



Bergvesenet

Postboks 3021, 7002 Trondheim

Rapportarkivet

Bergvesenet rapport nr BV 2143	Intern Journal nr	Internt arkiv nr	Rapport lokalisering	Gradering Fortrolig
Kommer fra ..arkiv Sulitjelma Bergverk A/S	Ekstern rapport nr "532100002"	Oversendt fra	Fortrolig pga	Fortrolig fra dato:

Tittel

Schwefelisotopen-untersuchungen an sulfiden aus der Lagerstatte Sulitjelma.

Forfatter GEHRISH N.	Dato 1970	Bedrift Sulitjelma Gruber A/S
-------------------------	--------------	----------------------------------

Kommune	Fylke	Bergdistrikt	1: 50 000 kartblad	1: 250 000 kartblad
---------	-------	--------------	--------------------	---------------------

Fagområde	Dokument type	Forekomster
Råstofftype	Emneord	

Sammendrag

Svovel -isotop data fra Sulitjelma, svovelkis, magnetkis, koppekis og sinkblende er presentert. Profiler er tegna fra Charlotta, Giken, Jakobsbakken og Palmberg -sonen. Fraksjonering av svovelisotoper er diskutert med eksempler fra Sulitjelma. Tysk tekst. Isotoper.

SULITJELMA BERGVERK AS

Tlf: (081) 40500
Telex: 64065 SUA-N

Ref.nr: 532.100.002	Krt.nr:	Prj.nr:	År: 1970
----------------------------	---------	---------	-----------------

Forfatter: GEHRISCH WOLF.	Ant:
----------------------------------	------

Tittel: " SCHWEFFEL ISOTOPEN - UNTERSUCHUNGEN AN SULFIDEN AUS DER LAGERSTÄTTE SULITJELMA, NORDNORWEGEN"
(DIPLOMARBEID ÜNIV. MÜNCHEN)

Fordeling
Sulitjelma:

Ngo koord:

X1:	Y1:	Z:
X2:	Y2:	

Sulis koord:

X3:	Y3:	Z:
X4:	Y4:	

Resyme:

GEOKJEMI

SVOVEL-ISOTOPE DATA FRA SULITJELMA
(SVOVEKIS, MAGNETKIS, KØBBERKIS OG
ZINK-KIS) ER PRESENTERT.

Andre:

PROFILER ER TEGNT FRA CHARLOTTA,
GIKEN, JAKOBSSÅKKEEN OG PALMBÆRG-ZONE.
FRAKSJONERING AV S-ISOTOPER
ER DISKUTERT MED EXAMPLER FRA
SULITJELMA.

(TYSK-TEKST)

Kommentar:

DIPLOMARBEIT

Schwefelisotopen - Untersuchungen an Sulfiden
aus der Lagerstätte Sulitjelma, Nordnorwegen.

Wolf Gehrisch

München 1970

Vorwort

Das Thema wurde mir von Herrn Prof. Dr. A. MAUCHER gestellt. Für sein intensives Interesse und die damit verbundene Unterstützung während der Fertigstellung der vorliegenden Arbeit bin ich ihm zu besonderem Dank verpflichtet.

Auch den Herren Prof. Dr. C.W. CORRENS und Prof. Dr. K.H. WEDEPOHL, die mir freundlicherweise einen Platz im Zentral-laboratorium für die Geochemie der Isotope in Göttingen zur Verfügung stellten und Herrn Dr. H. NIELSEN, der mich dort betreute, möchte ich meinen Dank aussprechen. Darüber hinaus bin ich auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft verpflichtet, die das Forschungsprogramm in Göttingen finanzierte.

Schließlich möchte ich es nicht versäumen, auch der Sulitjelma Gruber AG und ganz besonders Herrn Dipl.-Geol. N. RAITH, der mir die Probenahme in den Gruben von Sulitjelma ermöglichte, meinen Dank abzustatten.

