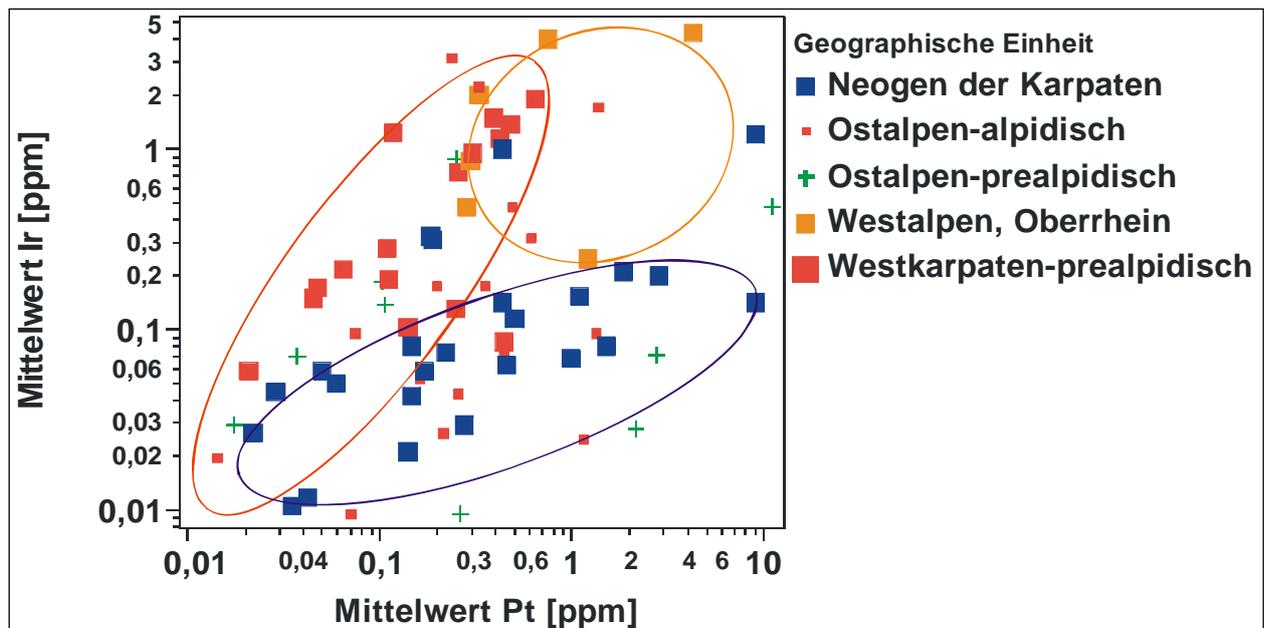


Abb. 103: Die nach lagerstättengenetischen Gesichtspunkten beispielhaft ausgewählten Lagerstättengruppen (die Gruppen wurden aufbauend auf die Ergebnisse der Vorkapitel gebildet) zeigen Trends zu unterschiedlichen PGE-Gehalten. Diese gehen von praktisch Ir-freien Pt-Nuggets bis zu Pt-hältigen Ir-Nuggets. Die Vorkommen der Alpen zeigen uneinheitliche Trends (insbesondere jene, welche präalpidischer Genese zuzuordnen sind). Hingegen zeigen die Vorkommen des Napfgebietes und des Rheins gemeinsam mit den Vorkommen der Westkarpaten einen einheitlichen Trend. (Mittelwerte, $n > 15$)

Die deutlichen Trends weisen auf Unterschiede in der Bildung der Lagerstätten bzw. auf unterschiedliche Lithotypen hin. Bemerkenswert ist die Ähnlichkeit des Napfgebietes (und der erodierten Goldvererzungen) mit den Vererzungen der präalpidischen Vorkommen der Westkarpaten. Die relativ einheitlichen PGE-Muster der präalpidischen Vorkommen der Westkarpaten sind wegen der stark unterschiedlichen Lithotypen bislang nicht geklärt. In den folgenden Diagrammen (Abb. 104 bis 107) sind die Unterschiede und Trends herausgearbeitet – für die Goldvorkommen als auch für die untersuchten Artefakte. Es zeigen sich für das Fingerprinting einsetzbare Unterschiede, insbesondere in Hinblick auf die Unterscheidung von größeren geologischen Einheiten und damit auch geographischen Bereichen.

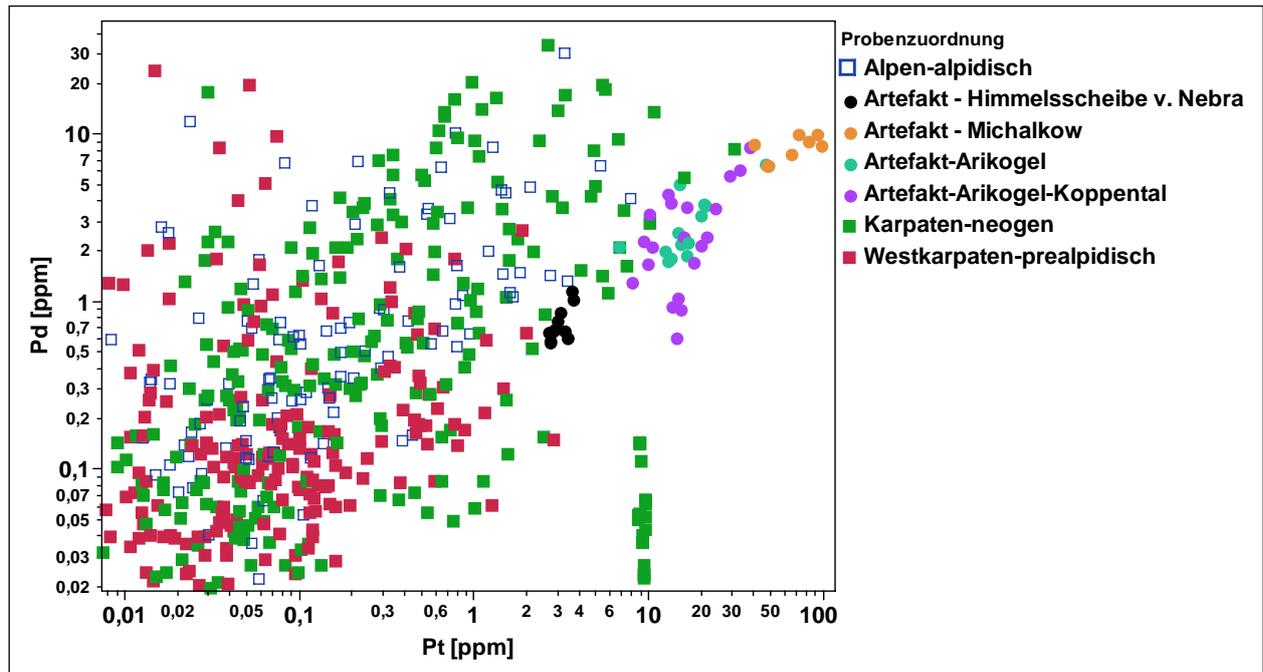


Abb. 104: Pd und Pt zeigen je nach Gebiet unterschiedliche Trends. Die meisten Neogenvorkommen zeigen eine gute Korrelation mit wenigen, allerdings deutlichen Ausnahmen. Dies gilt auch für die Artefakte, die Himmelsscheibe lässt hier keinen einheitlichen Trend erkennen, auch nicht die Vorkommen aus Michalkow.

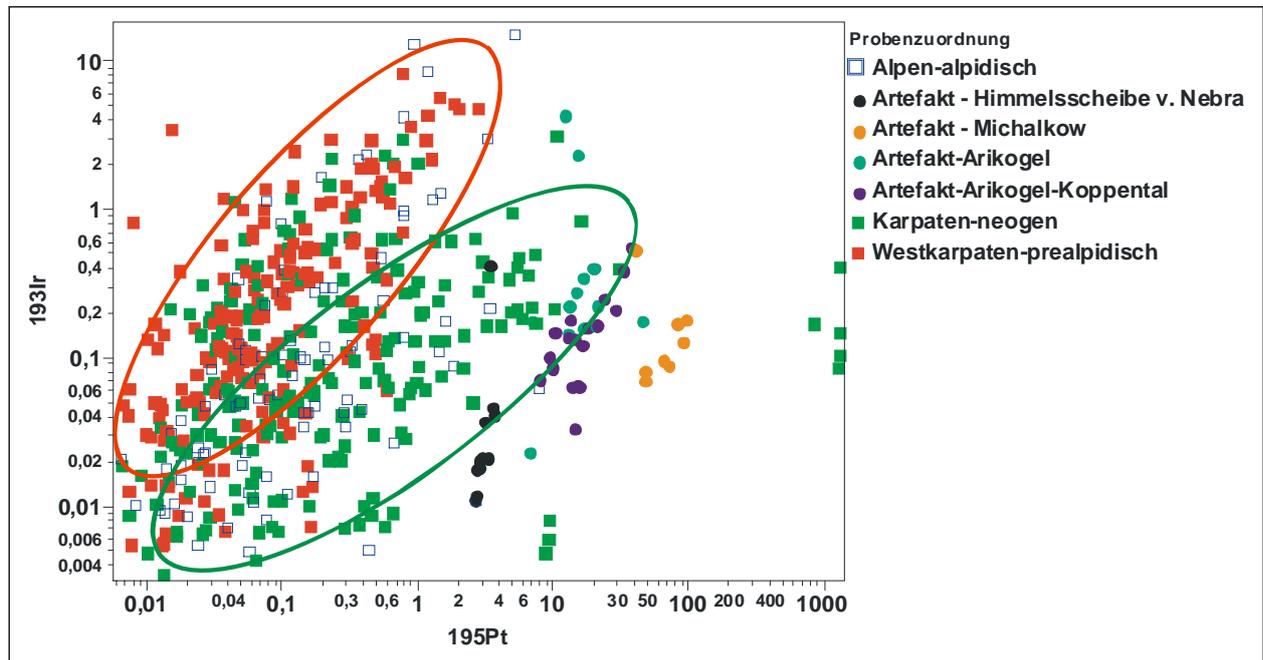


Abb. 105: Im Diagramm Ir-Pt heben sich die Artefakte deutlich von den Vererzungsproben ab. Dabei zeigen die Artefakte unterschiedliche Trends, welche auf Ir-arme Pt-Nuggets (Himmelsscheibe, Arikogel – rot) sowie auf Pt-Ir-Nuggets schließen lässt.

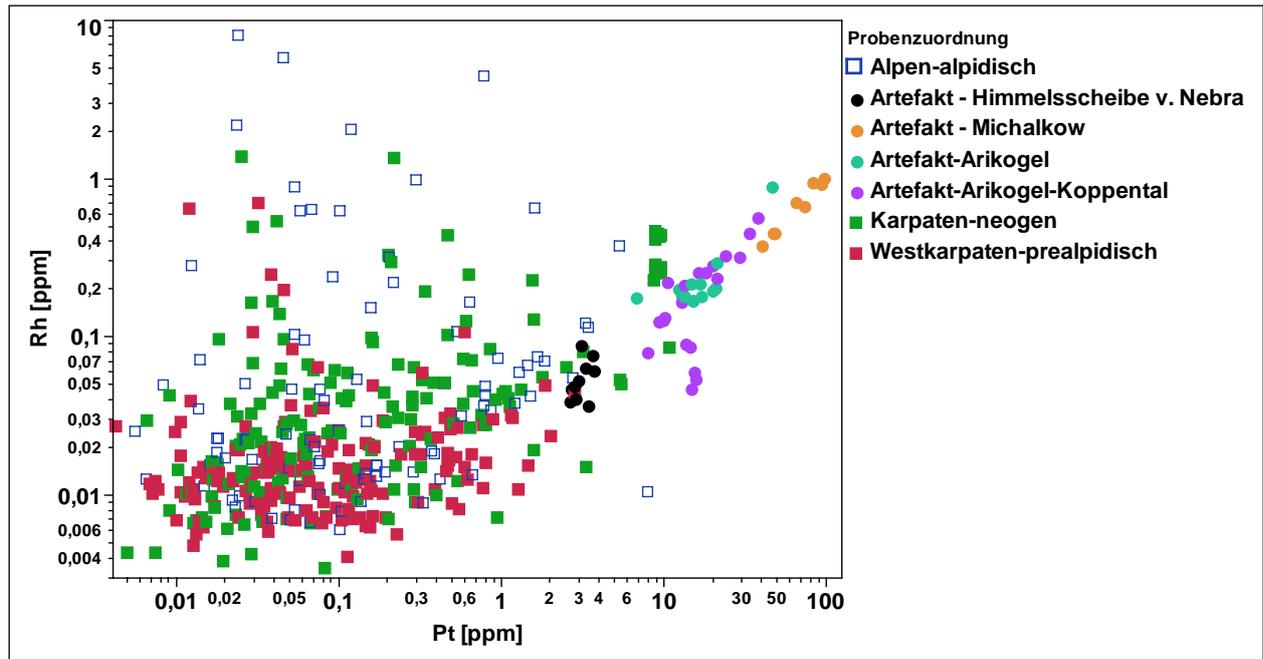


Abb. 106: Das Element Rh zeigt innerhalb der meisten Vorkommen aus dem Neogen einen mit Pt einheitlichen Trend. In den Alpen und den neogenen Vorkommen zeigen sich bei einigen Vorkommen jedoch teilweise sehr Rh-hältige Nuggets. Bei den Artefakten zeigen die Proben Arikogel-Koppental sowie die Himmelsscheibe keinen klaren Zusammenhang der beiden Elemente.

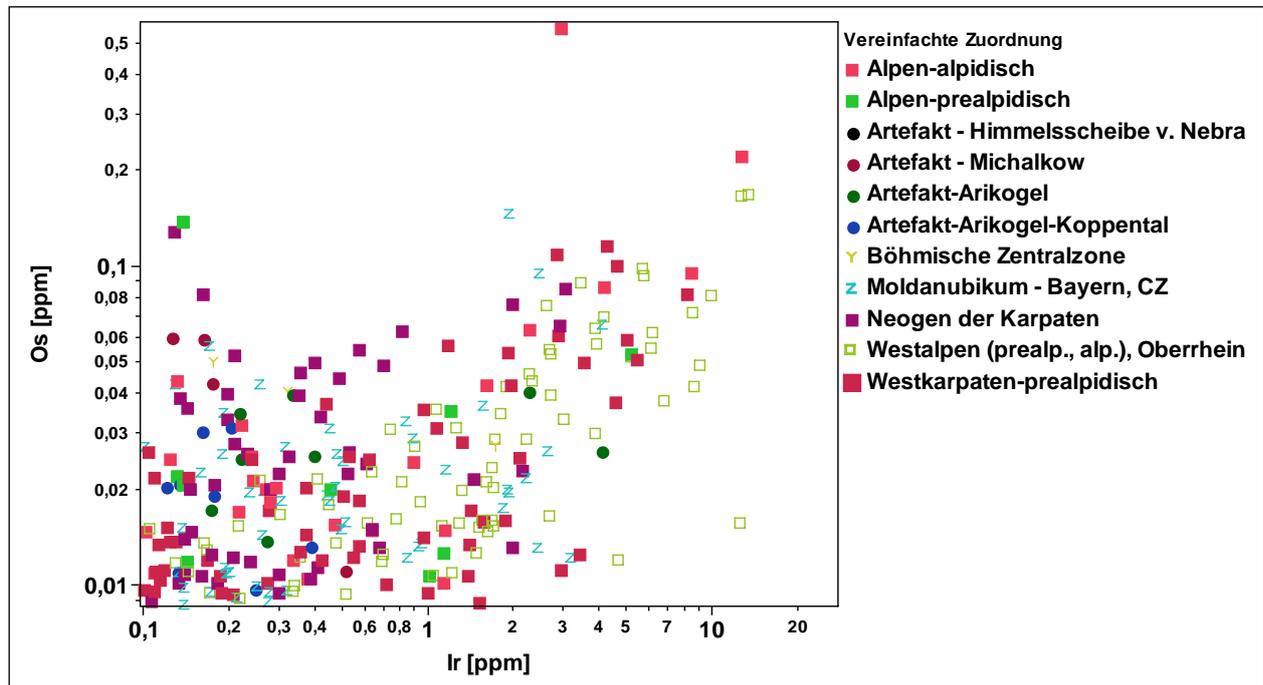


Abb. 107: Das PGE Os ist in den untersuchten Vorkommen nur sehr selten zu beobachten. Die meisten Messwerte liegen im Bereich der NWG oder darunter. Einen deutlichen Trend zeigen jedoch einige Vorkommen der Alpen, des präalpidischen Gesteinsbestands der Westkarpaten sowie generell jene des Napfgebiete und des Rheins. Dies bestätigt auch die Beobachtung von Pt-Nuggets im Rhein durch Werner Störck. Auch die Artefakte zeigen gewisse Gehalte an Os und Ir.

Diskussion:

Die PGE-Gehalte in den untersuchten Proben sind generell gering, eignen sich aber offensichtlich zur Unterscheidung größerer geologischer Bereiche. Die Messmethode LA-ICP-MS ermöglicht einerseits eine niedrige NWG, andererseits erlaubt die orts aufgelöste Messung die visuelle Feststellung starker Schwankungen des Messsignals, was wahrscheinlich auf (charakteristische) Mikronuggets zurückzuführen ist (Abb. 108):

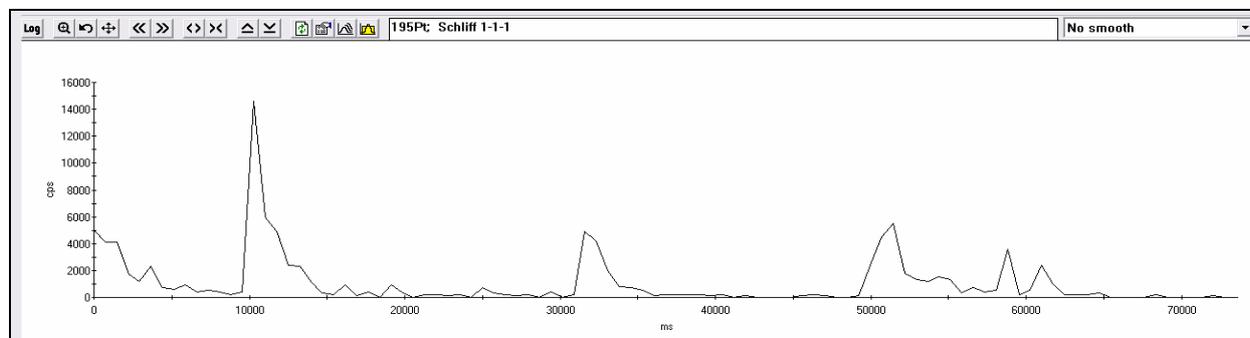


Abb. 108: Messsignalchwankungen von ^{195}Pt eines Goldkorns aus dem Rhein bei Istein.

Die erhöhten PGE-Gehalte in den Artefakten sind augenscheinlich. Dies kann auf zwei Ursachen zurückzuführen sein: (1) Die Artefakte stammen aus unbekanntem, bisher nicht untersuchten Vorkommen. (2) Die Proben stammen aus Goldseifen, welche PGE führen und gemeinsam mit dem Gold gewonnen wurden.

Der zweite Punkt kann zumindest für einige der untersuchten Gebiete als wahrscheinlich angenommen werden. Aus dem Rhein (pers. Mitt. Werner Störck, <http://www.gold-gallery.com/index-platin.htm>) sowie aus der Elbe und der Saale (pers. Mitt. Dr. Klaus Stedingk) sind PGE-Nuggets bekannt. Die Nuggets aus dem Rhein zwischen Basel und Karlsruhe bestehen allerdings einerseits aus Ru-Os-Ir-Nuggets sowie andererseits aus Pt-Fe-Ni-Cu-Verbindungen. Beides spiegelt nicht die Hauptmenge der PGE wieder, wobei Os, korrelierend mit Ir in den Goldnuggets des Rheins und anderen Lokalitäten nachgewiesen werden konnte. Die PGE stellen damit eine interessante Möglichkeit der Herkunftsbestimmung dar, was im Folgekapitel auch genutzt wurde.

5.3.6 Vergleich der untersuchten Goldvorkommen mit ausgewählten Artefakten

Vorrangiges Ziel und Auslöser des gesamten Verbundprojektes ist die Herkunftsbestimmung der für die Fertigung der Himmelsscheibe von Nebra verwendeten Metalle. Eines der Goldbleche, nämlich das während des Fundes der Scheibe abgerissene Goldblech des großen runden Objektes konnte mittels Laser analysiert werden. Die Daten des Fundes sind in Tabelle 12 zusammengefasst. Diese decken sich mit den teilweise schon vorhandenen Ergebnissen der getätigten Voruntersuchungen (Gumprich 2004).

Tabelle 12: Übersicht der untersuchten Artefakte

Bezeichnung	Fundort	Bemerkung	Weitere Information
Himmelsscheibe von Nebra – Sonnenblech	Mittelberg bei Nebra – Sachsen Anhalt	Ziehharmonikablech	Meller (2004)
Hortfund "Arikogel"	Arikogel – Oberösterreich	Mittelwert aller Proben	Gruber (2005)
Hortfund "Arikogel-Koppental"	Koppental – Oberösterreich	Mittelwert aller Proben	Gruber (2005)
Goldfund "Michalkow" – Djnestr-Region	Djnestr-Region	2 Proben mit der Bez. Schleswig	Amei Lang (1974)

Weiters konnten Artefakte des Hortfundes „Arikogel“ und „Koppental“ sowie Funde aus Michalkow mit der Bezeichnung „Michalkow-Schleswig“ zum Vergleich mit den Naturgoldproben herangezogen werden. Die Daten der Funde sind ebenfalls in Tab. 12 zusammengefasst.