Zusammenfassung

Aus den verschiedenen Abbauen des Grubengebietes von Sulitjelma/Norwegen wurden systematisch Proben (212) entnommen, um an orientierten Profilen die Schwefelisotopenverhältnisse zu messen und mit den bisher in der Literatur bekannten zu vergleichen. Es zeigte sich, daß die nur an wenigen Proben ermittelten in der Literatur bisher veröffentlichten Werte nicht für das Gebiet representativ sind und daß sie nicht zu genetischen Schlussfolgerungen verwendet werden dürfen.

Die Gesamtstreubreite für Pyrit wurde mit $= -4,1\text{\textperthousand}$ bis $+ 9,2\text{\textperthousand}$ bestimmt. In den einzelnen Grubentellten liegen die Streubereiche wesentlich enger. Die δ -Werte zeigen meist vom Liegenden zum Hangenden einen deutlichen Gang vom schwereren zum leichteren Schwefel. Durch die Metamorphose ist also keine Homogenisierung der δ -Werte über die ganze Lagerstätte und eine Verwischung des "Ganges" erfolgt.

Die Untersuchung an Pyritidioblasten ergibt denselben Gang vom schwereren Schwefel in den inneren Anwachszonen zum leichteren nach den äußeren Zonen. Die Fraktionierungsfaktoren zwischen coexistierenden Sulfiden entsprechen den in der Literatur bekannten: Pyrit > Magnetkies > Zinkblende > Kupferkies. Die lokal einheitliche Fraktionierung zwischen coexistierenden Sulfiden kann ebenso gut durch metamorphe Mobilisierung wie durch primäre gemeinsame Zufuhr bedingt sein. Die möglichen genetischen Rückschlüsse werden diskutiert.

Einleitung

Die bekannte Kieslagerstätte von Sulitjelma in Norwegen wurde bereits von G. ANGER (1966) im Hinblick auf ihre Isotopenzusammensetzung untersucht. Bei G. ANGER befindet sich auch eine eingehende Darstellung der geologischen Verhältnisse und der Stellung der einzelnen Erzkörper zueinander.

G. ANGER hat von den bekannten 15 verschiedenen Erzbe reichen nur zwei in vier Profilen auf Schwefelisotope untersucht, wofür er insgesamt nur 14 Pyritproben verwendet hat.

Bei der Verschiedenartigkeit der einzelnen Erzkörper im Hinblick auf ihre Minderalführung und ihren Nebengesteinsverband erschien diese geringe Probenzahl nicht für eine eindeutige Schlussfolgerung ausreichend.

Um festzustellen, ob die von G. ANGER aus wenigen Proben abgeleiteten Ergebnisse tatsächlich für das gesamte Grubengebiet von Sulitjelma repräsentativ sind, wurden systematisch 212 Proben orientiert in dem Grubengebiet entnommen und auf ihre Schwefelisotopen-Zusammensetzung untersucht.

Die Analysen wurden im Zentralellaboratorium für die Geo chemie der Isotope in Göttingen durchgeführt. Ihre Ergebnisse werden in dieser Arbeit vorgelegt. Dabei werden die einzelnen Mineralien Pyrit, Magnetkies, Kupferkies und Zinkblende getrennt behandelt, da bei Paragenesen, in denen mehrere Sulfide auftreten, die Schwefelisotopen Verhältnisse für die verschiedenen Minerale verschieden sind.

H. SAKAI (1968) und D. J. BACHINSKI (1969) haben den Fraktionierungsfaktor zwischen verschiedenen Sulfiden bei unterschiedlicher Temperatur mathematisch ermittelt. H. SAKAI hat zudem noch den Fraktionierungsfaktor zwischen in Lösung befindlichem H_2S , HS^- und S^{2-} und aus dieser Lösung ausgefälltem Pyrit bei verschiedenen pH-Werten und bei verschiedenen Temperaturen nach der Gleichung

$$\delta^{\text{S}}_{\text{sfd}} = \delta^{\text{S}^{\circ}}_{\sum \text{H}_2\text{S}} + (1/1 + R) \ln \alpha^{\text{sfd}}_{\sum \text{H}_2\text{S}} (\text{T}, \text{pH}) \text{ berechnet.}$$