Im ersten Schritt des Vergleichs wurden nun jene Elemente ausgewählt, welche für den Vergleich einsetzbar sind. Prinzipiell sind Elemente auszuwählen, die während des Verhüttungsprozesses nicht in die Schlacke gehen bzw. gasförmig entweichen. Daneben sind jene Elemente mit Vorsicht zu betrachten, welche während der supergenen Überprägung der Randbereiche starke Abreicherungen erfahren (Cu, Ag, Sb, Te). Die Anreicherungen im Randbereich (vor allem Stahlveredler) könnten als signifikante Spurenelementquelle dienen und sind daher ebenfalls mit Vorsicht zu genießen. Diese Punkte wurden bereits im Kapitel der Verhüttungsversuche besprochen. Wie man also sieht, bleiben nur wenige „robuste“ Elemente übrig. Es handelt sich dabei um die Platingruppenelemente Rh, Re, Pd, Pt, Ir, Os sowie unter Einschränkungen Cu, Ag, (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cr), Zn, Ge, Sn, Sb. Mit Berücksichtigung einer eventuell vorhandenen Abreicherung weiters As, Se, Cd, Te, Pb. Das heißt, man kann die letztgenannten Elemente beim Auftreten in Artefakten als Ausschlusskriterium gegenüber Goldvorkommen mit niedrigeren Gehalten einsetzen, der Umkehrschluss ist nicht gültig.

Tab. 13: Elementklassifizierung nach geochemischen Kriterien und den in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnissen.

Lithophile Elemente	Verhüttungssensible Elemente	„Robuste“ Elemente
Al, B, Ba, Be, Ca, , Cs, Ga, Hf, K, Li, Mg, Na, Nb, P, Rb, Sc, SEE, Si, Sr, Ta, Th, U	Cr, Mn, Fe, Co, As, Se, Cd, In, Sn, Sb, Te, Pb, Bi, Hg	Ag, Cu, Rh, Pd, Pt, Ir, Ge, Ni, Os, Ru

5.3.6.1 Herkunftsbestimmung der Himmelscheibe von Nebra und der anderen untersuchten Artefakte

Nach den in der Einleitung genannten Kriterien wurde nun nach dem Ausschlussverfahren die Zahl der potentiellen Goldquellen eingeschränkt.

Im ersten Schritt wurde dabei das Elementspektrum der Scheibe genauer betrachtet. Auffällig sind vor allem die hohen Cu- und Sn-Gehalte des Goldes. Vergleicht man dies mit den untersuchten Proben (Abb. 109) so liegt der Verdacht der Verunreinigung mit Bronze sehr nahe. Bei der Bronze der Himmelscheibe handelt es sich um eine Zinnbronze mit ca. 2,5% Zinn und weiteren Spurenelementen (Tab. 14).

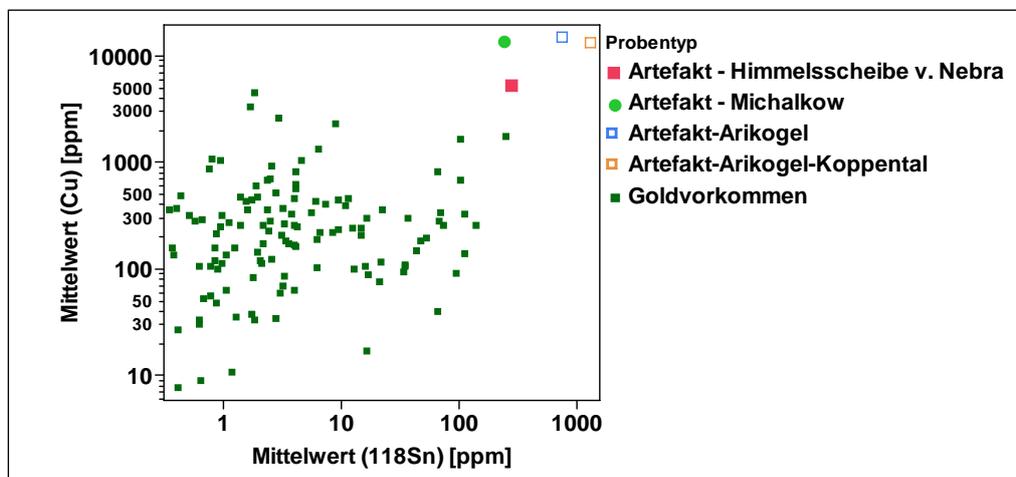


Abb. 109: Cu-Sn-Diagramm: Gehalte aller untersuchten Vorkommen und Artefakte (Werte gemittelt). Es zeigen die untersuchten Artefakte deutlich höhere Gehalte an Cu und Sn als die Lagerstätten.

Sn	Fe	Ni	Zn	As
2,6%	2500 ppm	2400 ppm	1600 ppm	1700 ppm

Tab. 14: Spurenelementgehalte der Bronze der Himmelsscheibe von Nebra

Vergleicht man nun die Spurenelemente mit jenen des Goldes, so finden sich alle Elemente bis auf das flüchtige Arsen (in niedrigen Gehalten) im Gold wieder.

Der Kupfer- und Silbergehalt des Goldes hängt in weiten Bereichen von den Bildungsbedingungen des Fluids (z.B. aH_2S , pH, aCl^- , Temperatur) ab (Barton 1980), Vorkommen mit höherem Silbergehalt hatten generell niedrigere Bildungstemperaturen und der Kupfergehalt nimmt mit zunehmendem Silbergehalt ab (Shikazono, Shimizu 1988). Empirisch konnte dies anhand der analysierten Proben bestätigt werden (Abb. 110). Einzig die untersuchten Artefakte fallen aus dem generellen Trend deutlich heraus – wie schon in Abb. 109 zeigen sich die gegenüber den Goldvorkommen deutlich erhöhten Kupfergehalte.

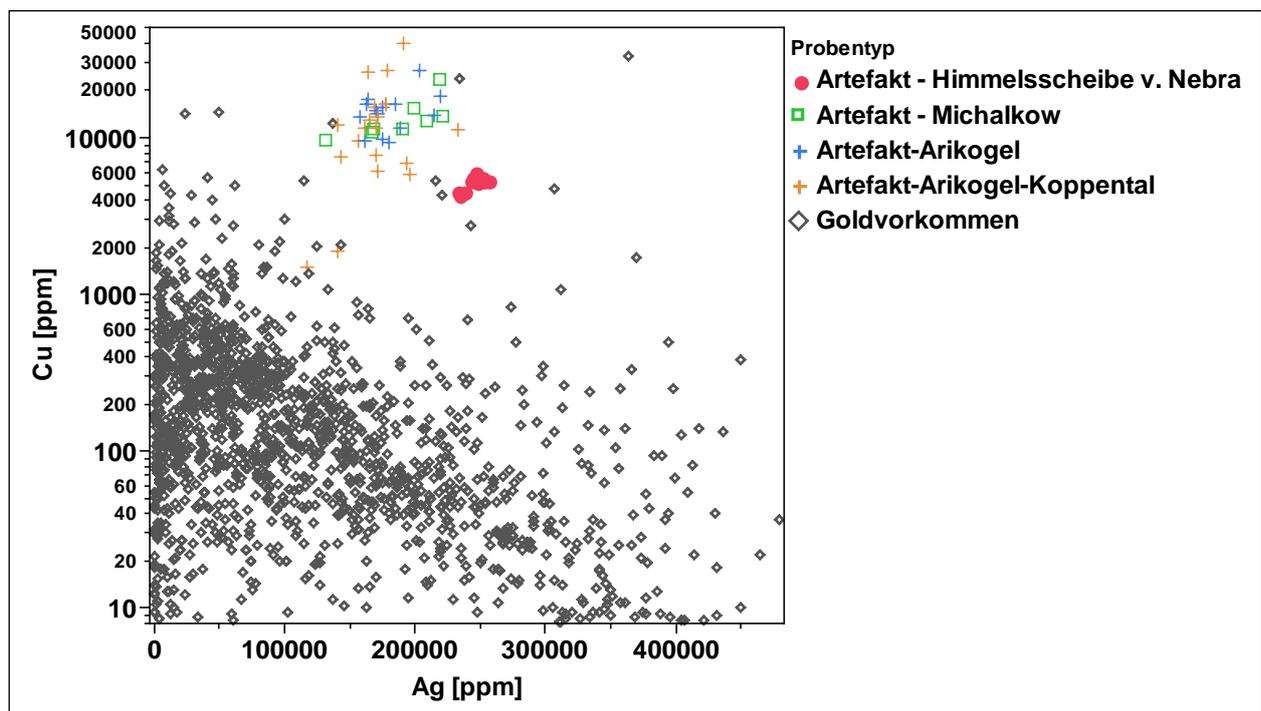


Abb. 110: Cu-Ag-Diagramm aller untersuchten Vorkommen und der untersuchten Goldartefakte (alle Messwerte). Es zeigt sich ein genereller Trend zu niedrigerem Cu-Gehalt mit höherem Ag-Gehalt. Ausnahmen aus diesem Trend sind überwiegend auf die Ablation von Cu-hältigen Einschlüssen zurückzuführen. Die Artefakte fallen dabei deutlich aus diesem Trend heraus.

Ein Vergleich der Spurenelemente der untersuchten Artefakte und der Goldvorkommen schien damit als eher zweifelhaft, denn auf Grund der oben angeführten geochemischen Gegebenheiten ist ein Goldvorkommen mit diesen Spurenelementwerten eher unwahrscheinlich. Daher wurde versucht, die offensichtliche Kontamination zu quantifizieren, wie als erstes am Beispiel der Himmelsscheibe gezeigt werden soll. Ausgegangen wird davon, dass die Bronze der Himmelsscheibe einer zur Herstellungszeit häufig eingesetzten Metallsorte entsprach und zeitnah mit dem verwendeten Gold eingeschmolzen sowie bearbeitet wurde. Eine mögliche Erklärung oder Hypothese, auf die im Folgenden näher eingegangen werden soll ist, dass für das Schmelzen von Bronze und Gold dieselben Schmelztiegel eingesetzt wurden und dadurch eine Kontamination des Goldes durch die Bronze stattfand (Abb. 111). Von dieser Annahme ausgehend wurde die Zusammensetzung der Bronze der Himmelsscheibe als Basis für die Rückrechnung der Kontamination herangezogen. Als Fixpunkt wird der Cu-Gehalt des Goldes herangezogen und ein

nach den empirischen Daten realistischer Wert für den ursprünglichen Cu-Gehalt des Goldes angenommen. Die daraus errechnete Kupfermenge kann nun auf die anderen in der Bronze vorhandenen Elemente umgelegt und auf Plausibilität überprüft werden. In Tabelle 15 sind diese Berechnung sowie die daraus resultierenden Ergebnisse dargestellt.

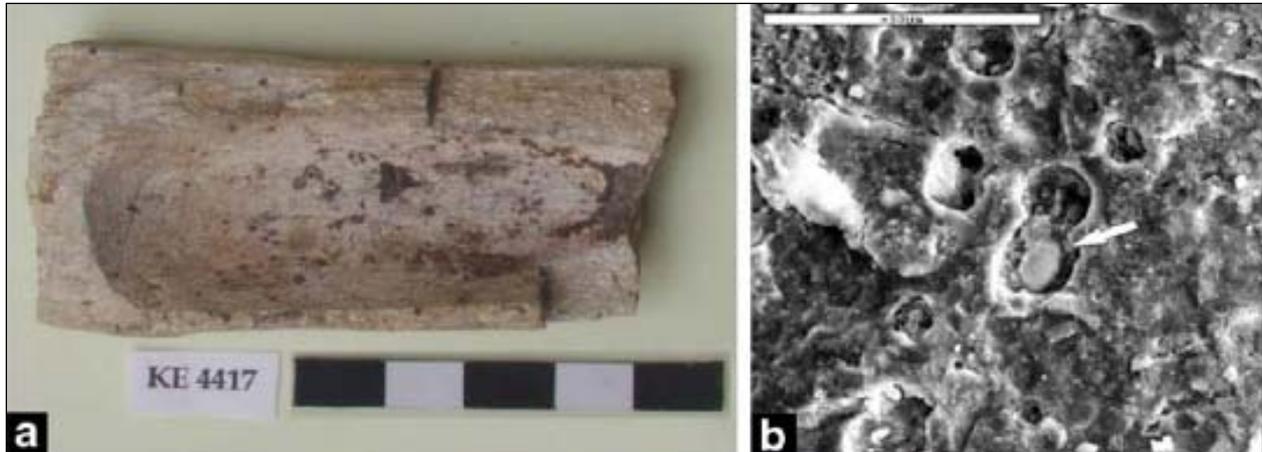


Abb. 111: Schmelztiegel (a) und stark Cu-hältige Spherioide (b) innerhalb der Wandung des Tiegels (Vavelidis and Andreou 2007). Die Spherioide enthalten etwa 3,5% Cu, jedoch kein Sn. Der Tiegel zeigt weiters Reste von Holzkohle, was auf eine innige Vermischung des Schmelzgutes mit der Holzkohle schließen lässt.

Tab. 15: Rückrechnung der ursprünglichen Zusammensetzung des Goldes der Himmelsscheibe auf Grund der angenommen Kontamination mit Bronze. Es wurden in der Berechnung alle Spurenelemente der Bronze berücksichtigt, welche signifikanten Einfluss auf den Spurenelementgehalt des Goldes haben. Die Werte für die Bronze wurden der Diplomarbeit von Daniela Nickel (2003) entnommen.

Element	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Sn	Sb	Pb
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Goldprobe ("Sonne") der Scheibe	77,6	9,6	5062,5	23,1	1,2	268,8	5,6	2,4
Bronze der Scheibe (DA Nickel)	2500	2350	960000	1600	1700	26000	150	250
Faktor Bronze/Gold	32	245	190	69	1461	97	27	106
höchster zu erwartender Cu-Gehalt im Gold			1500 ppm					
Kontamination (Kupfer)			3563 ppm					
Masseprozent Bronze in Gold			0,37 %					
Faktor Bronze/Gold			269					
Korrigierte Spurenelementgehalte	68,3	0,9	1500	17,1	-5,1	172,3	5,0	1,4

Wie den Berechnungen zu entnehmen ist, reichen für die gemessene Kupferkonzentration ca. 0,4 % Bronze im Gold, bei 50 g Gesamtgoldmenge also etwa 200 mg. Dies ist alleine schon durch Anhaftungen oder Poreneinschlüsse im Schmelzgefäß denkbar. Als höchster möglicher Wert für die ursprüngliche Kupferkonzentration wurden 1500 ppm angenommen, was aus den gemessenen Werten in Abb. 110 abgeschätzt wurde. Allerdings würde auch ein Wert von 0 ppm die Berechnung nicht stark verändern. Die Berechnung zeigt, dass die Gehaltsverhältnisse Bronze/Gold für Ni und Cu ähnliche Werte (etwa 200) zeigen. Die niedrigeren Werte für Fe, Zn, Sn, Sb, Pb sind durch Spurenelementgehalte im Gold leicht erklärbar. Das in der Bronze reichlich vorhandene Arsen kann im Gold nicht mehr nachgewiesen werden – entweder die Bronzesorte entspricht nicht jener der Verunreinigung oder das Arsen ist während des Schmelzens großteils verdampft.

In der Folge werden in den Diagrammen nun die korrigierten sowie die ursprünglichen Elementkonzentrationen aufgetragen um die Auswirkungen noch besser sehen zu können. Zur Eingrenzung der potentiellen Goldquellen der Himmelsscheibe wurde nach dem Ausschlussprinzip vorgegangen. Als erstes wurde dabei der Ag-Gehalt herangezogen, da dieser zumindest zum Ausschluss aller Vorkommen mit

signifikant niedrigeren Gehalten an Silber eingesetzt werden kann. Es wurde dabei der Bereich nach unten hin relativ großzügig gewählt. Als Hauptgrund deswegen, da vielfach gezielt die silberarmen Randbereiche als eigene Messpunkte gemessen wurden und selbst beim Median daher die Silbergehalte eventuell zu niedrig ausgefallen sind. Dies gilt insbesondere für das Vorkommen „Zlatniky“ in der Slowakei. In Abb. 112 ist der Median der Vorkommen bzw. Artefakte aufgetragen.

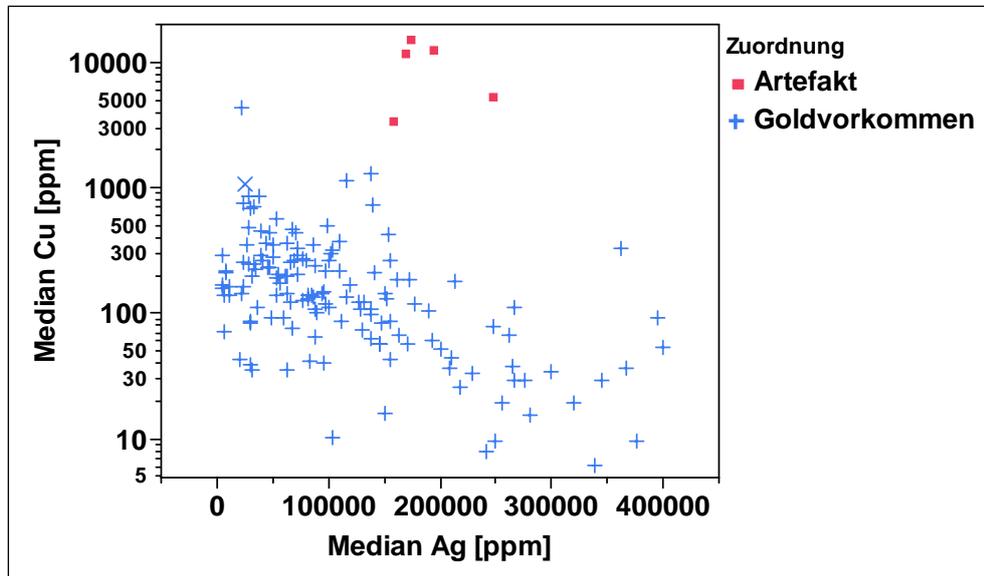


Abb. 112: Median der Ag- und Cu-Gehalte aller untersuchten Vorkommen und Artefakte. (Mediane, n>15)

Element	Gehalt [ppm]	Verhüttungssensibel	Kontaminationsgefährdet
Ti	16,6	O	-
V	0,5	O	-
Cr	0,4	-	-
Mn	5,2	-	-
Fe	77,6	-	O
Co	0,5	-	O
Ni	9,6	-	O
Cu	5063	-	O
Zn	23,1	-	O
Ga	0,5	O	-
Ge	1,4	-	-
As	1,2	O	O
Se	1,0	+	-
Mo	0,23	O	-
Ru	0,10	-	-
Rh	0,05	-	-
Pd	0,75	-	-
Ag	246318	-	-
Cd	1,0	+	-
Sn	269	-	O
Sb	5,6	-	O
Te	0,7	O	O
W	0,5	O	-
Re	0,009	-	-
Ir	0,036	-	-
Pt	3,13	-	-
Au	747261	-	-
Hg	1009	+	-
Tl	0,02	O	-
Pb	2,4	O	O
Bi	0,5	O	-
Th	0,02	O	-
U	0,03	O	-

Tab. 16: Elemente, welche im Gold (Sonnenblech) der Himmelscheibe nachgewiesen werden konnten. Die linke Spalte zeigt die Ergebnisse der Schmelzversuche („-“, – keine Veränderung, „o“ – Abreicherung um max. 50%, „+“ – Abreicherung über 50%). Die rechte Spalte bezieht sich auf die möglicherweise durch Kontamination beeinflussten Elemente, diese sind mit „o“ markiert.

Nun muss mittels weiterer, möglichst unbeeinflusster Elemente weiter reduziert werden. Dazu bieten sich einerseits die PGE an, andererseits auch jene Elemente, welche im Gold der Himmelscheibe mit signifikanter Konzentration vorhanden sind und die oben angeführten Kriterien erfüllen. In Kapitel 5.5 werden die Ergebnisse der Schmelzversuche sowie die elementspezifische Auswirkung betrachtet. Betrachtet man nun Tab. 16, so bleiben nur wenige Elemente übrig, die eine signifikante Aussage erlauben würden. Neben den PGE sind dies Mn, Cr, Ge, Ag, Re, mit Vorbehalt Ti, V, Ga, As, Mo, Sn, Sb, Te, W, Tl, Pb, Bi, Th, U. Dabei sind Fe und Mn unspezifisch, da diese Elemente oftmals in Form von Verwachsungen und Überzügen auftreten und das Verhalten dieser oxidischen Beimengungen während des Schmelzens kaum nachvollziehbar ist. Cr neigt bei der Verhüttung ebenfalls wie V, Ti, Th, U zur Schlackenbildung und bietet damit auch keine günstigen Bedingungen zur Diskriminierung. Bei den prinzipiell sehr lagerstättenspezifischen Elementen Te und Bi stellt sich wiederum das Problem, dass die Schmelzversuche eine deutliche Abreicherung erkennen lassen. Das heißt also, dass das Ausschlusskriterium nur zu kleineren Gehalten hin angewendet werden darf. Noch dazu sind Bi und Te, speziell in den Vorkommen der Alpen und den Neogenbereichen an Einschlüsse (Sulfosalze, Telluride) gebunden, deren Verhüttungsverhalten ebenso unklar ist. Antimon und Arsen treten in vielen prähistorischen Bronzen auf und sind daher auch mit Vorsicht zu verwenden. Abb. 113 zeigt ein Sn-Sb Diagramm, die Artefakte heben sich wieder deutlich hervor.

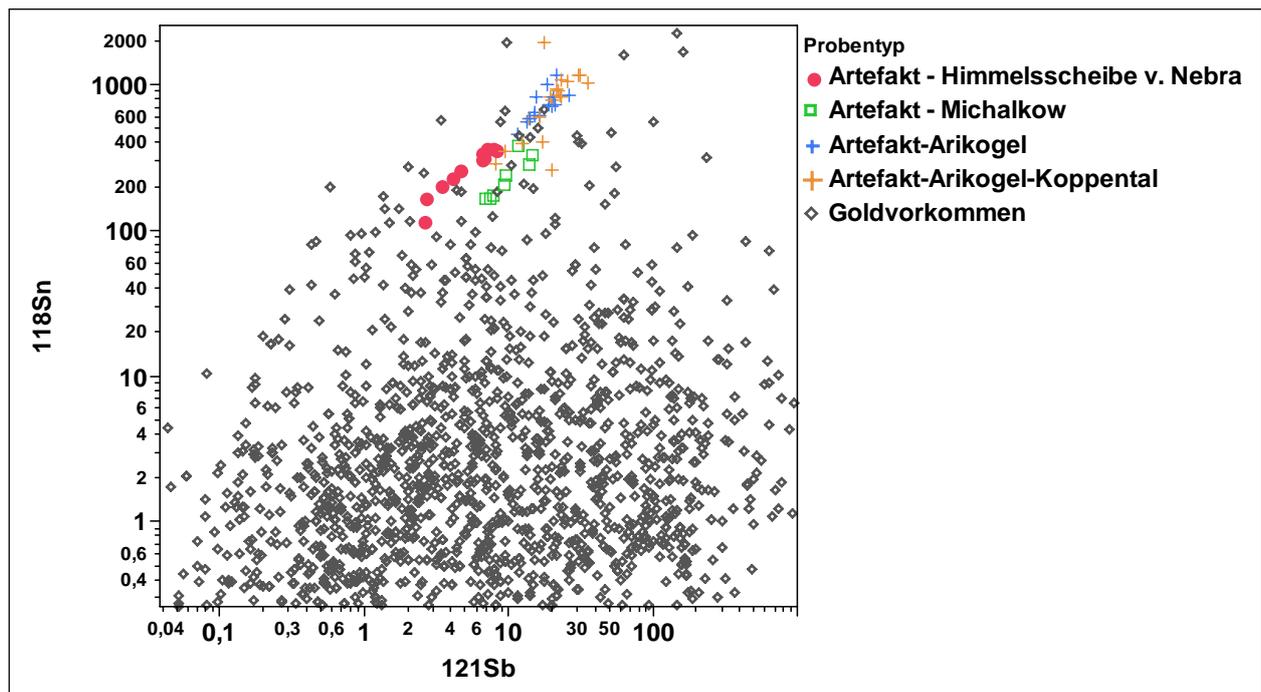


Abb. 113: Sn-Sb-Diagramm aller Vorkommen, alle Messpunkte. Es zeigt sich, dass die Artefakte eine starke Korrelation der beiden Elemente aufweisen. Dies könnte auf eine Entmischung und späte Erstarrung in Form von unterschiedlich Sn/Sb-hältigen Seigerungszonen zurückzuführen sein. Ob und in welchem Maße die beiden Elemente kontaminationsbedingt enthalten sind, kann daraus nicht abgeleitet werden.

Wie im letzten Kapitel dargestellt, eignen sich die PGE sehr gut zur Lagerstättendifferenzierung, die in den Artefakten tendenziell höheren Werte sind aber derzeit nicht erklärbar. Daneben bietet lediglich der Ag-Gehalt (bei Vernachlässigung der Randanreicherungen) ein gutes Unterscheidungsmerkmal.

In der Folge werden nun mittels statistischer Werkzeuge, metallurgischer Überlegungen sowie Beobachtungen bzgl. der PGE eine Artefaktzuordnung mit unterschiedlichen Methoden versucht. In Abb. 114 ist das Schema der Herangehensweise dargestellt.

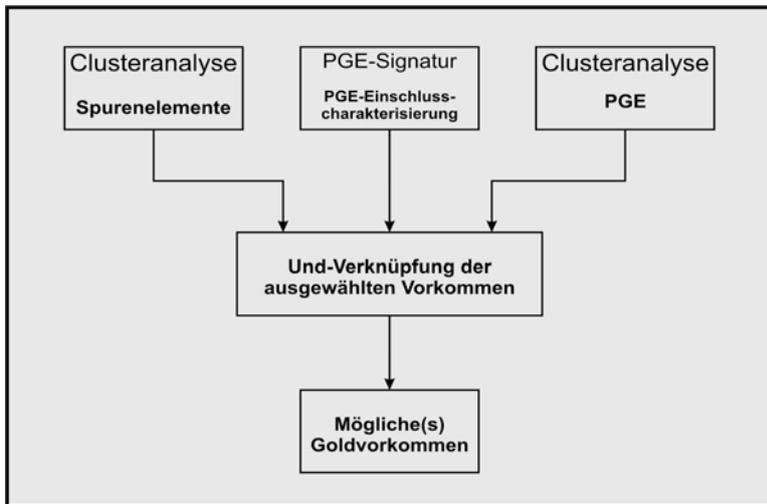


Abb. 114: Schema der Auswertung für das Gold der Himmelscheibe von Nebra: Mittels der Clusteranalyse werden die Vorkommen eingeschränkt, die PGE-Signatur (Einschlusszusammensetzung) dient als weiteres Unterscheidungsmerkmal. Alle Kriterien werden UND-verknüpft.

Die erste Clusteranalyse wurde anhand jener Elemente durchgeführt, welche in signifikanten Mengen im Gold der Himmelscheibe auftreten und alle Ausschlusskriterien (wie oben erläutert) erfüllen. Die Clusteranalyse brachte eine Reduktion auf etwa 25 Vorkommen, wie in Tab. 17 auf der linken Hälfte dargestellt ist. Im nächsten Schritt wurde die Clusteranalyse allein unter Anwendung der PGE eingesetzt, die Ergebnisse sind in der rechten Hälfte der Tab. 17 zu sehen. Die Clusteranalysen wurden mit den logarithmierten Werten durchgeführt, was eine wesentlich bessere Clusterbildung im Vergleich zu den Rohdaten ergibt. Die graphische Darstellung der Clusteranalyse ist im Anhang ersichtlich. Die Vorkommen aus dem Blanicegraben und aus dem Oberrhein wurden beide in die Auswertung genommen (Tab. 17). Die verbleibenden Vorkommen wurden nun mittels der PGE näher betrachtet.

Die selektierten Vorkommen zeigen die schon bekannten Trends, wie bereits bei der Bearbeitung der Platingruppenelemente besprochen. Das Gold der Himmelscheibe erweist sich als deutlich anders als jenes der meisten Vorkommen sowie auch als jenes der anderen untersuchten Artefakte. Das Vorkommen von Topliza – Magura in Rumänien entspricht den beobachteten PGE-Einschlüssen am ehesten, wie aus den Abb. 115 bis Abb. 117 zu entnehmen ist.

Tab. 17: Ergebnisse der Clusteranalysen. Je nach ausgewählten Elementen ergeben sich unterschiedliche, potentielle Herkunftsgebiete, von denen die Schnittmenge gebildet wurde (grün markiert), konkret sind es drei Vorkommen, zwei davon aus Rumänien. Generell stammt über die Hälfte der in die nähere Auswahl gekommenen Vorkommen aus dem Neogen Rumäniens bzw. der Slowakei

Cluster nach Spurenelementen (Sb, Zn, Bi, Sb, Te, Mn, Cr, Ag, Ni)			Cluster nach PGE (Rh, Pd, Ir, Pt, Os)		
Name	Land	Regionale Zuordnung	Name	Land	Regionale Zuordnung
AUN-8-Ruda-Brad	Rumänien	Neogen-RO+SK	AUN-12-Valea Morii	Rumänien	Neogen-RO+SK
AUN-11-Musariu Brad	Rumänien	Neogen-RO+SK	AUN-13-Runculetz Straja	Rumänien	Neogen-RO+SK
			Avram Lancu	Rumänien	Neogen-RO+SK
			Cavnic (Kapnik)	Rumänien	Neogen-RO+SK
			Füzesd (xxxx)	Rumänien	Neogen-RO+SK
AUN-15-Bradisor-Brad	Rumänien	Neogen-RO+SK	Stanija (Stanitzsa)	Rumänien	Neogen-RO+SK
			Topliza - Magura	Rumänien	Neogen-RO+SK
Rosia Montana	Rumänien	Neogen-RO+SK	Rosia Montana	Rumänien	Neogen-RO+SK
"Transylvanien"	Rumänien	Neogen-RO+SK	Sacarimb (Nagyag, Groastdorf)	Rumänien	Neogen-RO+SK
Topliza - Schmelzversuch	Rumänien	Neogen-RO+SK	Topliza - Schmelzversuch	Rumänien	Neogen-RO+SK
Blanice - Zablati	Tschechien	Moldanubikum-Blanicegraben	Blanice Nord - Roudny b. Vlasim	Tschechien	Moldanubikum-Blanicegraben
Kliening-Bischofeck	Österreich	Alpidische Gänge Ostalpen	Brennkogel	Österreich	Tauerngold
Kliening-Bischofeck	Österreich	Alpidische Gänge Ostalpen	Radhausberg	Österreich	Tauerngold
Straschitz	Österreich	Paläozoikum-Unterkärnten	Schellgaden-Stüblbau	Österreich	Tauerngold
Pezinok	Slowakei	Westkarpaten-prealpidisch	Rhein bei Istein	Deutschland	Rhein
Hnústa - Likier	Slowakei	Westkarpaten-prealpidisch	Eisenberg-Korbach	Deutschland	Thüringen-Erzgebirge-Hessen
Schwarza	Deutschland	Thüringen-Erzgebirge-Hessen	Schwarza	Deutschland	Thüringen-Erzgebirge-Hessen
Rhein bei Rosenau	Frankreich	Rhein	Rhein bei Rosenau	Frankreich	Rhein

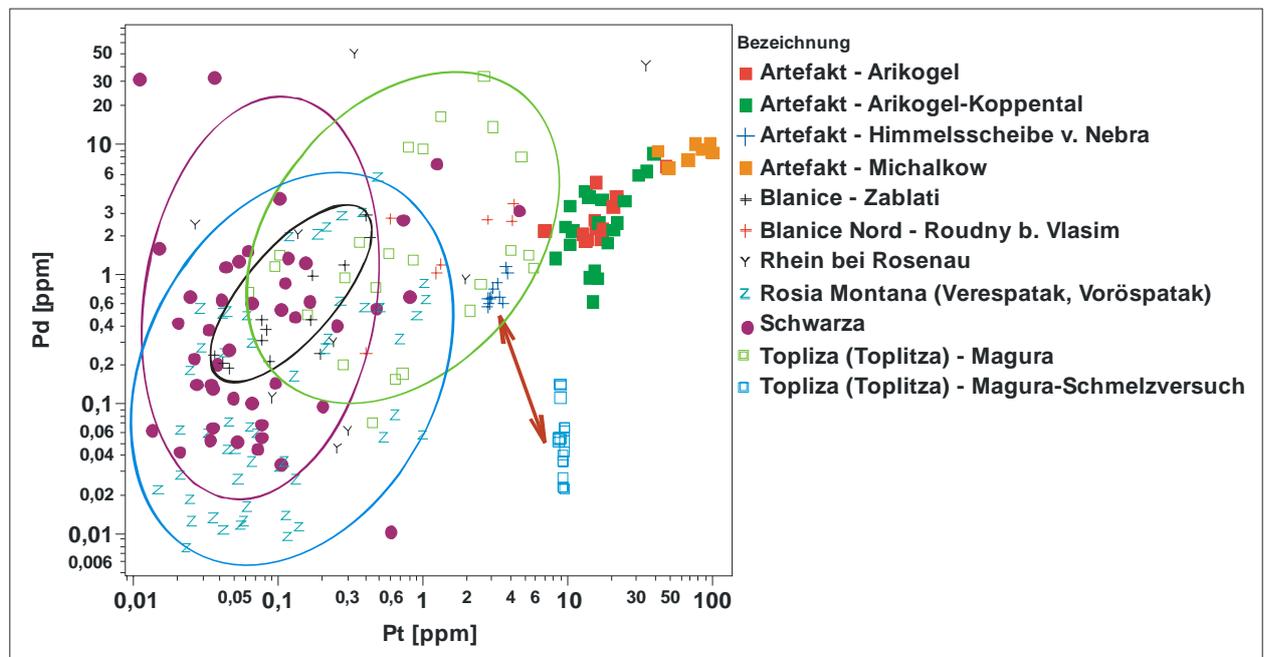


Abb. 115: Pd-Pt Diagramm der reduzierten Vorkommen. Es zeigt sich für die Himmelsscheibe eine Punktwolke mit uneinheitlichem Trend. Das Vorkommen Topliza zeigt Pt-reiche Nuggets sowie Pd-Pt Nuggets.

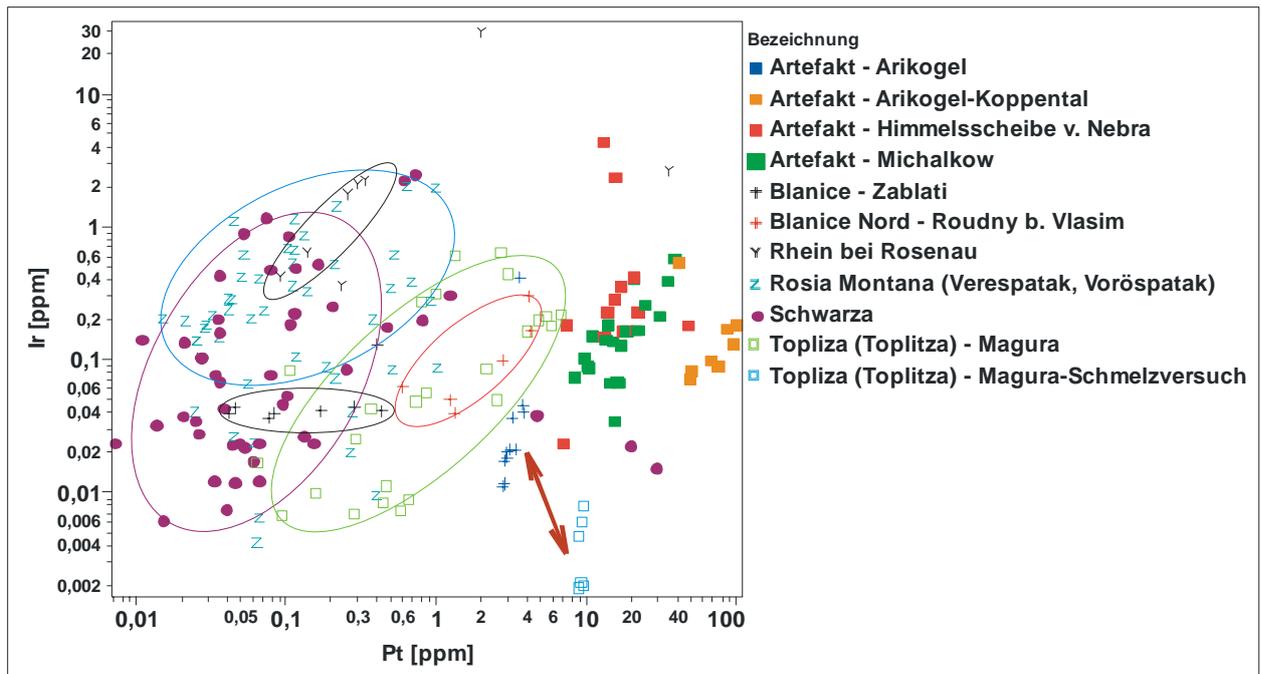


Abb. 116: Ir-Pt Diagramm der reduzierten Vorkommen. Es zeigen sich (ausgenommen die Himmelscheibe und das Vorkommen Topliza), Ir-arme Pt-Nuggets bzw. ein vom Ir-Gehalt unabhängiger Pt-Gehalt.

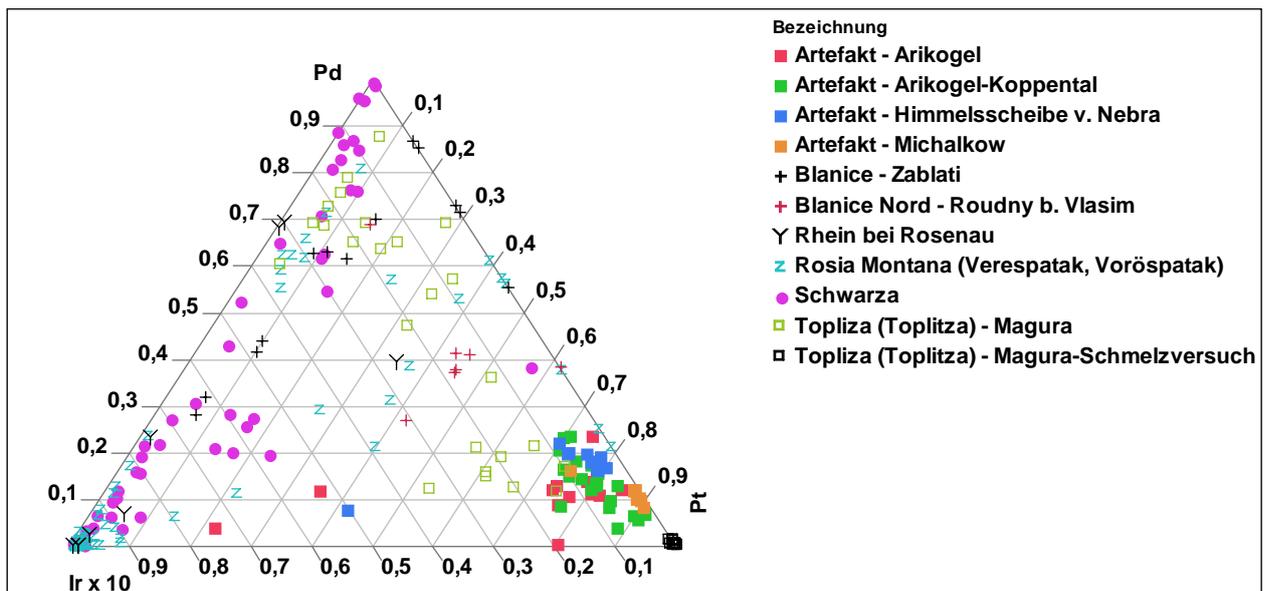


Abb. 117: Ternäres Diagramm der verbleibenden Vorkommen. Die Himmelscheibe zeigt mit dem Vorkommen Topliza-Magura eine sehr gute Übereinstimmung. Dabei zeigt sich ein deutlicher Unterschied zwischen den Lagerstättenproben und den verhütteten Proben. Durch die sehr geringen Ir-Gehalte konzentrieren sich die Punkte im rechten unteren Eck.

Die Proben des Arikogels clustern sowohl bei den Spurenelementen als auch bei den PGE im selben Cluster wie die Himmelscheibe. Daher wäre eine ähnliche Herkunft denkbar, eine endgültige Aussage ist aber derzeit noch nicht zu treffen.

5.4 Bleisotopenmessung mittels Laser Ablation

Die Bleisotopenmessung, insbesondere mittels Laser wird überwiegend auf Multikollektor-MS durchgeführt (Baker et al. 2006). Da die Möglichkeit der Bleisotopenmessung mit dem Multikollektor-Gerät nicht bestand, wurde versucht mittels des Quadrupols Bleisotopenwerte zu erhalten, welche zumindest für manche Fragestellungen eine ausreichende Datenqualität liefern.

Im ersten Schritt wurde das Messprogramm des ICP-MS so abgeändert, das maximale Intensitäten im Bereich der AMU 200-230 erreicht werden. Es wurden die Isotope ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb , ^{232}Th und ^{238}U gemessen. Als Messmethode wurde ein etwas abgewandeltes „Bracketing“ mittels SRM 610 – Glasstandard durchgeführt (Encinar 2001). In Abb. 118 sind die Messfehler mit und ohne interner Thalliumkorrektur dargestellt. Die Signaldrift macht dabei den größten Fehler aus. Für das Bracketing wurde aus der zeitabhängigen Signaldrift ein Polynom bestimmt und mit dieser Formel dann die Messwerte der Proben korrigiert (Abb. 119).

Die Ergebnisse zeigen, dass die Signalschwankungen auf die dritte Stelle hinter dem Komma beschränkt sind (RSD von 0,11% bzw. 0,18%) (Abb. 118). Dies ermöglicht zwar keine mit einem Multikollektorgerät vergleichbare Messungen, reicht aber theoretisch für die Unterscheidung der meisten Vorkommen aus. Wie in den Folgekapiteln allerdings noch zu sehen sein wird, ergibt sich bei der Messung der Proben ein real weit höherer Fehler. Weiters wurden auch Versuche zur Driftkorrektur mittels Thalliumzugabe durchgeführt, was allerdings gegenüber dem Bracketing keine Vorteile erbrachte.

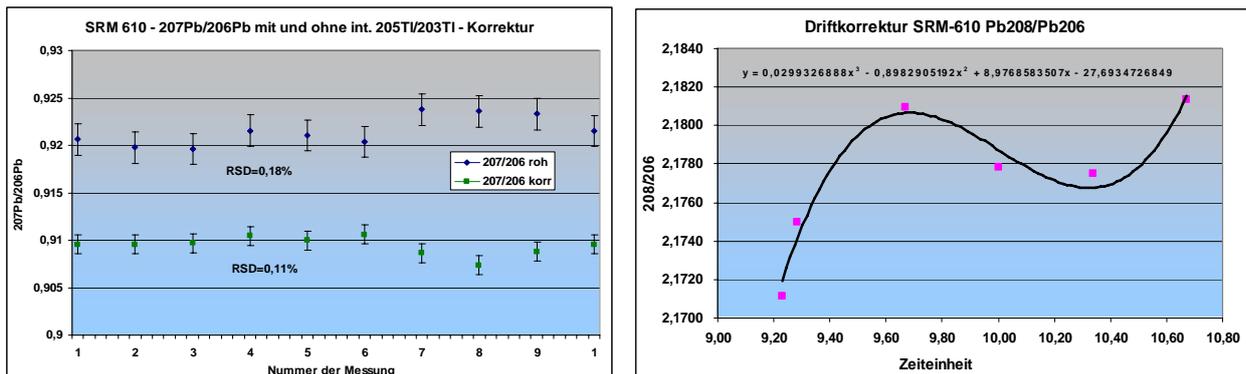


Abb. 118 (links): Messfehler der durchgeführten Wiederholungsmessungen des Standards SRM 610, mit und ohne TI-Korrektur.

Abb. 119 (rechts): Driftkorrektur der Messwerte wie im Text beschrieben

Die Messung von ^{204}Pb ist mit dieser Methode auf Grund der mangelnden Messgenauigkeit nicht möglich. Weiters weist das häufig im Gold auftretende Quecksilber eine isobare Interferenz mit ^{204}Pb auf, die trotz Korrektur des Quecksilbergehalts zu einer weiteren Fehlererhöhung führt. Damit gehen leider wertvolle Informationen über die Genese und Herkunft des Bleis verloren.