In dieser Gleichung bedeutet: $\delta^{\text{S}}_{\text{sfd}}$ das Isotopenverhältnis eines Sulfidminerals, $\delta^{\text{S}^{\circ}}_{\sum \text{H}_2\text{S}}$ das Isotopenverhältnis von in wässriger Lösung befindlichen Sulfid-Ionen vor der Ausfällung von Sulfid, R das Verhältnis von ausgefällttem Sulfid-Schwefel zu Schwefel in Lösung und $\ln \alpha^{\text{sfd}}_{\sum \text{H}_2\text{S}}$ ausgedrückt in Promille, den Fraktionierungsfaktor zwischen einem Sulfidmineral und in wässriger Lösung befindlichen Sulfid-Ionen.

Nach diesen Berechnungen wird zwischen 27° und 227°C in fast allen pH-Bereichen der Pyrit-Schwefel isotopisch schwerer als der in Lösung verbleibende Sulfid-Schwefel. Dabei gilt: je höher die Temperatur, desto geringer die $\delta^{34}\text{S}$ -Differenz und je höher der pH-Wert desto größer die $\delta^{34}\text{S}$ -Differenz zwischen H_2S in Lösung und Pyrit. Laboratoriumsversuche (J. GROETENBOER und H.P. SCHWARCZ (1969), Y. KAJIWARA, H.R. KROUSE und A. SASAKI (1969)) an verschiedenen Sulfid-Paaren (Pyrit-Bleiglanz, Zinkblende-Bleiglanz, Pyrit-Zinkblende) bestätigten prinzipiell die Rechenergebnisse von H. SAKAI und D. J. BACHINSKY in Bezug auf die Schwefelisotopenfraktionierung zwischen Sulfid-Paaren bei variablen Temperaturen. Die verschiedenen $\delta^{34}\text{S}$ -Werte sind jedoch bei den einzelnen Autorengruppen unterschiedlich ausgefallen, so daß erst approximative Angaben existieren. Von K.v. GEHLEN (1970) wurde experimentell der Fraktionierungsfaktor zwischen einer Schefelionen-enthaltenden Lösung

und daraus ausgefülltem ZnS und PbS bestimmt, sowie die Isotopenaustauschvorgänge zwischen Zinkblende- bzw. Bleiglanz-Schwefel und in Lösung befindlichen Schwefelionen beobachtet. Als gesichert und somit für die Deutung der eigenen Meßergebnisse verwendbar erscheint heute folgendes:

- 1) Zwischen verschiedenen Sulfiden in Paragenese gibt es bei höheren Temperaturen als 150°C einen Austausch der Schwefelisotope, der zu einer Fraktionierung führt. Dabei wird ^{34}S in folgender Reihenfolge angereichert: Pyrit > Zinkblende > Bleiglanz.
- 2) Bei Auffüllung von Metallsulfiden aus einer Schwefelionen enthaltenden Lösung tritt ebenfalls eine Isotopenfraktionierung ein. Auch hier wird ^{34}S in folgender Reihenfolge angereichert: Pyrit > Zinkblende > -Bleiglanz. Der Bleiglanz-Schwefel wird generell isotopisch leichter sein, als die Ausgangslösung.

Ungesichert dagegen erscheint die von D.J. BACHINSKY (1969) aufgestellte Folge, in der neben Pyrit, Zinkblende und Bleiglanz noch Magnetkies, Kupferkies, Buntkupferkies und Kupferglanz berücksichtigt sind. Nach den BACHINSKY aufgestellten Berechnungen soll sich das schwerere ^{34}S -Isotop in den einzelnen Sulfiden wie folgt anreichern:

Pyrit > Magnetkies > Zinkblende > Kupferkies > Buntkupferkies > Kupferglanz > Bleiglanz.