- Gehalte von Uran und Thorium in den Goldproben

Generell treten in vielen der untersuchten Proben Gehalte an Uran und Thorium auf. Dadurch kommt es nun automatisch zum Problem, dass die ursprüngliche Isotopenzusammensetzung während der Genese des Goldvorkommens durch das laufend neu gebildete, radiogene Blei beeinflusst wird. Je nach Uran und Thoriumgehalt der Ablationsstelle kommt es zum Eintrag radiogenen Bleis und damit zur Verschiebung der Isotopenwerte. Was in der Geologie noch durch U / Th-Korrekturen rückgerechnet werden kann, ist nach der Verhüttung des Goldes (und des Abgangs von Uran und Thorium in die Schlacke und

radiogenem Blei in die Schmelze) nicht mehr möglich. Das Artefakt weist daher eine Mischisotopie bzw. extrem untypische Isotopenwerte auf. Letzteres ist in Abb. 120 zu sehen und ist wiederum eine Möglichkeit der Erkennung sehr spezieller Lagerstätten.

Wie zu sehen ist, zeigen die Vorkommen Radnice (Paläoseifen, Böhmen) sowie Boitza (Rumänien?) extrem anomale Isotopenwerte, welche durch die extrem hohen Uran- und Thoriumgehalte im Vergleich zum Bleigehalt ausgelöst werden. An dieser Stelle muss angemerkt werden, dass die untersuchte Probe aus „Boitza“, welche aus dem NHM Wien stammt (Inv. Nr. A.q. 693) höchstwahrscheinlich mit einer Probe aus Böhmen (Böhmische Zentralzone, evtl. Jilové oder Příbram) vertauscht wurde (pers. Mitteilung Dr. Petr Morávek). Dieser Verdacht dürfte sich erhärten, da Proben mit derartigen Urangehalten in Rumänien unbekannt sind und gänzlich dem Vererzungstyp widersprechen.

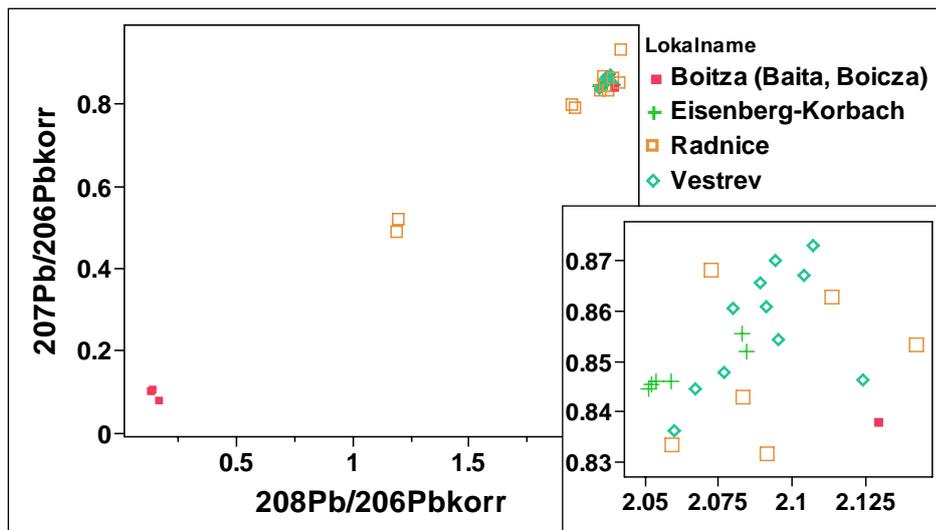


Abb. 120: Pb-Isotopendaten von Vorkommen mit außergewöhnlichen Isotopendaten auf Grund hoher Gehalte an radiogenen Elementen (U, Th).

Bei allen diesen Vorkommen handelt es sich damit entweder um Paläoseifen aus permokarbonen Sedimenten oder Vererzungen im Nahbereich dieser Einheiten, was auf typische Red-Bed Sedimente schließen lässt (Piestrzynski 2002).

Das Problem des Eintrags radiogenen Bleis aus kogenetisch vorhandenem Uran und Thorium ist auch bei der Provenienzanalyse von Bronze allgegenwärtig und verursacht hier ähnliche Schwierigkeiten, beispielsweise bei den Erzen vom Mitterberg / Hochkönig, wo eine jüngere Au-U-Paragenese zur Remobilisation von permischen (Red-Bed)-Uranvererzungen führt (Paar 1978).

- Darstellung und Interpretation der gemessenen Bleisotopendaten

Von in etwa 50 Vorkommen wurden Bleisotopendaten mittels Laser Ablation gemessen (Aufstellung siehe Anhang).

Insgesamt muss gesagt werden, dass die Messdaten für eine klare Unterscheidung nur sehr bedingt einsetzbar sind. Dies hat mehrere Gründe: (1) Die Verteilung des Bleis im Gold ist sehr heterogen. Da die Isotopenmessung von unterschiedlichsten Einflussfaktoren abhängt, führt dies unweigerlich zu einer nicht korrigierbaren Signaldrift. (2) Das verwendete ICP-MS schaltet ab einer gewissen Signalhöhe (etwa 2 MCPS) den Detektor auf Analogbetrieb um. Schwankt nun das Signal stark, so kommt es zum Wechsel der Messwerterfassung zwischen Digital- und Analogmodus. Dies geschieht jedoch durch die unterschiedlichen Isotopenhäufigkeiten und daher auch unterschiedlichen Signalhöhen der einzelnen Isotope zu unterschiedlichen Umschaltzeitpunkten. Um dies zu vermeiden, muss die Signalhöhe gänzlich auf den digitalen Bereich beschränkt werden, was sich wieder negativ auf die Messgenauigkeit auswirkt. Die Daten aus der vorliegenden Arbeit sowie Daten aus der Literatur (für Rumänien und die Ostalpen) zeigen, dass signifikante Unterschiede zwischen den einzelnen Gebieten bestehen. Der Alpenraum ist

durch die Vielzahl an Lagerstättentypen und Nebengesteinen durch stark variierende Isotopenverhältnisse geprägt. Anders sieht dies in den neogenen Gebieten Rumäniens aus, welche durch das geologisch junge Alter und die fehlende Überprägung durch spätere Orogenesen sehr einheitliche Isotopenverhältnisse zeigen. Die Werte der eigenen Messungen zeigen im Isotopenverhältnis $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ tendenziell höhere Werte als die Vergleichswerte aus der Literatur (Abb. 122 und Abb. 123). Dieser Umstand wurde schon von anderen Autoren beschrieben und ist ein bis dato nicht verstandenes Charakteristikum der Laser Ablation (Crowe 2003).

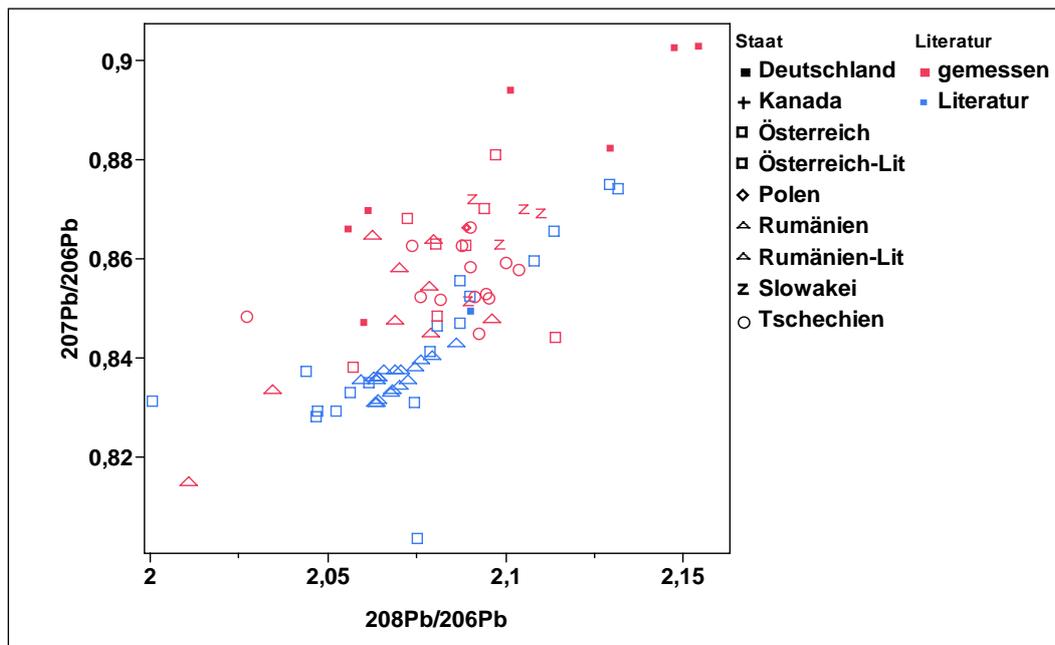


Abb. 121: Pb-Isotopenwerte aus dem Arbeitsgebiet. Daten aus der Literatur sowie Daten aus dieser Arbeit, Werte aus Weber (1997) und Marcoux (2002).

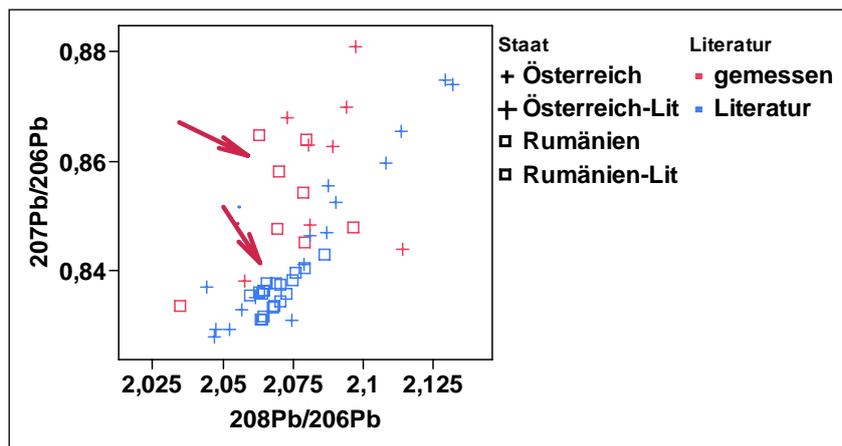


Abb. 122: Bleiisotopensignaturen der untersuchten Vorkommen im Vergleich zu den Werten aus der Literatur Horner (1997), Weber (1997), Marcoux (2002). Die Werte aus dieser Arbeit weisen tendenziell zu hohe $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ Verhältnisse auf, ähnlich wie auch schon bei Bendall (2003) beschrieben.

Für gezielte Vergleiche von Lagerstätten sind diese Daten leider unzureichend und zeigen die Grenzen der LA-Q-ICP-MS für Isotopenanalysen. Eine Kopplung des Lasers mit einem Multikollektorgerät wäre insbesondere auch in Hinblick auf die Messung des Isotops ^{204}Pb wünschenswert, obwohl das Problem mit der Überlagerung von Quecksilber weiter bestehen bleibt. Wahrscheinlich ist hierfür die Messung aus der Lösung bei vorherigem Abtrennen des Quecksilbers die beste Variante. Dies würde auch die Möglichkeit bieten, Lagerstätten aus genetisch ähnlichen Gebieten anhand der Bleiisotopie besser zu

unterscheiden. In Abb. 124 ist dies am Beispiel der Vorkommen in den Ost- und Südkarpaten dargestellt. Wie zu sehen ist, liegen die Werte von $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ sowie $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ in einem engen Bereich, mit Hilfe des Isotops ^{204}Pb ergibt sich ein besseres Bild.

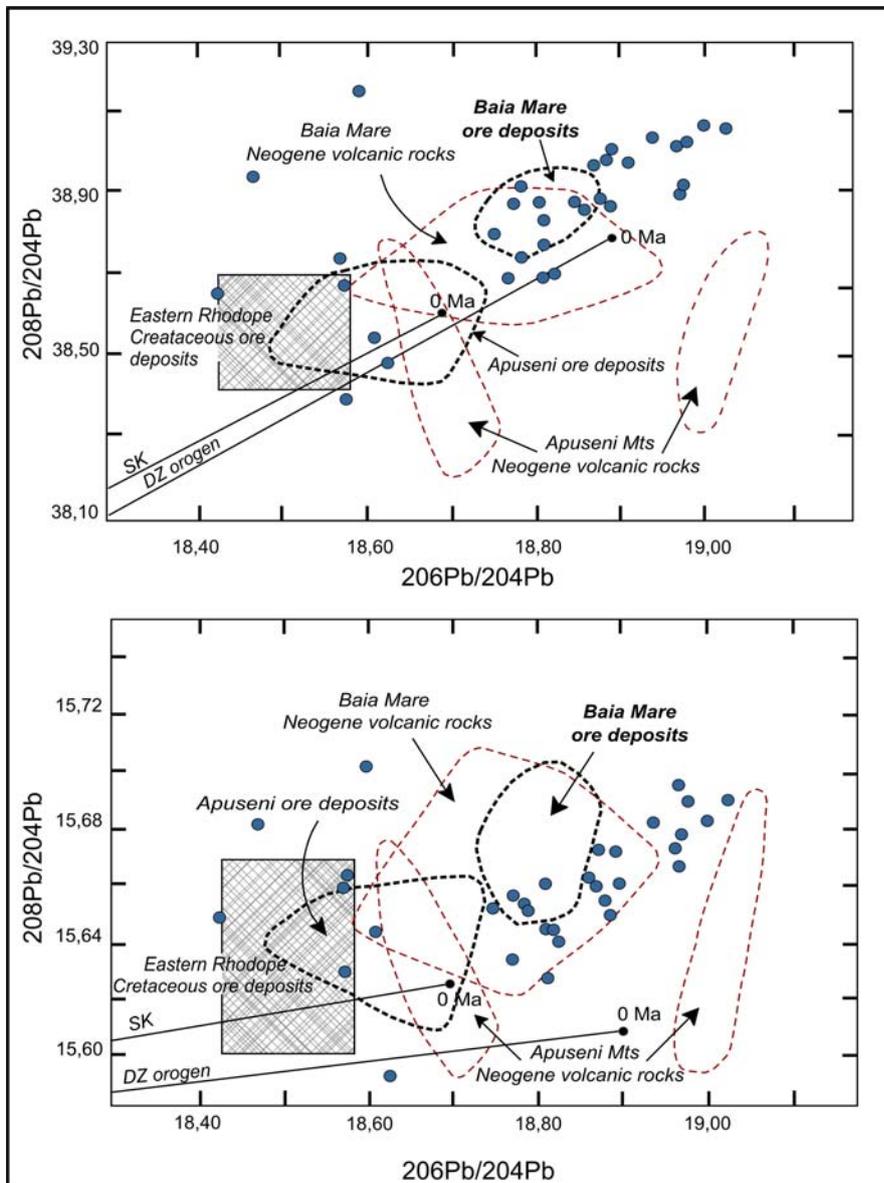


Abb. 123: Bleisotopendaten aus den Ost- und Südkarpaten nach (Marcoux 2002). Die Orogenkurven wurden nach Stacey, Kramers (1975) (SK) sowie Doe and Zartman (1979) (DZ) eingezeichnet. Es zeigt sich, dass die Gebiete Baja Mare und das Apuseni-Gebirge trotz der ähnlichen Genese deutlich zu unterscheiden sind.

Am Beispiel aus Rumänien ist zu sehen, dass innerhalb ähnlicher geologischer Genesebedingungen deutliche Unterschiede in der Bleisotopie zu erkennen sind. Im Gebiet von Baja Mare entspricht die Isotopie der Erze im Wesentlichen jener der Wirtsgesteine, im Apuseni-Gebirge trifft dies nur auf die Porphyryssysteme zu. Marcoux (2002) leitet dies aus den Equilibationsbedingungen zwischen Wirtsgestein und Fluid ab. Die „Übermacht“ der Intrusiva in den Porphyrysystemen des Apuseni-Gebirges und den Hydrothermalsystemen Baja Mares führen dazu, dass kaum ein Eintrag radiogenen Bleis aus anderen Quellen zu beobachten ist. Die auftretenden Karbonate in Baja Mare sind praktisch nicht radiogen. Die wesentlich weniger vom Fluid beeinflussten und in Flyschsedimenten und basischen kretazischen Vulkaniten angelegten Epithermalsysteme (Rosia Montana, Sacraimb, Baia des Aries) zeigen hingegen eine deutlich radiogene Signatur. Daher ist für die Bleiherkunft von eher fertilen Magmen einerseits und von der Remobilisierung aus den Metasedimenten und Vulkaniten andererseits auszugehen (Marcoux 2002).

Diskussion: Die durchgeführten Pb-Isotopenmessungen sind in der Qualität kaum ausreichend, um damit effizientes Fingerprinting zu betreiben. Wie aber an Hand eines Beispiels aus dem Bearbeitungsgebiet gezeigt werden konnte, bieten die Pb-Isotope im Bereich der Goldherkunftsbestimmung ein bisher kaum genutztes Werkzeug. Wichtig sind qualitativ hochwertige Analysen kritisch ausgewählter Proben. Die Herkunftsbestimmung kann nach starker Einschränkung der in Frage kommenden Vorkommen mittels der bereits aufgezeigten Methoden mit Hilfe der Bleisotope weiter eingeschränkt werden. Das Beispiel aus Rumänien zeigt, dass die in der Archäometallurgischen Literatur sehr häufig getätigte Herkunftsbestimmung „Rumänien“ damit hinterfragt werden könnte. Nicht außer Acht gelassen werden sollte dabei allerdings die allgegenwärtig mögliche Kontamination durch Bronze etc. der zu untersuchenden Artefakte.

5.5 Schmelzversuche

Die Gewinnung und Verarbeitung von Metallen aus Erzen erfolgt mittels chemischer und physikalischer Prozesse (Verhüttung), welche Einfluss auf den Spurenelementgehalt des Endproduktes haben. Im Gegensatz zu unedleren Metallen wie Eisen oder Kupfer ist bei Gold im Falle des Vorliegens als ged. Gold kein Reduktionsschritt notwendig.

Im Gegensatz zur Charakterisierung der Lagerstätten mittels Spurenelementen kann zum Vergleich der Lagerstätten mit daraus erzeugten Objekten (archäologische Artefakte) nur ein eingeschränktes Elementspektrum eingesetzt werden. Dies ist auf die während des Schmelzprozesses ablaufenden physikalischen (Verdampfen, Sublimieren) und chemischen (Oxidation, Reduktion) Vorgänge zurückzuführen (Eluère 1990).

Zur Simulation der Schmelzvorgänge wurde mittels einer Differenzthermoanalyse / Thermogravimetrie (DTA/TG Netzsch STA 409 PC Luxx) der Firma ARP GesmbH Leoben dieser Prozess im Mikromaßstab simuliert. Ziel der Messungen war einerseits die Beobachtung der thermisch erfassbaren Vorgänge während des Schmelzprozesses, andererseits die quantitative Bestimmung des Elementspektrums vor und nach dem Schmelzvorgang. Die Versuche wurden einerseits in oxidierendem Milieu durchgeführt (Luft als Medium), um ein Weichglühen geschmiedeter Proben zu simulieren, andererseits unter leicht reduzierenden Bedingungen (CO_2 / 5% H_2) um den Verhüttungsprozess unter Bedeckung mit Holzkohle nachzustellen. Für die Versuche wurden der Standard der norddeutschen Affinerie (NA-2) sowie eine Goldprobe aus Rumänien mit hohen Spurenelementgehalten herangezogen (Probe 352-1).

In Anhang auf CD (Ordner Thermoanalyse) sind die Diagramme der DTA/TG angefügt. Die Messkurven zeigen deutliche Massenänderungen bei Temperaturen bis etwa 700°C sowie unmittelbar nach dem Aufschmelzen, darüber scheinen die meisten chemischen und physikalischen Prozesse abgeschlossen zu sein. Bei der anschließenden Abkühlung kommt es zu keiner nennenswerten Massenänderung mehr. Bei reduzierenden Bedingungen ist generell eine Abnahme der Masse zu beobachten, bei oxidierenden Bedingungen generell eine Zunahme. Auffallend ist die starke Massenzunahme unmittelbar nach dem Aufschmelzen bei oxidierenden Bedingungen. Dies geht mit einer optisch nach dem Brennvorgang deutlich sichtbaren Schlackenbildung auf den Schmelztröpfchen einher. Daher sind hier das Verdrängen aus der Schmelze und das Aufoxidieren auf der Oberfläche spezifischer Elemente auf diese Beobachtung zurückzuführen. In Abb. 124 sind die Elementkonzentrationen nach den Schmelzversuchen aufgetragen. Dazu wurden die Schmelztröpfchen nach den Schmelzversuchen mittels der Laser Ablation analysiert. Dabei wurde auch die oberflächlich gebildete Schlackenschicht mitanalysiert. Da während der langsamen Abkühlung der Proben mit Sicherheit Inhomogenitäten (Seigerungen) entstanden sind, ist auch bei unbeeinflussten Elementen mit einer Messwertabweichung gegenüber den zertifizierten Werten zu rechnen. Es zeigt sich, dass manche Elemente unabhängig vom verwendeten Reaktionsgas stark angereichert werden (Se, Cd, Pb, zum Teil Te und Bi). Dabei ist bemerkenswert, dass jene Elemente

auch nicht im verschlackten Rand angereichert sind (Abb. 124 und Abb. 125). Die starke Abreicherung von Te ist für das Fingerprinting nachteilig und sollte im Detail nochmals getestet werden. In den verschlackten Rändern finden sich hingegen typische Schlackenelemente wie Fe, Cr, Mn, Co und Ni wieder, welche in der Schlackenschicht als stabile Oxide vorliegen. Auch Sn und Antimon zeigen ähnliches Verhalten. Bei reduzierenden Bedingungen treten außer bei den zuvor genannten Elementen kaum nennenswerte Abreicherungen auf, Cu sowie die PGE verhalten sich dabei am stabilsten. Die Schmelzversuche zeigen, dass manche Elemente beim Vergleich von Goldvorkommen und Artefakten gänzlich ungeeignet sind und manche nur mit Vorsicht eingesetzt werden dürfen. Dies ist weitestgehend vom Naturell des Verhüttungsvorganges bzw. eventuellem Tempern abhängig. Daher sollte bei der Analyse von Artefakten auf die Elementsuite ein genauer Blick geworfen werden. Artefakte mit Gehalten von prozentsensiblen Elementen wie beispielsweise Zn oder As wurden auf jeden Fall nicht oxidativ behandelt und sind damit bis auf die oben angeführten Elemente in ihrer Spurenelementzusammensetzung relativ unbeeinflusst.

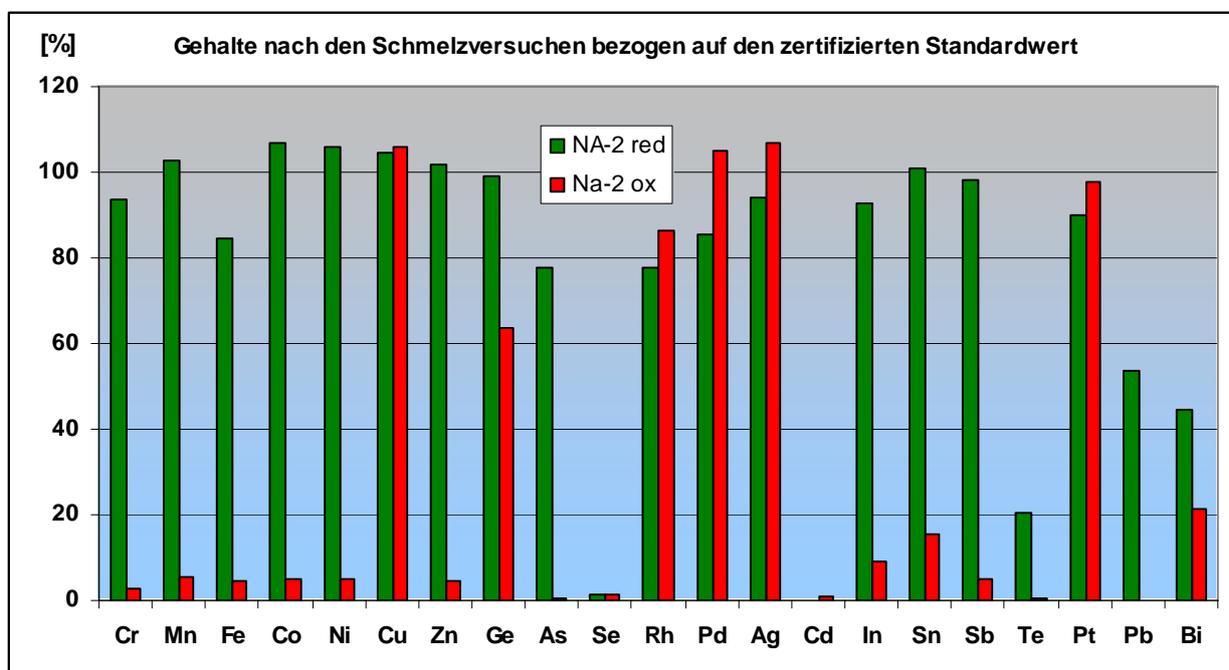


Abb. 124: Elementkonzentrationen des Standards NA-2 nach den Schmelzversuchen bei unterschiedlichen Reaktionsgasen. Die Werte sind auf die zertifizierten Konzentrationen bezogen.

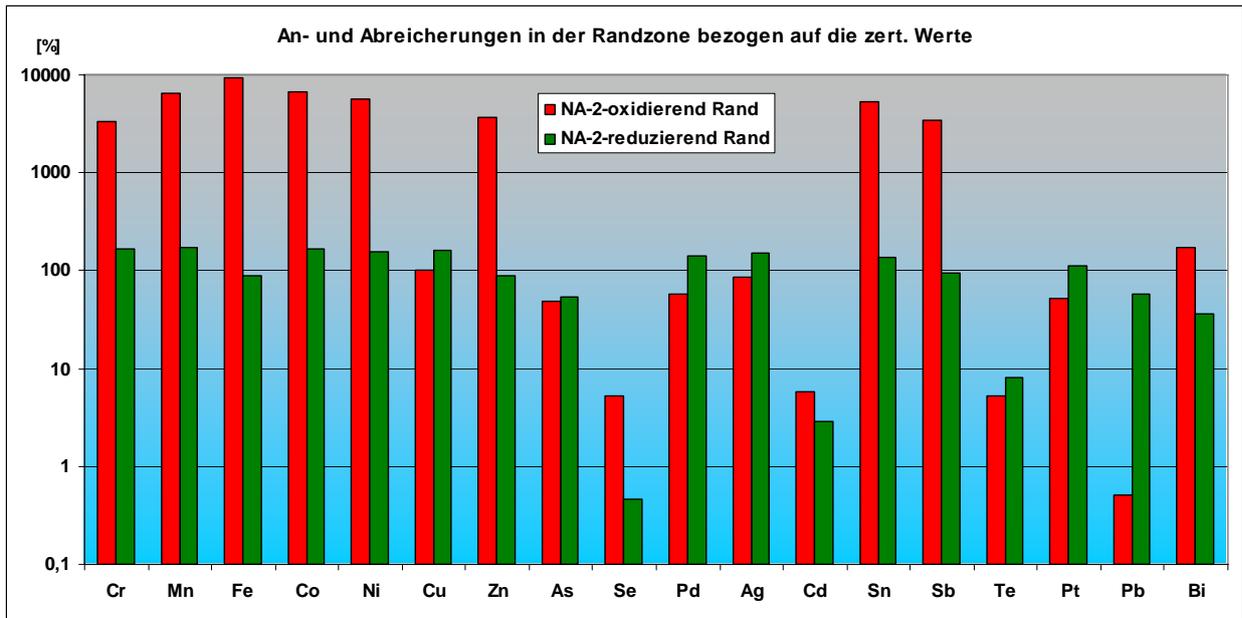


Abb. 125: Anreicherung und Abreicherung spezifischer Elemente innerhalb der Randzone der Schmelztröpfchen. Die Werte sind auf die zertifizierten Konzentrationen bezogen

5.6 Zinn in Goldvorkommen

Wie in den bisherigen Kapiteln gezeigt werden konnte, tritt das Element Zinn als wesentliches Spurenelement in vielen Goldproben, vor allem aber in Artefakten auf. Die Frage ist nun, welche Quellen es für diese Zinngehalte gibt. Wie in den Vorkapiteln bereits gezeigt wurde, enthalten die Artefakte tendenziell mehr Zinn als die meisten Goldvorkommen, viele der Primärvorkommen enthalten praktisch überhaupt kein Zinn. Die Ursachen der Zinngehalte in Goldartefakten kann auf zwei Punkte reduziert werden: (1) Kogenese von Zinn und Gold in einer Vererzungsparagenese, (2) Kontamination von Gold während der Verhüttung – einerseits durch Zinnstein sowie gediegen Zinn.

In Abb. 126 sind die – unabhängig des Lagerstättentyps nach Staaten zusammengefassten – Vorkommen mit Zinngehalten über 10 ppm und die untersuchten Artefakte dargestellt. Letztere heben sich dabei deutlich ab.

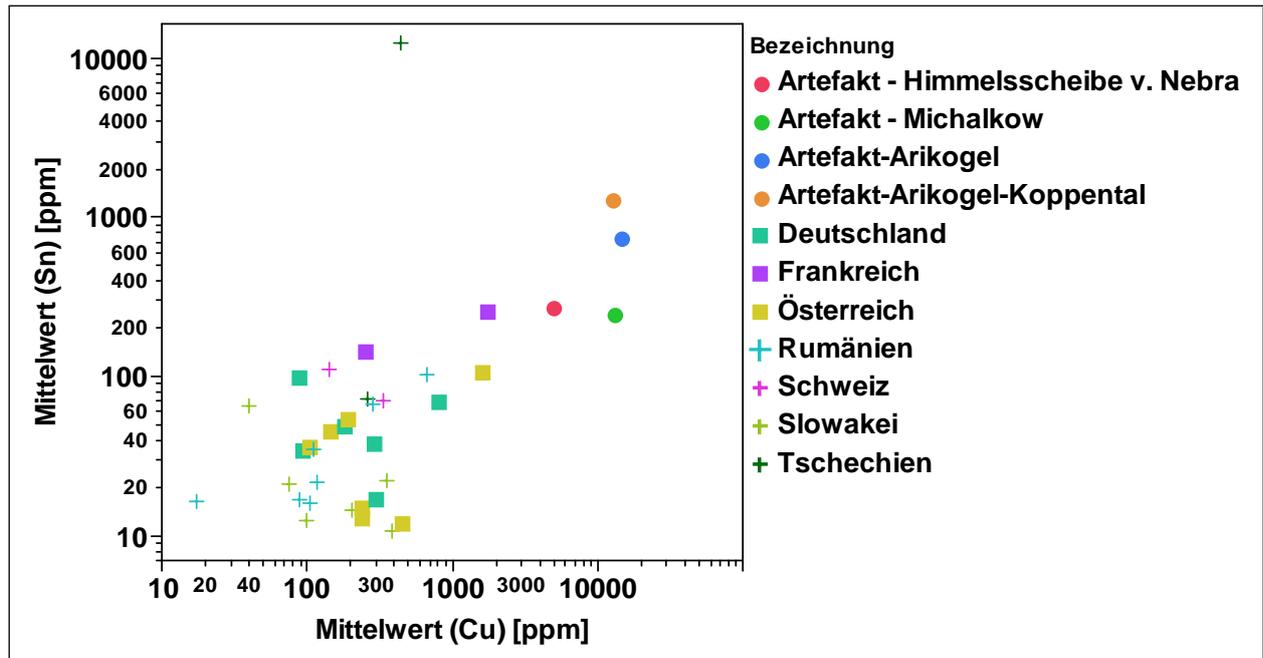


Abb. 126: Vorkommen mit mehr als 10 ppm Sn im Gold (Mittelwert) aufgetragen gegenüber Cu. Die Artefakte heben sich deutlich hervor. (Mittelwerte, n>25)

5.6.1 Lagerstättenbeispiele für Zinn-Goldparagenesen

Das gemeinsame Auftreten von Zinn und Gold innerhalb eines Vorkommens ist aus geochemischen Aspekten eher ungewöhnlich. Dennoch treten diese Vorkommen auf, wie an einem Beispiel gezeigt werden soll. Die Goldvorkommen im Ostalpin südlich des Tauernfensters beinhalten in der Kreuzeckgruppe polymetallische Ag-Au-Pb-Zn-W-Sn-Vererzungen (Abb. 127). Die Vererzungen im Bereich der südlichen Kreuzeckgruppe werden als an periadriatische, oberflächennahe Intrusivkörper gebunden angesehen (Feitinger 1995), die besondere Mineralogie ist auf die Remobilisation aus altpaläozoischen Sedimenten zurückzuführen. Die Erze führen teils erhebliche Mengen an Zinn als auch an Wolfram, wie in Abb. 128 zu sehen ist. Ein aus den untersuchten Erzen der Draßnitz (Abb. 128) verhüttetes Ag-Au Erz hat mit Sicherheit Sn-Gehalte im Prozentbereich, Hocartit und Zinnkies sind die wesentlichen Zinnträger der Paragenese und können wegen ihres sulfidischen Charakters auch verhältnismäßig leicht verhüttet werden. Ähnliche Vererzungen wie in der Kreuzeckgruppe werden aus dem Gebiet Dúrico-Beirã in Portugal beschrieben (Couto und Borges 2007).

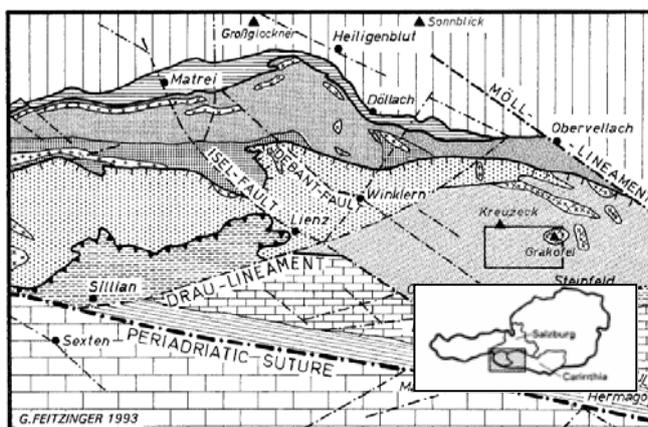


Abb. 127: Übersicht über die geographische Position der Vorkommen in der Kreuzeckgruppe (aus Feitinger 1995).

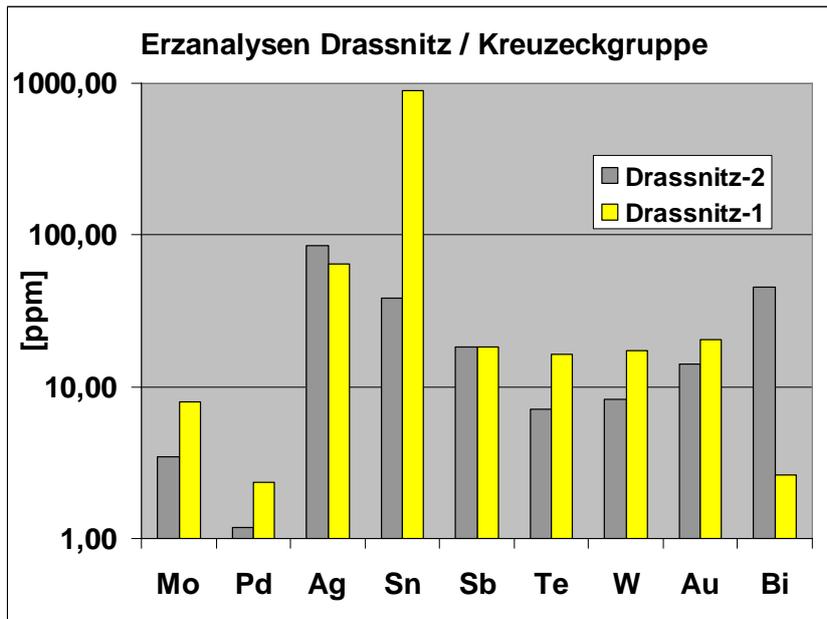


Abb. 128: Analysen von Erzen der Lokalität „Draßnitz“, südliche Kreuzeckgruppe. Zinn tritt in manchen Proben in Gehalten bis zu 1000 ppm auf, daneben sind die Elemente Mo und W charakteristisch für die Erzparagenese. Messung mittels Vollaufschluss und ICP-MS.

5.6.2 Kontamination von Artefakten mit Zinn während der Verhüttung

Der Verhüttungsprozess ist, wie im letzten Kapitel beschrieben, äußerst kritisch für die Spurenelementzusammensetzung des geschmolzenen Goldes. Auf verschiedene Art und Weise können während des Verhüttungsvorganges Zinn und andere Spurenelemente in das Produkt gebracht werden. (1) Verschleppung von Zinn aus dem Erz oder Zuschlagstoffen, (2) Kontamination aus dem Tiegel. Der zweite Punkt wurde bereits abgehandelt. Aus dem Erz können nun verschiedenen Zinnträger übergeführt werden:

5.6.2.1 Verschleppung von gediegenem Zinn, Beispiel am Goldvorkommen Pukanec

Der ehemalige Bergbauort Pukanec liegt am südwestlichen Auslauf des Slowakischen Erzgebirges, im Randbereich des Stratovulkans „Banska Stiavnica“. Bei der Lagerstätte handelt es sich um epithermale Gangvererzungen die während der Spätphase der vulkanischen Tätigkeit im Miozän (oberes Sarmat und unteres Baden) gebildet wurden (Abb. 129). Die Gänge sind bis in eine Teufe von 150 Metern supergen überprägt, was auch den reich vererzten Bereichen entspricht, welche im Mittelalter bevorzugt abgebaut wurden. In praktisch allen Fließgewässern der Umgebung treten Goldseifen auf. Im Zuge zweier Diplomarbeiten wurde die Genese des Vorkommens sowie des Seifengoldes in den umliegenden Flüssen detailliert untersucht. Dabei konnten in den supergenen Erzen auch Partikel von gediegenem Zinn erkannt werden. Die Erze bestehen überwiegend aus Tonmineralen sowie Mn- und Fe-Oxiden und -hydroxiden. Es handelt sich dabei um die supergen überprägten Lagerstättenteile epithermaler Gang- und Stockwerksvererzungen (Abb. 130 bis Abb. 132). Das supergene Erz enthält als Wertmineral in schwankenden Gehalten ged. Gold. Daneben tritt – als erstmalige Beschreibung dieses Minerals in der Slowakei – gediegen Zinn auf. Es handelt sich dabei um Partikel mit einer Größe von bis zu knapp einem Millimeter und einem lamellaren Aufbau (Abb. 133 bis Abb. 134).

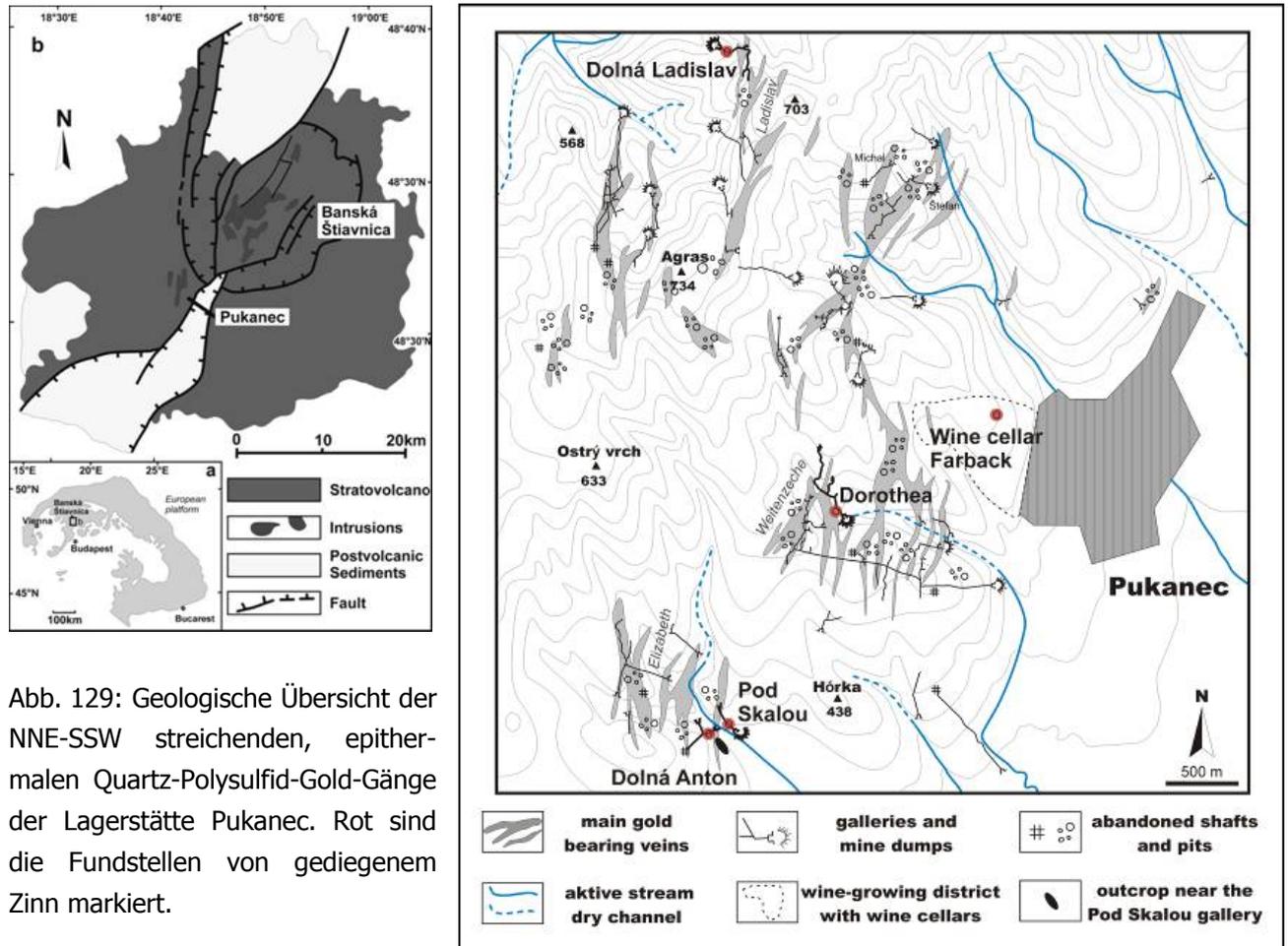


Abb. 129: Geologische Übersicht der NNE-SSW streichenden, epithermalen Quarz-Polysulfid-Gold-Gänge der Lagerstätte Pukanec. Rot sind die Fundstellen von gediegenem Zinn markiert.



Abb. 130 und Abb. 131: Supergenes Erz aus Pukanec unter Tage und im Labor.

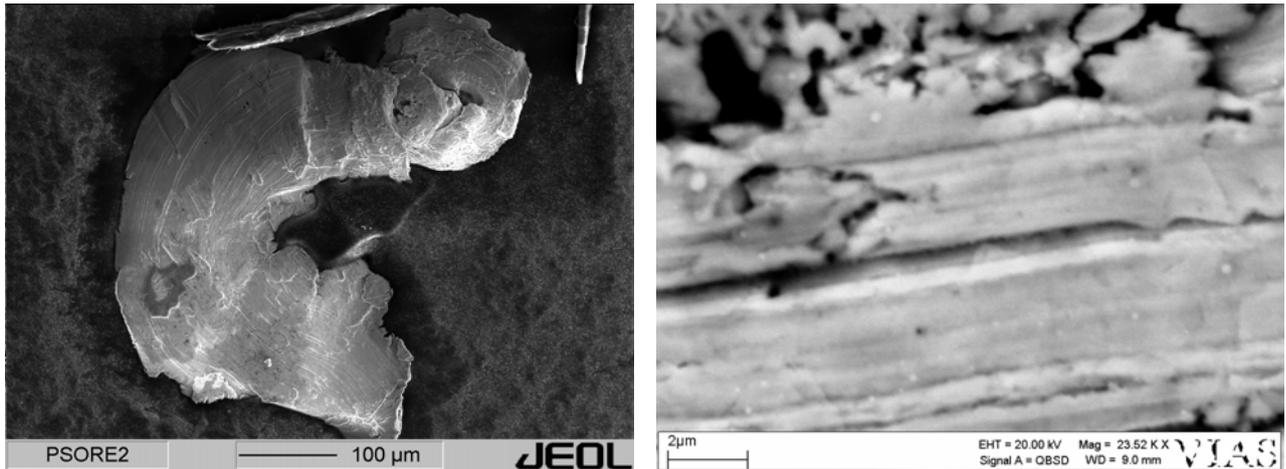


Abb. 132 und Abb. 133: Korn von gediegenem Zinn der Lokalität „Dorothea“. Insgesamt wurde an fünf Lokalitäten gediegenes Zinn gefunden.