Probenaufbereitung:

Die Proben wurden zuerst so zerkleinert, daß Gangart und Erzminerale von Hand teils mit, teils ohne Binokular getrennt werden konnten, wobei Wert darauf gelegt wurde, möglichst monomineralische Teilproben zu bekommen, da auch die δ -Werte des Schwefels verschiedener Metallsulfide zur Messung kommen sollten. Wo diese Methode aufgrund

der Feinkörnigkeit des Erzes nicht zum Erfolg führte, wurde Pyrit auf folgende Weise chemisch von den übrigen Metallsulfiden getrennt: Bei der Behandlung mit HCl und Al (es entsteht Wasserstoff in statu nascendi) werden PbS, ZnS, FeS und CuFeS₂ ohne Oxydation gelöst, während FeS₂ nur wenig angegriffen wird. Das entstehende H₂S wird mit Cadmium als CdS gefällt und als solches eingewogen. Der Rückstand (Pyrit) wird mit Brom und HNO₃ oxydiert und das entstandene Sulfat mit BaCl₂ als Bariumsulfat gefällt. Dieses Präzipitat wird mit Fe zu Sulfid reduziert (FeS) und anschließend mit Sn + HCl zersetzt. Das freiwerdende H₂S kommt wieder mit Cadmium zur Ausfällung. An größeren Kristallen können mit Hilfe von kleinen Bohrkernen ($\phi = 2$ mm) gezielt Proben entnommen werden und somit auch die Verteilung des S-Isotopen-Verhältnisses in einem Kristall ermittelt werden.

Die so erhaltenen reinen Metallsulfide werden pulverisiert, anschließend mit Vanadiumpentoxyd (V₂O₅) vermischt und in einem möglichst luftleer gepumpten und an den Enden verschmolzenen Glasröhrechen bei ca. 1000° C geglättet. Auf diese Weise wird SO₂-Gas erhalten. Dieses Schwefeldioxydgas kann in einem Massenspektrometer aufgrund unterschiedlicher Massen in ³²SO₂ und ³⁴SO₂ getrennt werden.

Isotopen-Analyse:

Die Messungen der S-Isotopenverhältnisse wird im Vergleich zu einem Standard mit bekanntem ³²S/³⁴S-Verhältnis durchgeführt. Dieser Standard sollte möglichst wenig vom wahrscheinlichen Mittel des irdischen S-Isotopen-Verhältnisses abweichen. Beim Troilit-Schwefel vom Canyoun-Diablo Meteoriten (Arizona-USA) ist ³²S/³⁴S genau 22.220, was einem ³⁴S-Gehalt von 4.50045 % entspricht. Für den irdischen Schwefel wurde ein mittlerer Gehalt von 4,5 % errechnet. Der Troilitschwefel des Canyoun-Diablo Meteoriten konnte folglich international Standard für Schwefel-

isotopenmessungen werden.

Die Meßergebnisse werden weder in Prozent, noch im einfachen Verhältnis $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ ausgedrückt, sondern als Abweichungen vom Standardwert (Anreicherung des Isotops ^{34}S , in Promille) geschrieben:

$$\delta^{34}\text{S} [\text{\%}] = \frac{{}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S Probe} - {}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S Standard}}{{}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S Standard}} \times 1000 = \delta$$

Zur praktischen Durchführung der Messungen orientiert man sich an einem Hilfs-Standard. Der wahre δ -Wert wird dann mit Hilfe eines Computers ermittelt.

Messvorgang:

Durchgeführt wurden die Messungen an einem Atlas CH⁴-Massenspektrometer mit Vorrichtung zur Messung von jeweils zwei Proben (Standard und Probe). Die digitalen Meßwerte werden auf Lochkarten übertragen, um anschließend von IBM-Computern auf δ -Werte umgerechnet zu werden.

Meßergebnisse:

Nach einer kurzen Beschreibung des jeweils untersuchten Erzkörpers werden die Meßdaten in Form von Diagrammen mit kurzer Erläuterung dargestellt. Dann folgen Diagramme der δ -Differenzen bei Mineralparagenesen in verschiedenen Erzkörpern. Zuletzt wird die $\delta^{34}\text{S}$ -Verteilung in einem großen Pyritporphyroblasten sowie in einem Handstück untersucht.