Mengenmäßig ist der Anteil an Körnern des gediegenen Zinns im Vergleich zum Gold schwer abzuschätzen, auf die gesamte Probenahme im Gebiet berechnet ist aber von etwa einem Korn Zinn auf 200 Körner Gold auszugehen, wobei die Zinnkörner geschätzt höchstens ein Zehntel der Masse der Goldkörner ausmachen. Dies würde aber beim gemeinsamen Aufschmelzen während der Verhüttung noch immer einen Anteil von 500 ppm Zinn im Gold ausmachen.

Da es sich bei ged. Zinn um ein exotisches Mineral handelt, welches in der Literatur spärlich beschrieben ist (Dekov et al. 1996, Bortnikov 2006), war die Frage berechtigt, ob es sich bei den Körnern um eine eventuelle Kontamination durch die Probenahme oder anderer anthropogener Einflüsse handelt. Erste Hinweise auf die Echtheit ergaben sich schon aus der Mikrostruktur der Oberfläche (Abb. 133), weitere Hinweise ergaben sich aus der internen Mikrostruktur. Auf Grund der schwierigen Präparation der kleine Körner wurde auf das Verfahren des Focused Ion Beams zurückgegriffen. Dabei wird mit beschleunigten Galliumionen, auf die Probe geschossen und diese dabei gezielt abgetragen, was eine sehr gut polierte Oberfläche zur Folge hat (Abb. 134). Die Untersuchungen wurden am Institut für Nichteisenmetalle der Montanuniversität Leoben durchgeführt. Wie in Abb. 135 zu sehen ist, handelt es sich um überwiegend Zinn mit Einschlüssen eines Sn-Cu-Sb-Mineral. Bei diesem Einschlüssen könnte es sich um das Mineral Sorosit - $\text{Cu}(\text{Sn}, \text{Sb})$ handeln (Barkov et al. 1998).

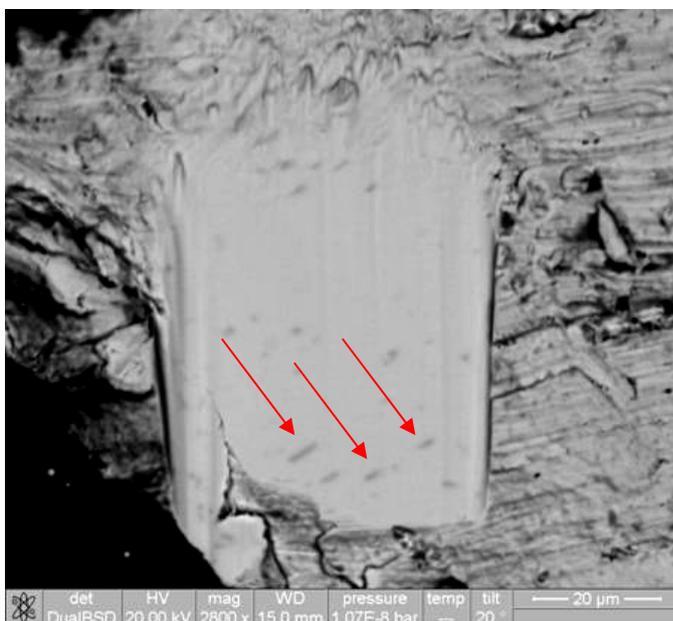


Abb. 134: Mittels Focused Ion Beam anpoliertes Zinnkorn, auffällig die markierten Einschlüsse.

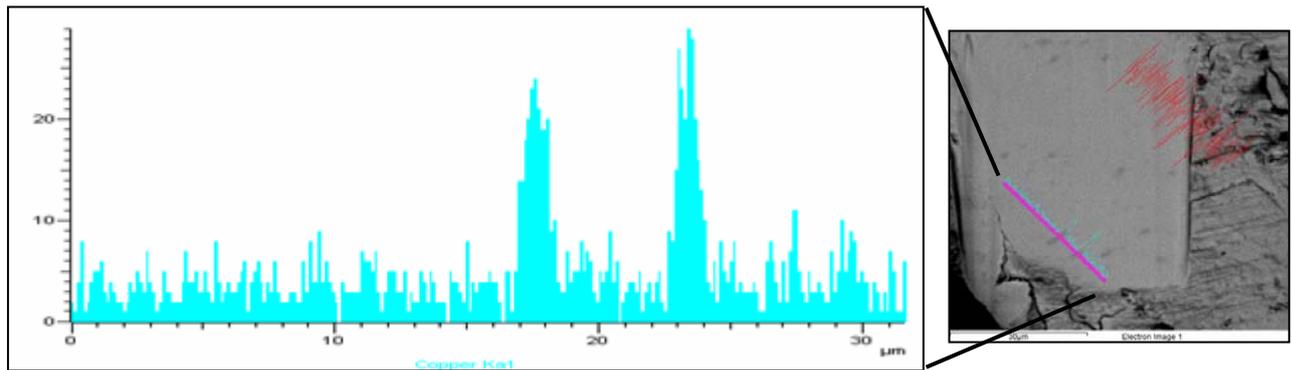
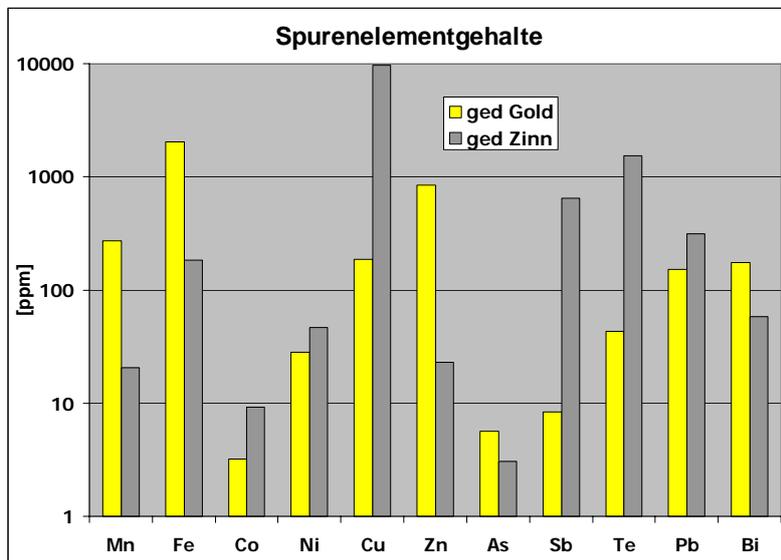


Abb. 135: EDX-Linienscan über die Einschlüsse. hinweg. Es konnte bis zu 30% Kupfer in den Einschlüssen detektiert werden (Skala links in Gew%).

Mittels LA-ICP-MS wurden auch die Zinnproben auf den Spurenelementgehalt hin untersucht. Dabei zeigen – wenig überraschend, die Elemente der Einschlussphasen (Cu, Sb) sowie Te die höchsten Konzentrationen in den Körnern. Daneben treten eine Reihe weiterer Spurenelemente auf (Abb. 136).



Vergleicht man nun die Spurenelementsignatur des Zinns mit jener des Goldes von Pukanec, so fällt doch eine deutliche Ähnlichkeit der Vorkommen auf.

Insgesamt sprechen also alle Untersuchungen für eine natürliche Herkunft des ged. Zinns. Für die Archäometallurgie stellt dieser Fund eine weitere Möglichkeit der Erklärung für die teilweise sehr hohen Zinngehalte vieler Artefakte dar.

Abb. 136: Vergleich der Spurenelementgehalte in den Goldpartikeln und im gediegenen Zinn des Vorkommens Pukanec. Die meisten Elemente zeigen eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Gold- und Zinnpartikeln.

5.6.2.2 Vergesellschaftung von Kassiterit und ged. Gold

Das Mineral Kassiterit tritt so wie Gold häufig in Seifenlagerstätten auf. Auch in den in diesem Projekt untersuchten Seifengoldproben konnte wiederholt Zinnstein festgestellt werden. Tab. 18 zeigt jene Vorkommen, wo Kassiterit erkannt werden konnte. Dabei handelt es sich aber eher um zufällig im hochkonzentrierten Konzentrat entdeckte Körner, der Anteil an Vorkommen mit deutlichen Gehalten an Zinnstein dürfte in der Realität bei weitem höher liegen.

Tab. 18: Untersuchte Vorkommen mit Kassiterit im Konzentrat oder als Einschlüsse im Gold.

Pr. Nr.	Lokalität	Land	Einschlüsse	Verwachsungen
358-3	Zlate Hory / Zuckmantel	Mähren	"Limonit", Chalcopyrit, Baryt, Zinnstein, Pyrit	Zinnstein
413-1	Vestrev	Böhmen	Zinnstein, Pyrit	
421-1	Klinec	Böhmen	Zinnstein, Galenit	
435-1	Rhein bei Rosenau	Frankreich		Zinnstein Ilmenit, Ca-Spinell

Die Proben der Paläoseifen Böhmens zeigen dabei ein ganz besonderes Phänomen. Es konnten an mehreren Körnern Einschlüsse von Kassiterit innerhalb des Goldes festgestellt werden (Abb. 137 und Abb. 138). Über die Genese dieser Körner ist nichts bekannt, auch in der Literatur fehlen vergleichbare Beispiele. Da es sich bei beiden Vorkommen (Vestrev und Klinec) mit dieser Beobachtung um permokarbone Paläoseifen des Old Red Kontinents handelt, wäre ein Zusammenhang mit der Bildung von Paläoseifen denkbar.

Bei Kassiterit stellt sich nun die Frage, ob und wie dieser in metallischer Form in das Gold gelangen könnte. Die Verhüttung von Zinnstein unter reduzierenden Bedingungen zu metallischem Zinn zeigen die Untersuchungen von Nickel (2003). Dabei wurden mit Hilfe von Holzkohle reduzierende Bedingungen geschaffen und ein Gemisch aus Gold, Kassiterit und Holzkohle geschmolzen. Nimmt man nun insbesondere die Einschlüsse von Kassiterit in den Goldkörnern her, so sind diese mit einer Größe von um die 20 µm geradezu dafür prädestiniert. In wie weit die Spurenelemente aus dem Kassiterit in das Gold übergehen, müsste durch Verhüttungsversuche im Detail geklärt werden. Allerdings ist davon auszugehen, dass die meisten der in Abb. 136 angeführten Elemente auf Grund des lithophilen Charakters tendenziell verschlacken.

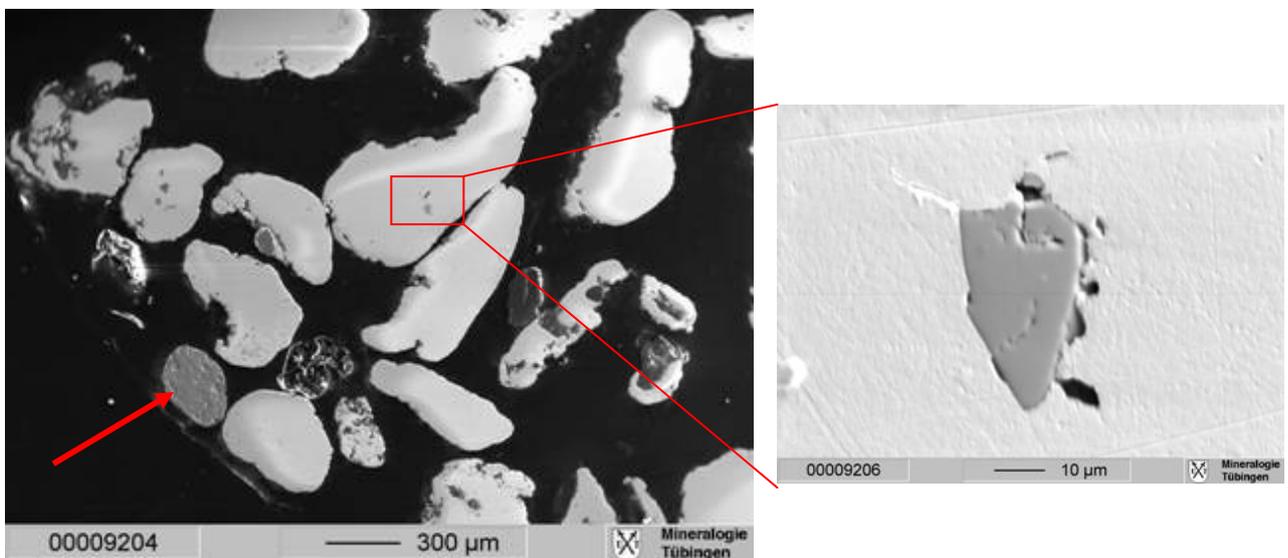


Abb. 137 und Abb. 138: Das linke Bild zeigt ein Streupräparat von Goldmikronuggets im BSE-Bild der Mikrosonde. Der untere Pfeil zeigt ein Kassiteritkorn, der obere einen Kassiteriteinschluss innerhalb eines Goldnuggets. Im rechten Bild die Detailaufnahme des Kassiteriteinschlusses (Probe 413-1, Vestrev, CZ: Paläoseifen aus dem Riesengebirge)

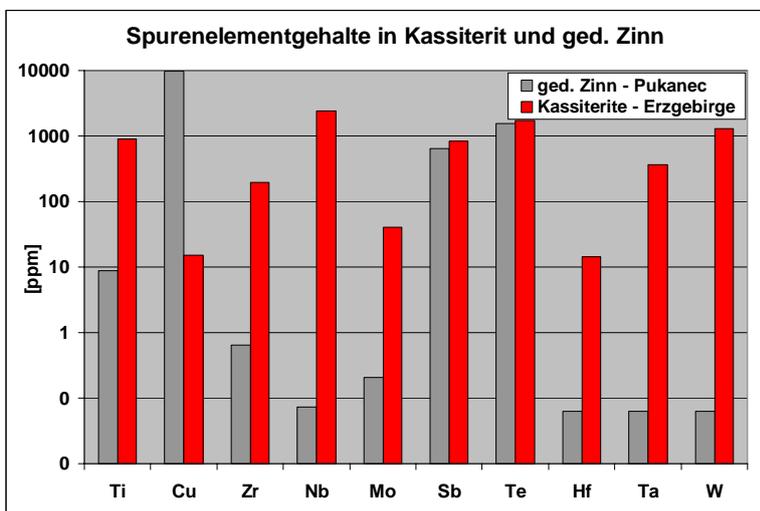


Abb. 139: Gegenüberstellung der Spurenelementgehalte in ged. Zinn und Kassiterit. Es spiegelt sich klar der geochemische Charakter des oxidischen Zinnsteins im Vergleich zum metallischen ged. Zinn wider. (Messungen beider Proben mittels LA-ICP-MS)

Diskussion: Die in Artefakten festgestellten Gehalte an Sn heben sich deutlich von jenen der untersuchten Vorkommen ab. Neben der schon besprochenen, teilweise sicher auftretenden Kontamination mit Bronze oder anderen Zinnlegierungen sind aber auch andere Ursachen sehr wahrscheinlich. Die Entdeckung von ged. Zinn in supergen überprägten Epithermalsystemen ist zwar noch ein Einzelfall – eine gezielte Suche in ähnlichen geologischen Positionen könnte aber für weitere Vorkommen dieser Art sorgen. Das gediegene Zinn würde beim Schmelzprozess auf alle Fälle in das Gold legieren. Schon die Gehalte an Zinn in Pukanec würden im Gold geschätzt einige 100 ppm Zinn bewirken.

Das Vorkommen von Kassiterit gemeinsam mit Gold sowie die Verhüttungsversuche von Gumprich (2004) zeigen, dass auch Kassiterit eine effektive Quelle für das Zinn im Gold ist.

Ein Augenmerk sollte aber auf alle Fälle auf die Kupfergehalte des Goldes gelegt werden, da allein die Cu- und Sn-Gehalte oftmals einen Hinweis auf eine Kontamination der Artefakte mit Bronze zeigen und kaum mehr nach einer anderen Quelle des Zinns gesucht werden muss.

6 Gesamtdiskussion

Ziel der vorliegenden Arbeit war festzustellen, inwieweit Spurenelementsignaturen zur Herkunftsbestimmung von Goldartefakten einsetzbar sind. Neben grundlegenden Arbeiten (Probenahme, Mikroskopie, EMS) nahm die Spurenelementanalytik mittels LA-ICP-MS den Hauptteil der Arbeit ein. Die Analyse von etwa 2500 Messpunkten an Proben von etwa 150 Vorkommen ermöglichte erstmals den umfangreichen Vergleich der großen Lagerstättenprovinzen Mitteleuropas anhand von Spurenelementen, deren Gehalte im ppm-Bereich verlässlich gemessen werden konnten. In einer systematischen Herangehensweise wurden folgende vier Hauptschwerpunkte systematisch abgearbeitet:

(1) Unterscheiden sich Goldvorkommen grundsätzlich durch ihre Spurenelementsignatur, (2) Wie hoch ist die Streuung innerhalb der Vorkommen und wodurch ist sie begründet, (3) Welche Einflussfaktoren können die Spurenelementsignaturen von ged. Gold nach dessen Bildung in den Primärvorkommen verändern. (4) Auswirkungen des Verhüttungsprozesses auf die Spurenelementsignatur

Zur Klärung des ersten Punktes wurden die untersuchten Vorkommen in genetische Gruppen unterteilt und diese anhand der Spurenelementsignaturen verglichen. Dabei zeigte sich, dass signifikante Unterschiede zwischen den Vorkommensgruppen erkannt werden konnten. Dabei spiegelt die Spurenelementsignatur klar die genetischen Hintergründe der Goldvorkommen wider. Allerdings zeigen viele Goldvorkommen auf Grund ähnlicher Genese, aber unterschiedlicher Nebengesteine eine sehr unspezifische Signatur, welche die Einstufung unter Umständen wesentlich erschwert. Weiters treten nur in Ausnahmefällen Signaturen auf, welche spezifisch für ein spezielles Vorkommen sind. Auf jeden Fall ist aber die Unterscheidung bzw. auch die Zusammenfassung größerer Lagerstättenprovinzen (Neogene Vorkommen, Tauerngoldgänge, präalpidische Vorkommen der Westkarpaten) in den meisten Fällen möglich.

Der zweite Punkt stellt nach den Erkenntnissen dieser Arbeit eine große Herausforderung der Provenienzanalyse dar. Wie in den Untersuchungen dargelegt wurde, streuen die Gehalte innerhalb eines Vorkommens bisweilen um mehr als vier Zehnerpotenzen. Es konnte gezeigt werden, dass die Elemente sehr unterschiedlichen Charakter in Bezug auf die Verteilung in den Goldnuggets zeigen. Manche Elemente (Ag, Cu, Pd) zeigen überwiegend geringe Streuung und treten überwiegend als Legierung mit dem Gold auf. Hingegen zeigen die PGE außer Pd sehr refraktären Charakter, ebenso sind Bi und Te extrem heterogen verteilt. Dies ist insbesondere bei hohen Spurenelementgehalten der Fall, als Ursache dafür konnte in den meisten Fällen die Bindung der Spurenelemente an diskrete Einschlüsse festgestellt werden, was teilweise durch Paralleluntersuchungen (EMS, REM) belegt werden konnte. Insgesamt zeigt sich, dass die wenigsten Elemente tatsächlich eine echte Legierung mit dem Gold bilden und daher die Gehaltsbestimmung mittels Laser Ablation mit Vorsicht zu betrachten ist. Bei entsprechender Anzahl an Messpunkten erreicht man aber zumindest eine entsprechende statistischen Aussage. Beim Vergleich mit dem Artefaktgold ist hier aber insbesondere auf die Verhüttungsprozesse und deren Auswirkung auf die in den Einschlüssen vorhandenen Spurenelemente zu achten, was im vierten Punkt betrachtet wurde.

Im dritten Punkt wurde auf die Veränderung der Spurenelementsignatur durch extrinsische Prozesse eingegangen. Seit langem bekannt ist die „Entsilberung“ der Randbereiche und teilweise auch von gesamten Goldkörnern durch geochemische Prozesse während einer supergenen Überprägung der Primärlagerstätte sowie während des Transports in Bächen und Flüssen. Es konnte allerdings gezeigt werden, dass die meisten Elemente von diesen Prozessen nicht derart stark betroffen sind, dass die Signatur unkenntlich wäre. Stark betroffen von einer Abreicherung sind jedoch einige, im Gold relativ häufig anzutreffende Elemente wie Silber und Kupfer. Interessanter Weise bilden gerade diese Elemente mit Gold meist eine Legierung. Andere Elemente reichern sich hingegen leicht an (etwa Blei, Eisen). Nicht

klar ist die Einwirkung dieser Prozesse auf Mikroeingüsse im Gold, Eingüsse sulfidischer Natur wären durch oxidische Prozesse besonders gefärdet, was sich auch durch das Fehlen (großer) sulfidischer Eingüsse in weit transportiertem Flussgold gezeigt hat. Insgesamt sind die beschriebenen Prozesse jedoch nur untergeordnet für eine Beeinflussung der Spurenelementsignatur verantwortlich und wirken sich nicht gravierend auf die Provenienzanalyse aus. Zu beachten ist der Silbergehalt, welcher oftmals in den Randbereichen deutlich niedriger ist. Sehr leicht kann die Gehaltsbestimmung mittels LA-ICP-MS bei Nichtbeachtung dieser morphologischen Parameter dann zu falschen durchschnittlichen Silbergehalten führen.

In einem weiteren Schritt wurde der Einfluss des Verhüttungsprozesses auf die Spurenelementsignatur betrachtet. Dabei wurden sowohl oxidische als auch reduzierende Bedingungen untersucht. Generell bewirkte das Schmelzen eine starke Homogenisierung der Spurenelemente im Gold. Die meisten chalcophilen und siderophilen Elemente zeigen bei (bei prähistorischer Verhüttung anzunehmenden) reduzierenden Bedingungen keine Gehaltsveränderung. Neben den lithophilen Elementen zeigen jedoch auch Se, Te, Cd, Pb einen deutlichen Konzentrationsverlust während des Schmelzens. Das Verhalten der PGE konnte nicht eindeutig geklärt werden, die Bildung von Eutektika mit Schmelzpunkten nahe oder unter jenem von Gold ist aber vielfach anzunehmen und daher auch die Homogenisierung von PGE-Mikroeingüssen im Gold. Ansatzweise ist dies in den Artefakten durch die wesentlich homogener verteilten PGE bei insgesamt höheren PGE-Gehalten zu beobachten. Insgesamt wirkt sich der Schmelzprozess je nach Element sehr unterschiedlich aus und muss beim Vergleich der Goldvorkommen mit den Artefakten auf jeden Fall miteinbezogen werden.

Die Kontamination während des Verhüttungsprozesses ist ein weiterer, bisher wenig beachteter Punkt bei der Provenienzanalyse. Es konnte gezeigt werden, dass die untersuchten Artefakte mit großer Wahrscheinlichkeit mit Bronze kontaminiert wurden. Das Hauptproblem dabei stellt die unkontrollierte Kontamination mit Spurenelementen aus der Bronze dar, die Elemente Kupfer und Zinn sind deshalb für die Provenienzanalyse als unbrauchbar anzusehen.

Unter Beachtung der oben genannten Einflussfaktoren konnte das Herkunftsgebiet der Himmelscheibe von Nebra deutlich eingeschränkt werden. Als probate Unterscheidungsmethode haben sich die Verhältnisse der PGE untereinander herausgestellt – was einen Rückschluss auf die Genese erlaubt und damit oftmals eine wesentliche Gebietseinschränkung zulässt. Weitere Untersuchungen ähnlicher Vorkommen anderer Lokalitäten werden zeigen, ob die postulierte Herkunft weiter bestehen wird. Die Vorkommen aus dem mitteldeutschen Raum (Thüringen, Vogtland) sind auf Grund der Spurenelemente und hier insbesondere auf Grund der Platingruppenelementsignaturen als Quelle des Goldes der Himmelscheibe von Nebra unwahrscheinlich. Auch ist der Silbergehalt dieser Vorkommen um einige Prozentpunkte zu niedrig. Ebenso zeigte die multivariate Auswertung, dass diese Vorkommen aus dem Nahbereich des Fundortes der Himmelscheibe höchstwahrscheinlich nicht zur Herstellung des Goldes der Himmelscheibe eingesetzt wurden. Es zeigte sich, dass unter den untersuchten Vorkommen jene der Karpaten und des Alpenraumes sehr gute Übereinstimmung mit dem Gold der Himmelscheibe von Nebra zeigen. Eine Gebietsausdehnung in Richtung des Balkans bzw. Wiederholungsmessungen werden zeigen, wie solide diese Ergebnisse sind. Auch die Einbeziehung isotopischer Methoden sollte versucht werden, die Messung stabiler Isotope (Pb, Sn, Cu) an Goldproben steht noch ganz am Anfang, bietet aber mit Sicherheit ein bisher ungenütztes Werkzeug.

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass die Herkunftsbestimmung mittels Spurenelementanalytik von einer Vielzahl von Faktoren beeinflusst wird und deren Durchführung und die Interpretation der Daten mit gebotener Vorsicht durchgeführt werden muss. Andererseits zeigte sich, dass insbesondere die Ultraspurenanalytik einiger Elemente sehr gute Ergebnisse bringt und Möglichkeiten weiterer

Ansatzpunkte bietet. In Kombination mit der Messung stabiler Isotope ergeben sich interessante Aspekte für spannende Weiterentwicklungen in der Zukunft der Provenienzanalyse.

7 Literaturverzeichnis

- Alig M. & Senti R. (1999): Mesothermal gold mineralization at Gondo and Crodo, Central Alps. Unveröffentlichte Diplomarbeit, Universität Bern.
- Almeida VB., Gianetti B. (2003). Electrochemical study of arsenopyrite weathering. *Physical Chemistry Chemical Physics*.
- Andráš P, Luptáková. J., Kotulová J. (2003). Evolution of Ore-forming fluids at Pezinok-Kolársky Vrch Sb-Au deposit (Western Carpathians, Slovakia). *Acta Mineralogica-Petrographica Abstract Series 1*: 5.
- Friedrich AM.et al. (1999) Short-lived continental magmatic arc at Connemara, western Irish Caledonides; implications for the age of the Grampian Orogeny *Geology 27*: 27-30
- Baker, J., S. Stos, et al. (2006). Lead isotope analysis of archaeological metals by multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Archaeometry 48*: 45-56.
- Bakker R. J. (2002): Computerprogramm ISOC; Version 01/02, Chem. Geology paper
- Bakos F. (2004). Zlato na Slovensku. Bratislava, Slovensky Skauting.
- Bakos F., Chovan M., et al. (2002). Gold Mineralization in the Tatric Tectonic Unit (Western Carpathians). *Geologica Carpathica*.
- Bakos F , et al. (2002). "Gold Mineralization in the Tatric Tectonic Unit (Western Carpathians)." *Geologica Carpathica*.
- Bartelheim, M., Niederschlag, E. (1998): Untersuchungen zur Buntmetallurgie, insbesondere des Kupfers und des Zinns, im sächsisch-böhmischen Erzgebirge und dessen Umland. *Arbeits- und Forschungsber. zur sächsischen Bodendenkmalpflege 40*
- Barton, MD (1980): The Ag-Au-System, *Economic Geology*; April 1980; v. 75; no. 2; p. 303-316
- Beane, RE., Titley, S.R. (1981): Porphyry Copper Deposits Part II. Hydrothermal Alteration and Mineralization; in 75th Anniversary Volume, *Economic Geology*, pages 235-269.
- Begemann F. et al. (1999): Tracing ancient tin via isotope analyses. *Der Anschnitt, Beiheft 9*, 277-284
- Bendall C. (2003). The Application of Trace Element and Isotopic Analyses to the Study of Celtic Gold Coins and their Metal Sources. *Geowissenschaften. Frankfurt, Johann Wolfgang Goethe Universität. PhD*: 283.
- Berbeleac I (2003). Some features of neogene volcanic structures and metallogenic products from voia area, metaliferi mountains, Romania. *Acta Mineralogica-Petrographica Abstract Series 1*: 12.
- Bistacchi A DPG, Massironi M, Zattin M, Balestrieri ML (2001) The Aosta-Ranzola extensional fault system and Oligocene-Present evolution of the Austroalpine-Penninic wedge in the northwestern Alps. *Int J Earth Sciences (Geol Rundsch) 90*: 654-667.
- Bojar HP., Mogessie A., Thalhammer O. (1998): The mineralogy and genesis of the electrum-arsenopyrite mineralisation at Straßegg, Breitenau am Hochlantsch/Gasen (Styria, Austria). *Mitteilungen des naturwissenschaftlichen Vereines für Steiermark*, 128, 57-76.
- Borg G.,Frotzsch M. (2004): Übersichtsuntersuchung (Pilotstudie) zu Gehalten und Verteilung der Edelmetalle (Au und PGE) in Bohrkernproben des Kupferschiefers sowie hangender und liegender Bereiche. unveröffentlichter Bericht für das Geologische Landesamt Sachsen-Anhalt
- Brockner W., Klappauf, L. (1993): Spätantike Metallgewinnung und -verarbeitung im Harzraum. In: H. Steuer/U. Zimmermann (Hrsg.) *Montanarchäologie in Europa. Berichte zum internationalen Symposium „Frühe Erzgewinnung und Verhüttung in Europa“ in Freiberg vom 4.-7.10.1990. Sigmaringen 1993*, 177-182
- Cabral AR et al. (2002). The Serra Pelada Au-Pd-Pt deposit, Carajas Mineral Province, Northern Brazil: Reconnaissance mineralogy and chemistry of very high grade palladian gold mineralization. *Economic Geology and the Bulletin of the Society of economic geologists 97*: 1127-1138.
- Chapman R. et al. (2006). Microchemical characterisation of natural gold and artefact gold as a tool for provenancing prehistoric gold artefacts: A case study in Ireland. *Applied Geochemistry 21*: 904-918.
- Chapman, R., Mortensen J.(2006). Application of microchemical characterization of placer gold grains to exploration for epithermal gold mineralization in regions of poor exposure. *Journal of Geochemical Exploration 91*: 1-26.
- Chapman RJ. et al. (2006): Microchemical characterisation of natural gold and artefact gold as a tool for provenancing prehistoric gold artefacts. *Appl. Geochemistry 21 (2006)*: 904-918
- Chovan M, et al. (1997). Stibnite Mineralization of Western Carpathian and Eastern Alps. *Geological and Geochemical Features. Geologica Carpathica reviewed article*.

- Ciobanu CL. et al. (2002). Regional setting and geochronology of the Late Cretaceous Banatitic Magmatic and Metallogenetic Belt. *Mineralium Deposita* 37: 541-567.
- Clayton R. (2000): Preliminary studies on the development of protocol for the measurement of tin isotopes using the Micromass Isoprobe ICPMS. Report, unpublished Clayton, R. et al. (2002): Precise determination of the isotopic composition of Sn using MC-ICP-MS, *JAAS* 17, 1248-1256
- Cook NJ, Ciobanu C. (2004). Bismuth tellurides and sulphosalts from the Larga hydrothermal system, Metaliferi Mts, Romania: Paragenesis and genetic significance. *Mineralogical Magazine* 68(3): 301-321.
- Cox DP. (1986): Descriptive Model of Polymetallic Veins; in *Mineral Deposit Models*, Cox, D.P. and Singer, D.A., Editors, U.S. Geological Survey, Bulletin 1693, pages 125-129.
- Craw D TD, Belocky R (1993) Fluid immiscibility in late-Alpine gold-bearing veins, Eastern and Northwestern European Alps. *Mineralium Deposita* 28: 28-36.
- Crowe SA. et al. (2003). Precise isotope ratio determination of common Pb using quadrupole LA-ICP-MS with optimized laser sampling conditions and a robust mixed-gas plasma. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 18: 1331-1338.
- Daltry V., Wilson A. (1997). Review of platinum-group mineralogy: compositions and elemental associations of the PG-minerals and unidentified PGE-phases. *Mineralogy and Petrology* 60: 185-229.
- Dekov, V., Z. Damyanov, Mandova, E.: (1996). Native tin and tin alloys from axial metalliferous sediments of an ultra-fast spreading centre: East Pacific Rise, 21 Survey area. *N. Jb. Miner. Mh., Abh.* 9, 385-405.
- Dill HG. (1998). Evolution of Sb mineralisation in modern fold belts: a comparison of the Sb mineralisation in the Central Andes (Bolivia) and the Western Carpathians (Slovakia). *Mineralium Deposita* 33: 359-378.
- Drew, L.J., Berger BR. (2001): Model of the porphyry copper / polymetallic vein kin-deposit system: Application in the Metaliferi Mountains, Romania. In: *Mineral Deposits at the Beginning of the 21st Century. Proceedings of the joint sixth biennial SGA-SEG Meeting*. Swets & Zeitlinger, The Netherlands, 519-522.
- Dunham K. et al. (1989) United Kingdom. In: Bowie, S. H. U., Kvalheim, A. & Haslam, H. W. (Hrsg.) *Mineral Deposits of Europe – Volume 1: Northwest Europe*. Institution of Mining and Metallurgy & Mineralogical Society, London, S. 263-317
- Durali-Müller S. (2005): Roman lead and copper mining in Germany their origin and development through time, deduced from lead and copper isotope provenance studies. Dissertation Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main
- Ebihara M et al. (1997). Determination of chlorine, bromine and iodine in rock samples by radiochemical neutron activation analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 216/1: 107-112.
- Ebner F. et al. (2002): Stratigraphic Evidence of Pyroclastic Layers in Miocene Basins of the Eastern Alps (Austria). *Geologica Carpathica Proceedings of XVII. Congress of Carpathian-Balkan Geological Association Bratislava, September 1st - 4th 2002*(53).
- Ellenberger F.; Tamain G. (1980): Hercynian Europe. - Episodes, 1: 22-27, Ottawa
- Eluère C. R, C.j. (1990) New Investigations on early gold foil manufacturer. *Archaeometry*.
- Encinar JR. et al. (2001): A comparison between quadrupole, double focusing and multicollector ICP-MS instruments - Part I. Evaluation of total combined uncertainty for lead isotope ratio measurements. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 16: 315-321.
- Fanger L. et al. (2001): Elatsite porphyry Cu deposit, Bulgaria: mineralisation, alteration, and structures. In: *Mineral Deposits at the Beginning of the 21st Century. Proceedings of the joint sixth biennial SGA-SEG Meeting*. Swets & Zeitlinger, The Netherlands, 519-522.
- Feitzinger G et al. (1995): Vein type Ag-(Au)-Pb, Zn, Cu-(W,Sn) mineralization in the Southern Kreuzeck Mountains, Carinthia Province, Austria. *Mineralogy and Petrology* 53: 307-332.
- Frotzschner M. et al. (2006): Pb-Isotopensignatur von Kupfererz-vorkommen im östlichen Rheinischen Schiefergebirge – metallogenetic und geoarchäologische Implikationen. 73. Jahrestagung der Arbeitsgemeinschaft Norddeutscher Geologen, (Posterbeitrag)
- Gale N. (1997): The isotopic composition of tin in some ancient metals and the recycling problem in metal provenancing. *Archaeometry* 39, 71-82
- Homann W. (1999): Gold im Harz, Kyffhäuser/Flechtinger-Geb. 116 S.
- Huff E., Huff D: (1993): TRU-spec and RE-spec chromatography: Basic studies and Applications. 34th ORN/DOE Conference on Analytical Chemistry in Energy Technology. Gattinburg TN
- Gerzabek et al. (1999): Iodine and bromine contents of some Austrian soils and relations to soil characteristics. *J Plant Nutr Soil Sci* 162: 415-419.

- Gonet, P. (1978): *Goldsucher in der Schweiz - Ein heute noch mögliches Abenteuer!* Bern, Benteli Verlag.
- Grancea L. et al. (2002): Fluid evolution in the Baia Mare epithermal gold/polymetallic district, Inner Carpathians, Romania. *Mineralium Deposita* 37: 630-647.
- Greffib C. (1993): Gold and iron oxide associations under supergene conditions: An experimental approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60(9): 1531- 1542.
- Groves DI. et al. (2003): Gold deposits in metamorphic belts: overview of current understanding, outstanding problems, future research, and exploration significance. *Econ Geol* 98:1-29
- Gruber H (2005): *Schätze aus Gold - Die urnenfelderzeitlichen Depotfunde vom Arikogel und aus dem Koppental.* unveröff. Text, Universität Wien
- Guillong M., Günter D. (2002): Effect of particle size distribution on ICP-induced elemental fractionation in laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 17: 831-837.
- Gumprich A. (2004): *Archäometrische Untersuchungen an den Goldteilen des Hortfundes aus dem Hortfund von Nebra.* Diplomarbeit an der Bergakademie Freiberg: 126.
- Günther D et al. (1997): Calibration Studies on Dried Aerosols for Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 12: 165-170.
- Günther D., Heinrich CA. (1999): Enhanced sensitivity in laser ablation-ICP mass spectrometry using helium-argon mixtures as aerosol carrier. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1999, 14, 1363 – 1368.
- Halicz L. Gunther D. (2004): Quantitative analysis of silicates using LA-ICP-MS with liquid calibration *J. Anal. At. Spectrom.*, 2004, 19, 1539.
- Hansen M. (1958): *Constitution of Binary Alloys.* New York Toronto London, McGraph Hill Book Company.
- Haustein et al. (2004): Tin-isotope measurements on archaeometallurgical samples: methodological developments, 34th International Symposium on Archaeometry, Zaragoza, Spanien, (Posterbeitrag)
- Haustein et al. (in Vorbereitung): Determination of the tin isotopic composition of tin ores from several deposits in the Erzgebirge.
- Heald P. et al. (1987): Comparative Anatomy of Volcanic-Hosted Epithermal Deposits: Acid-Sulfate and Adularia Sericite Types; *Economic Geology*, Volume 82, pages 1-26.
- Hedenquist, JW., Lowenstern JB (1994): The role of magmas in the formation of hydrothermal ore deposits: *Nature*, v. 370, p. 519-527.
- Heinrich CA, Neubauer F. (2002): Cu - Au - Pb - Zn - Ag metallogeny of the Alpine - Balkan - Carpathian - Dinaride geodynamic province. *Mineralium Deposita* 37: 533-540.
- Herzog T, et al. (1997): Goldvererzungen bei Neualbenreuth im Saxothuringikum des Waldsassener Schiefergebirges, Oberpfalz. *Geologica Bavarica*. München, Bayerisches Geologisches Landesamt.
- Heß von Wichdorff, H. (1914): *Die Goldvorkommen des Thüringer Waldes und Frankenwaldes und die Geschichte des Thüringer Goldbergbaus und der Goldwäschereien.* Bln., Königl. Preuss. Geolog. Landesanstalt. 271 S.
- Hoefs J (1997): *Stable Isotope Geochemistry*, Springer-Verlag, 4th edition
- Horner JN. et al. (1997): Structure, mineralogy, and Pb isotopic composition of the As-Au-Ag deposit Rotgülden, Eastern Alps (Austria): significance for formation of epogenetic ore deposits within metamorphic domes. *Mineralium Deposita* 32: 555-568.
- Irber W, Arnold E. (1997). Goldkronach - Brandholz im Saxothuringikums des Fichtelgebirges - neue Aspekte zur Genese der bekanntesten bayerischen Goldlagerstätte. *Gold in Bayern - Vorkommen am Westrand der Böhmisches Masse.* H. Risch. München, Bayerisches Geologisches Landesamt. 102: 424.
- Janković S (1997): The Carpatho-Balkanides and adjacent area: a sector of the Tethyan Eurasian metallogenic belt. *Mineralium Deposita* 32: 426-433.
- Jans V. (1988): *Gold aus dem Schweizer Napfgebiet.* *Lapis Mineralien-Magazin*.
- Jeleň SH. et al. (2003): Ore mineralization of the Banská Štiavnica Stratovolcano, Slovakia. *Acta Mineralogica-Petrographica Abstract Series* 1: 49.
- Jones KC, Peterson P. (1989): Gold uptake by perennial ryegrass: The influence of humates on the cycling of gold in soils. *Biogeochemistry* 7: 3-10.
- Klatt S., Stelter, S. (2007):: *Die Goldlagerstätte Pukamec, Slowakei.* Unveröff. Dipl.Arb. 128 S., Halle /S.

- Koděra, P. et al. (2005): Epithermal gold veins in a caldera setting: Banská Hodruša, Slovakia. *Mineralium Deposita* 39: 921-943.
- Kojonen K. et al. (1999): The Early Proterozoic Kutema gold deposit, southern Finland. In: C.J. Stanley et al. (eds) *Mineral Deposits: Processes to Processing. Proceedings of the Fifth Biennial SGA Meeting and 10. IAGOD Quadrennial Symposium*, London, 22–25.9.1999. 177–180.
- Kuhn HR., Günther D. (2006): A quantification strategy in laser ablation ICP-MS based on the transported aerosol particle volume determined by optical particle size measurement *Anal. At. Spectrom.*, 2006, 21, 1209 - 1213, DOI: 10.1039/b607232a
- Kulick J, Meisl S, Theuerjahr AK (1997): Die Goldlagerstätte des Eisenberges südwestlich von Korbach. *Hessisches Landesamt f. Umwelt u. Geologie*, 150 S.
- Krupp RE, Weiser T. (1992): On the stability of gold-silver alloys in the weathering environment. *Mineralium Deposita* 27: 268-275.
- Lang A. (1974): Zwei Goldbleche im Ludwig-Roselius-Museum, Worpsswede. *Germania* 52,319-325.
- Large D, Walcher E. (1999): The Rammelsberg massive sulphide Cu-Zn-Pb-Ba-Deposit, Germany: an example of sediment-hosted, massive sulphide mineralisation. *Mineralium Deposita* 34: 522-538.
- Lehrberger G. (1995): The gold deposits of Europe. An overview of the possible metal sources for prehistoric gold objects. *Prehistoric Gold in Europe*. G. N. Morteani, P. Dordrecht, Kluwer. E280: 115-144.
- Lehrberger G. (1997): Gold in Bayern - Vorkommen am Westrand der Böhmisches Masse. G. Lehrberger. München, Bayerisches Geologisches Landesamt. 102: 424.
- Lexa J. (2005): Epithermal Au-Ag and Pb-Zn-Cu-Ag-Au deposits of the Central Slovakia Neogene volcanic field Kremnica and Banská Štiavnica-Hodruša mining districts: Lat. 48°28' N, Long. 19°00' E. *Ore Geology Reviews* 27, (1-4): 50-51.
- Longerich HP. et al. (1996): "Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Transient Signal Data Acquisition and Analyte Concentration Calculation." *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 11: 899-904.
- Marcoux E et al. (2002): Lead isotope signatures of epithermal and porphyry-type ore deposits from the Carpathian Mountains. *Mineralium Deposita* 37: 173-184.
- Martinek KP., Lehrberger G. (1997): Goldvererzungen im Moldanubikum des Falkensteinmassivs zwischen Zwiesel und Bayerisch Eisenstein. *Gold in Bayern - Vorkommen am Westrand der Böhmisches Masse* 102: 269-300.
- Márton E (1997): Paleomagnetic aspects of plate tectonics in the Carpatho-Pannonian region. *Mineralium Deposita* 32: 441-445.
- Marshall DMN., Taylor RP. (1998): Fluid inclusion, stable isotope and Ar-Ar evidence for the age and origin of gold-bearing quartz veins at Mont Chemin, Switzerland. *Mineralogy and Petrology* 62: 147-165.
- McGinnis C. et al (1997): Characterisation of Memory Effects and Development of an Effective Wash Protocol for the Measurement of Petrogenetically Critical Trace Elements in Geological Samples by ICP-MS. *Geostandards Newsletter* 21, 289-305
- Meller H. (2004): *Der geschmiedete Himmel. Die weite Welt im Herzen Europas vor 3600 Jahren (Ausstellungskatalog)*. Stuttgart 2004, Theiss-Verlag, ISBN 3-8062-1907-9 Landesamt für Archäologie Sachsen-Anhalt (2002): *Archäologie in Sachsen-Anhalt, Bd.1 / 2002, S. 7–31*
- Michel D (1987): Concentration of gold in in situ laterites from Mato Grosso. *Mineralium Deposita* 22: 185-189.
- Milu V. et al. (2004): Rosia Poieni copper deposit, Apuseni Mountains, Romania: advanced argillic overprint of a porphyry system. *Mineralium Deposita* 39: 173-188.
- Möller P, Kersten G. (1994): Electrochemical accumulation of visible gold on pyrite and arsenopyrite surfaces. *Mineralium Deposita* 29: 404-413.
- Morávek P. (1992): *Zlato v Ceskem masívu*. Praha, Ceskeho Geologickeho Ústavu.
- Morávek P, Punčochář M: (1983) *Nový perspektivní metamorfogenní Au-W mineralizace v Kasperské Hoskem revíru - Neue Perspektiven der metamorphen Au-W Vererzung von Kasperské Horý*. *Geol. Pruzk.* 25(7).
- Morávek, P. et al. (1996): *Gold Deposits in Bohemia*. Prag, Czech Geological Survey.
- Müller, Bet al. (2007): *Rezentes Spannungsfeld und Geodynamik. Teilprojektbericht zum DFG Projekt SFB 461*. Geophysikalisches Institut, Universität Karlsruhe. 35 S.
- Nicolescu Ş, Cornell. DH. (1999): P-T conditions during skarn formation in the Ocna de Fier ore district, Romania. *Mineralium Deposita* 34: 730-742.
- Nicolescu Ş, et al. (1999): Age and tectonic setting of Bocşa and Ocna de Fier - Dognecea granodiorites (southwest Romania) and of associated skarn mineralisation. *Mineralium Deposita* 34: 743-753.