Der hangendste Erzkörper der Kieslagerstätte Sulitjelma ist das Charlotta-Erz. Es weist weder scharfe Grenzen gegenüber dem Hangenden, noch gegenüber dem Liegenden auf, so daß sich die Abbaugrenze nur nach wirtschaftlichen Gesichtspunkten richtet (Prozent Metallsulfid in der Gang-

Legende

• X + ○ δ verschiedener Pyrite

- △ δ -Kupferkies
- δ -Magnetkies
- ◇ δ -Zinkblende
- ◊ δ -Gesamtsulfid
- ▽ δ -Gediegen Schwefel

Die angegebenen Nummern sind die Proben-Nummern des göttinger Zentrallaboratoriums. Die letzten beiden Stellen geben die Mineralart an:

- 06 = Pyrit
- 05 = Magnetkies
- 03 = Kupferkies
- 02 = Zinkblende

Entgegen der bisherigen Darstellungsweise, bei der die δ -Werte nach links anstiegen, steigen die δ -Werte in unseren Diagrammen entsprechend den neuen Darstellungen von links nach rechts an.

→ ^{34}S

Charlotta III

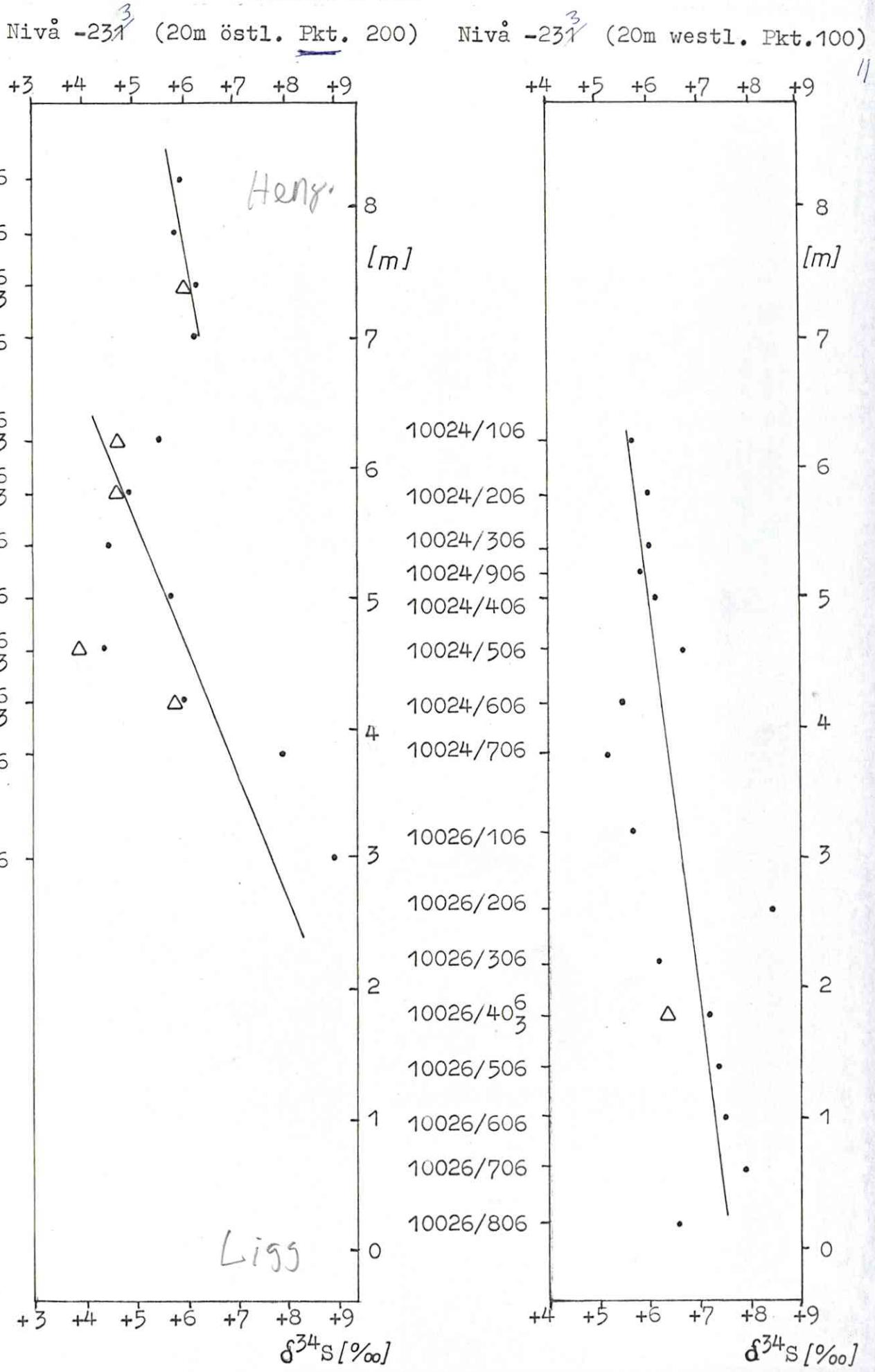


Fig. 1

Fig. 2

Charlotta III

Zwei Profile zur Deckung gebracht

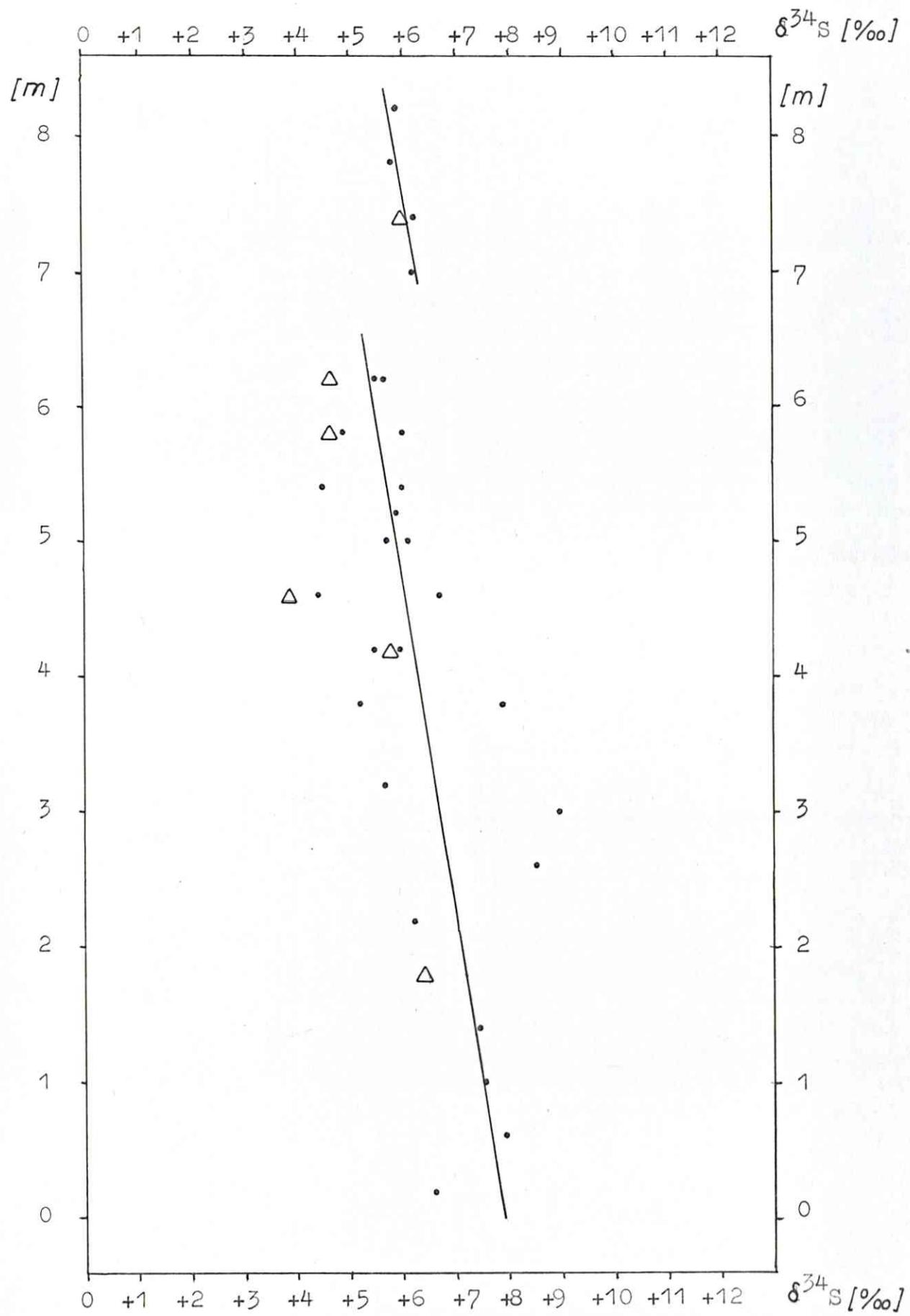


Fig. 3 = Fig. 1 + Fig. 2

art). Auffallend ist eine deutliche Wechsellagerung verschiedener Erztypen (Derberz, "Imprägnationserz") mit erzarmen Schiefern (Chloritschiefer, Biotitschiefer und Quarzit), die wahrscheinlich primär sedimentärer Natur ist. Auf Sohle -231 m sind jeweils vom Hangenden zum Liegenden einmal 8 und einmal 9 Proben über das Profil des abgebauten Erzkörpers und zusätzlich vier Proben aus dem nicht abgebauten Hangenden und 7 Proben aus dem nur teilweise abgebauten Liegenden entnommen worden um hieraus $\delta^{34}\text{S}$ -Werte zu bestimmen.

Charakteristisch für die Schwefelisotopen-Verteilung innerhalb des Charlotta-Erzkörpers ist der enge Streubereich der δ -Werte (von +3,8‰ bis +8,9‰) und ihre Verschiebung vom Liegenden zum Hangenden zur leichteren Seite. Zwischen 6 m und 7 m liegt ein "Sprung" der δ -Werte zur schwereren Seite. Dann aber nehmen die Werte ins Hangende hinein wieder kontinuierlich ab. Die Kupferkies δ -Werte liegen alle links von den zugehörigen Pyrit δ -Werten, das heißt, der Kupferkies-Schwefel ist durchwegs isotopisch leichter als der Pyrit-Schwefel. Dies entspricht ganz den theoretischen Berechnung von D.J. BACHINSKY (1969).

Im Liegenden vom Charlotta-Erz liegt der Giken-Erzkörper. Ebenfalls im Liegenden von Charlotta, aber weiter im ~~Wa-~~ Osten ist der Hankabakken-Erzkörper anzutreffen. Giken und Hankabakken liegen im selben Erzhorizont, sind aber verschieden ausgebildet:

Nei, Während Hankabakken ähnliche Strukturen wie Charlotta aufweist - Wechsellagerung verschiedener Erztypen mit Chloritschiefen und Biotitschiefen - also die wahrscheinlich sedimentären Strukturen bewahrt hat, besteht das Giken-Erz hauptsächlich aus Derberz. An Stellen mit hohen Kupferkiesgehalten treten die bekannten Pyritporphyroblasten auf, die teilweise einen Durchmesser von über 7 cm erreichen.