- Nickel D. (2003): Archäometrische Untersuchungen der Kupfer- und Bronzeartefakte des Hortfundes von Nebra. unveröffentlichte Diplomarbeit TU Bergakademie Freiberg
- Nickel EH. (2002): An unusual occurrence of Pd, Pt, Au, Ag AND Hg minerals in the Pilbara Region of Western Australia. *The Canadian Mineralogist* 40: 419-433.
- Niederschlag, E. et al. (2003): The determination of lead isotope ratios by multiple collector ICP-MS: A case study of early Bronze Age artefacts and their possible relation with ore deposits of the Erzgebirge. *Archaeometry* 45, 61-100
- Nowell, G. et al. (2002): Sources of tin-isotopic evidence likely to help? In: *Die Anfänge der Metallurgie in der alten Welt*, M. Bartelheim, E. Pernicka und R. Krause (Hrsg), 291-302
- Olson GJ. (1994): Microbial oxidation of gold ores and gold bioleaching. *FEMS Microbiology Letters* 119: 1-6.
- Paar WH. et al. (2006): *Das Buch vom Tauerngold*. Salzburg, Verlag Anton Pustet.
- Paar WH., Chen TT. (1982): Ore Mineralogy of the Waschgang Gold-Copper Deposit, Upper Carinthia, Austria. *TMPM Tschermarks Min. Petr. Mitt.* 30: 157-175.
- Paar WH, Koepl V. (1978): Die Uranknollen-Paragenese von Mitterberg (Salzburg, Österreich). *Neues Jahrbuch Mineralogischer Abhandlungen*. Stuttgart. 131: 254-271.
- Paar WH et al. (2006): Jonassonite, Au(Bi,Pb)₅Si₄, a new mineral species from nagyborzsöny, Hungary. *The Canadian Mineralogist* 44: 1127-1136.
- Pettke T., Diamond LW (1997): Oligocene gold quartz veins at Brusson, NW Alps; Sr isotopes trace the source of ore-bearing fluid to ore a 10-km depth. *Economic Geology*; V. 92; no. 4; p. 389-406
- Pettke T., Villa IM. (1999): Mesothermal gold veins and metamorphic devolatilization in the northwestern Alps: The temporal link. *Geology* 27/7: 641-644.
- Piestrzynski A, et al. (2002): Redbed-type gold mineralisation, Kupferschiefer, south-west Poland. *Mineralium Deposita* 37: 512-528.
- Pohl W, Belocky. R. (1999): Metamorphism and metallogeny in the Eastern Alps. *Mineralium Deposita* 34: 614-629.
- Posepny F. (1880): Die Goldbergbaue der Hohen Tauern mit besonderer Berücksichtigung des Rauris Goldberges. *Archiv f. praktische Geologie*, 1, S. 212 – 215.
- Posepny F. (1895): Die Goldvorkommen Böhmens und der Nachbarländer. – VIII. – *Archiv f. praktische Geologie*, Freiberg, 2.
- Putz H, et al. (2003): Structurally controlled gold and sulfosalt mineralization: the Altenberg example, Salzburg Province, Austria. *Mineralogy and Petrology* 78: 111-138.
- Quednau M. (1993): Gold in der Kreuzeck- und Goldeck-Gruppe, Kärnten, Österreich: Geochemie und Metallogenie. in: *Berliner geowissenschaftliche Abhandlungen: Reihe A, Geologie und Paläontologie*, Dissertation, Freie Universität, Berlin
- Radvaneca M. (2004): Siderite mineralization of the Gemericum superunit (Western Carpathians, Slovakia): review and a revised genetic model. *Ore Geology Reviews* 24: 267-298.
- Reiter D., Weber L. (2005): Zur Charakterisierung primärer und sekundärer Vererzungen der Bei-Zinkerzlagstätte von Arzberg (Steiermark). *Joannea Geol. Paläont.* 7: 25-42.
- Reith F. (2003): Evidence for a microbially mediated biogeochemical cycle of gold - a literature review. *Advances in Regolith*: 336-341.
- Rochata K. (1878): Die alten Bergbaue auf Edelmetalle in Oberkärnten. *Jahrbuch der k. u. k. Geologischen Reichsanstalt*, Band 28, Wien, S. 213 – 368.
- Rojkovic I. et al. (1997): U-Au-Co-Bi-REE Mineralisation in the Gemeric Unit (Western Carpathians, Slovakia). *Geologica Carpathica* 48(5): 303-313.
- Russeger J. (1830): Über das Vorkommen des Goldes im Salzburgischen.
- Sachsenhofer RF. (2001): Syn- and post-collisional heat flow in the Cenozoic Eastern Alps. *Int J Earth Sciences (Geol Rundsch)* 90: 579-592.
- Santosh M et al. (1992): Highly pure placer gold formation in the Nilambur Valley, Wynad Gold Field, southern India. *Mineralium Deposita* 27(336-339).
- Schade M. (2001): *Gold in Thüringen: Thüringer Wald, Schiefergebirge, Frankenwald*. Weimar, Thüringer Landesanstalt für Geologie.
- Schade M. (2001): *Gold im Vogtland*. – Hrsg.: Thüringer Landesanstalt für Geologie, S. 1-386, Weimar.

- Schade, M (2004): Gold in Thüringen. – Hrsg.: Thüringer Landesanstalt für Geologie, S. 1-215, Weimar.
- Schlunegger F. et al. (2001): Climate, exposed source-rock lithologies, crustal uplift and surface erosion: a theoretical analysis calibrated with data from the Alps/North Alpine Foreland Basin system. *Int J Earth Sciences (Geol Rundsch)* 90(3).
- Schöneberg R., Neugebauer J. (1997): Einführung in die Geologie Europas. – 385 S., 48 Abb., 2 Tab., Freiburg (7. Auflage).
- ȘERBAN NV., EUGEN O. (2004): Metallogeny of the Gold Quadrilateral: Style and characteristics of epithermal – sub volcanic mineralised structures, South Apuseni Mts., Romania. *Studia Universitatis Babeș-Bolyai, Geologia* (1): 15-31.
- Seres-Hartai É et al. (2001): Mineralogy and genetic aspects of gold in the Lahóca (Recsk, Hungary) high sulfidation type epithermal deposit. *Acta Montanistica Slovaca* 6: 19-26.
- Sheperd TJ. et al. (2005): Permo-Triassic unconformity-related Au-Pd mineralisation, South Devon, UK: new insights and the European perspective. *Mineralium Deposita* 40: 24-44.
- Simon K. (1991): Beiträge zur Urgeschichte des Vogtlandes. II. kulturgeschichtliche Auswertung. *Arbeits- und Forschungsab. zur sächsischen Bodendenkmalpflege* 34, 63-156
- Simon K. (1992): Ein Schmelzofen der späten Bronzezeit aus dem sächsischen Vogtland. *Arbeits- und Forschungsab. zur sächsischen Bodendenkmalpflege* 35, 51-82
- Simon K. (1993): Zum ältesten Bergbau in Ostthüringen und Sachsen. Argumente und Hypothesen. In: H. Steuer/U. Zimmermann (Hrsg.) *Montanarchäologie in Europa* 89-104
- Stacey, JS.; Kramers, JD. (1975): Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. *Earth and Planetary Science Letters*, Vol. 26, p.207
- Sterk G. (1955): Zur Kenntnis der Goldlagerstätte Kliening im Lavanttal. *Carinthia II* 65: S. 39 - 59.
- Thadeu D. (1989): Portugal. In: Dunning, F. W., Garrard, P., Haslam, H. W. & Ixer, R. A. (Hrsg.) *Mineral Deposits of Europe – Volume 4/5: Southwest and Eastern Europe, with Iceland*. Institution of Mining and Metallurgy & Mineralogical Society, London, S. 197-220
- Thalhammer OAR. (2003): Platinum deposits—further thoughts: a thematic issue dedicated to Professor Eugen F. Stumpfl on the occasion of his 70th birthday. *Mineralium Deposita* 38: 259-260.
- Tischendorf G, Bielicki K-H, Franzke HJ (1993) On the genesis of Permian and post-Permian hydrothermal mineralizations in the Harz mountains according to new Pb isotope measurements. In: Möller P, Lüders V (eds.) *Formation of Hydrothermal Vein Deposits*. Monograph Series on Mineral Deposits 30. Gebrüder Borntraeger, Berlin, pp 65–76
- Vavelidis M., Andreou S. (2007): Gold and gold working in Late Bronze Age Northern Greece. *Naturwissenschaften* DOI 10.1007/s00114-007-0331-2(Short Communication).
- Vazquez G. (1989): Spain. In: Dunning, F. W., Garrard, P., Haslam, H. W. & Ixer, R. A. (Hrsg.) *Mineral Deposits of Europe – Volume 4/5: Southwest and Eastern Europe, with Iceland*. Institution of Mining and Metallurgy & Mineralogical Society, London, S. 105-196
- Villalpando A. (1969): Die Verteilung von Zinnstein und anderen Schwermineralen in Sedimenten und Flußablagerungen des Westerzgebirges. unveröffentlichte Dissertation Bergakademie Freiberg
- Vlad ȘN (1997): Calcic skarns and transversal zoning in the Banat mountains, Romania: indicators of an Andean-type setting. *Mineralium Deposita* 32: 446-451.
- Von Raumer JF. (1998): The Palaeozoic evolution in the Alps: from Gondwana to Pangea. *Geol Rundsch* 87: 407-435.
- Walther et al. (1992): Bodenschätze Mitteleuropas – Ein Überblick. In: Walter, R. (Hrsg.) *Geologie von Mitteleuropa*. Schweizerbart, Stuttgart, 410-466
- Weber LH. (2005): Die silberführende Blei-Zinkerzlagerstätte von Arzberg (Oststeiermark). *Joannea Geol. Paläont.* 7: 9-23.
- Weber, LH., Ed. (1997): *Handbuch der Lagerstätten der Erze, Industriemineralien und Energierohstoffe Österreichs*. Archiv für Lagerstättenforschung. Wien, Geologische Bundesanstalt.
- Weiss A. (1967): Geologisch-lagerstättenkundliche Aufnahme des Klinger-Baues, der Gamsgebirgs- Zechen und des Goisern-Baues in Oberzeiring. In: *Monographie der Zeiringer Lagerstätten Archiv für Lagerstättenforschung in den Ostalpen*; 6.: 198-218.
- White NC., Hedenquist JW. (1990): Epithermal Environments and Styles of Mineralization: Variations and their Causes, and Guidelines for Exploration; in *Epithermal Gold Mineralization of the Circum-Pacific: Geology, Geochemistry, Origin and Exploration*, II, Hedenquist, J.W. , White, N.C. and Siddeley, G., Editors, *Journal of Exploration Geochemistry*, Volume 36, pages 445-474.
- Wierchowicz J (2002): Morphology and chemistry of placer gold grains - indicators of the origin of the placers: an example from the East Sudetic Foreland, Poland. *Acta Geologica Polonica* 52: 563-576.

Wilbur S. (2006): Optimizing Sample Throughput in ICP-MS. Agilent ICP-MS Journal 27

Williams CE., McArdle P. (1989): Ireland. In: Bowie, S. H. U., Kvalheim, A. & Haslam, H. W. (Hrsg.) Mineral Deposits of Europe – Volume 1: Northwest Europe. Institution of Mining and Metallurgy & Mineralogical Society, London, S. 319-345

Witter W. (1938): Die älteste Erzgewinnung im nordisch-germanischen Lebenskreis1: Die Ausbeutung der mitteldeutschen Erzlagerstätten in der frühen Metallzeit. Kurt Kabitzsch Verlag, Leipzig

Youngson JH, Craw D. (1996): Recycling and chemical mobility of alluvial gold in Tertiary and Quaternary sediments, Central and East Otago, New Zealand. New Zealand Journal of Geology and Geographics 39: 493-508.

Zachariáš J. et al. (2001): Geology and genesis of Variscan porphyry-style gold mineralization, Petrůvka deposit, Bohemian Massif, Czech Republic. Mineralium Deposita 36: 517-541.

8 Anhang

Anhang 1: Zuordnungstabelle zur Lagerstättenkarte. Es konnten nicht von allen aufgenommenen Vorkommen Proben beschafft werden, daher ist nicht jedem Vorkommen ein Datenbankeintrag zugeordnet.

Nr. in Karte	Name des untersuchten Vorkommens	Datenbank-ID der untersuchten Proben
A1	Zell am Ziller	
A10	Seifen Mur bei Graz	451
A11	Seifen Donau bei Linz	301
A12	Flatschach-Kothgraben etc.	7
A13	Mischlinggraben, Bischofeck	9
A13	Mischlinggraben, Bischofeck	343
A13	Mischlinggraben, Bischofeck	412
A14	Altenbergkar	11
A15	Rotgülden	12
A16	Brennkogel	13
A17	Strasseck	14
A18	Zwickenberg	15
A19	Waschgang	33
A2	Gastein	19
A2	Gastein	24
A2	Gastein	30
A20	Pusterwald	99
A21	Mitterberg Hochkönig	101
A22	Seifen Magdalensberg Umgb.	329
A22	Seifen Magdalensberg Umgb.	330
A23	Seifen Wörthersee Umgb.	333
A23	Seifen Wörthersee Umgb.	334
A23	Seifen Wörthersee Umgb.	337
A23	Seifen Wörthersee Umgb.	338
A24	Seifen Föderlach-Villach	331
A25	Lieser bei Draumündung und Trog	332, 340
A26	SG Redlham bei Vöcklabruck	335
A27	Wutzentratten-Zedl	339
A28	Untersammelsdorf b. Völkermarkt	341
A29	Mur bei Knittelfeld	447
A30	Mur bei Leoben	448
A31	Mur bei Friesach	449
A32	Mur bei Peggau	450
A33	Mur bei Kalsdorf	452
A34	Enns bei der Donaumdg. Kötting	453
A35	Mürz bei Langenwang	454
A36	Drau bei Lavamünd	455
A37	Feistritz bei Großwilfersdorf	456
A38	Goldvorkommen bei Weiz (Vorau?)	463
A3	Typus Schellgaden	64
A4	Typus Rotgülden	96
A5	Lavanttal / Kliening	
A6	Seifen Kliening	93
A7	Seifen Salzach	77,79
A8	Seifen Tragin	90
A9	Seifen Donau	
Ch1	Rhein del Medel	423
Ch2	Rhein del Medel	423
Ch3	Gondo	446

Nr. in Karte	Name	Datenbank-ID
Ch4	Turtmantal	424
Ch5	Luthern - Napfgebiet, Fontane	430, 457, 458
Ch6	Emme	431
Ch7	Goldene Sonne bei Chur	441
Ch8	Bolle / Tessin - Astano Bergbau	443
CZ1	Kasperske Hory	253
CZ10	Mokrsko, Psi Hory	
CZ11	Mokrsko, Psi Hory -Celina	
CZ12	Roudny - Blanice Nord	145,264
CZ13	Humpolec	
CZ14	Zlatenka - Utechovice, Pelhrimov	419
CZ15	Predin	
CZ16	Pisek	
CZ17	Dobra voda - Blanice Graben	
CZ18	Otava - Strakonice	259
CZ19	Seifen Sazava-Stupcice	295
CZ2	Kasperske - Fluß Otava	
CZ20	Seifen Moldau - Zuflüsse	
CZ21	Seifen Moldau - Zahorany	
CZ22	Seifen der Opava-Zlate Hory	420
CZ23	Zlate Hory	358
CZ24	Cerny Dul, Obri Dul	
CZ25	Vestrev	413
CZ26	Seifen mähr. Hochland 1	
CZ27	Seifen mähr. Hochland 2	
CZ28	Seifen Moldau bei Vrane	198,201
CZ29	Seifen bei Vimperk - Otava	259
CZ3	Kasejovice	
CZ30	Svoboda nad Upou	291
Cz31	Vsenory - Berounka	414
Cz32	Radnice	417
Cz33	Bojanovice (Bojov)	418
Cz34	Zbraslav - Prag	421
CZ4	Novy Knin	226
CZ5	Jilove-Petrov	
CZ6	Jilove-Kocoury	
CZ7	Krasna Hora - Milesov	135,218
CZ8	Jilove Halire	109
CZ9	Jilove Petrov	116,119
D1	Münchberger Gneismasse	
D10	Korbach	103
D11	Rhein	
D12	Rhein bei Istein	392
D13	Rhein bei Karlsruhe	429
D14	Tilkerode	
D15	Harz Seifen	
D16	Harz Seifen	
D17	Rhein	
D18	Hunsrück	
D19	Thüringen - Seifen	156
D2	Goldkronach - Brandholz	436
D20	Thüringen - Seifen	156
D21	Thüringen - Qu-Au-Gänge	391, 439, 440

Nr. in Karte	Name	Datenbank-ID
D22	Frankenwald	
D23	Vogtland - Elster	46
D24	Vogtland-Weida	48,58,159, 389
D25	Nossen	464, 470
D26	Erzgebirge	
D27	Elbe - Zschieeren	388
D28	Lausitz i. A.	
D29	Weißbach/Traunstein	
D3	Erbendorf	
D30	Adelegg	
D32	Enkirch-Großbach	427
D36	Pinge Schacht Max Treseburg	345
D37	Zwickauer Mulde	390
D38	Vogtland - Göltzsch	393, 467
D38	Kyffhäuser	422
D39	Sonderbach - Odenwald	425
D40	Segen Gottes - Schnellingen	432, 445
D41	Adlerstal-Hausach	433
D42	Reichenbach, Schönbrunner B. etc	467, 468, 469
D4	Neualbenreuth	
D5	Neualbenreuth	
D6	Oberviechtach/Rötz	
D7	Bodenmais	
D8	Zwiesel/Falkenstein	
D9	Korbach Seifen	103, 426
F1	Rhein bei Kleinkemb, Rosenau	428, 435
F2	Isere bei Grenoble	428
F3	La Gardette Bourg d'Oisans	437
F4	Salad	462
H1	Recsk - Lahoca	
H2	Recsk - Lahoca	
H3	Recsk - Lahoca	
H4	Nagybörzsöny (Deutsch Pilsen)	
I1	Brusson-Aostatal	442
I2	Elvo	459
I3	Ticino	460
I4	Orba	461
PI1	Zlotoryja - Goldberg	387
Ro1	Seifen Theiss u Zuflüsse	
Ro10	Cavnic	346
Ro11	Sacarimb	356
Ro12	Brad	
Ro13	Rosia Montana	350
Ro14	Rosia Poieni	
Ro15	Deva	
Ro16	Deva area - Zlatna, Stanija	347,348,349, 355
Ro17	Magura	352
Ro18	Ocna de Fier	362
Ro2	Seifen Apuseni	336
Ro3	Seifen Apuseni	
Ro4	Seifen Apuseni	
Ro5	Seifen Apuseni	
Ro6	Seifen S. Mures	
Ro7	Seifen S. Mures	

Nr. in Karte	Name	Datenbank-ID
Ro8	Herja	
Ro9	Baja Mare	
Sk1	Seifen Pezinok	
Sk10	Pukanec	368
Sk11	Vysoka-Zlatno	
Sk12	Seifen Pukanec	
Sk13	Banska Hodrusa - Rozalia	359
Sk14	Zlatno	365
Sk15	Magurka	353
Sk16	Nizna Boca	
Sk17	Magurka	371
Sk18	Nizna/Vysna Boca	354, 372
Sk19	Krivan	360, 386
Sk2	Pezinok-Stare Mesto	
Sk20	Podrečany	382
Sk21	Kokava nad Rimavicou	374
Sk22	Uderina	383
Sk23	Kokava nad Rimavicou	374
Sk24	Roznava	
Sk25	Poproc / Zlatka Idka	376
Sk26	Roznava / Betliar	361
Sk27	Smolnik / Poproc	
Sk28	Seifen Donau	
Sk29	Hnusta, Rimavska Bana	380, 381
Sk3	Pezinok	363
Sk30	Jasenie - Kysla Brusno	385
Sk4	Zlatniky	366
Sk5	Malinova	367
Sk6	Chvojnica	
Sk7	Handovla-Remata	
Sk8	Kremnitz	
Sk9	Kremnitz - Seifen	357

Anhang 2: Struktur der Daten der beigelegten CD