Hankabakken I

Niva^o +393: Østre dagstrossse - dritter Pfeiler von Osten
 "Hangenderz" (od. "Eingang") und "Liegenderz"
Heng

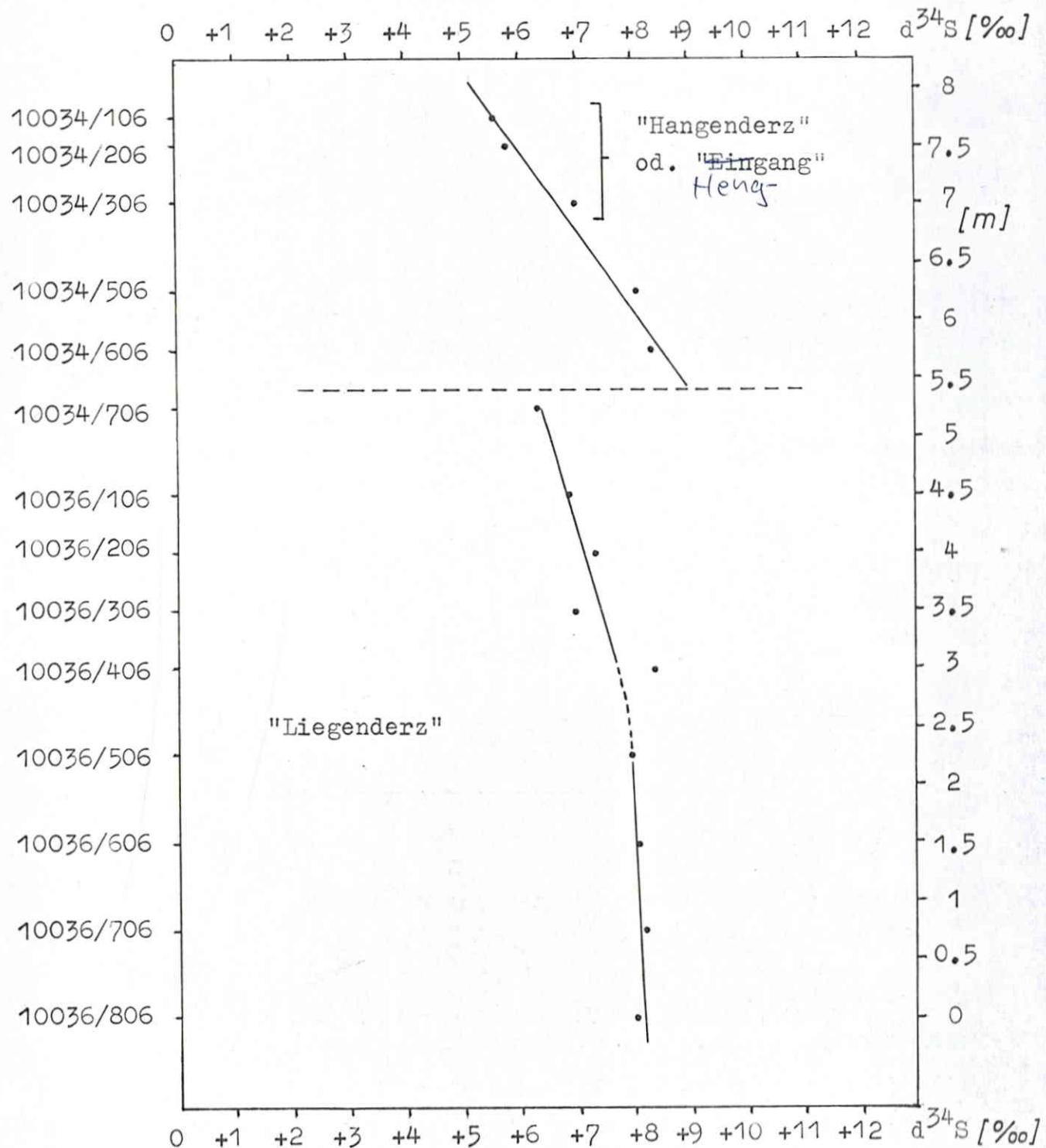


Fig. 4

"Liegenderz" etwa 6m mächtig

"Hangenderz" etwa 80cm mächtig

Hankabakken I

Nivå +393: Østre dagstrosse - vierter Pfeiler von Osten

Ohne "Hangenderz"

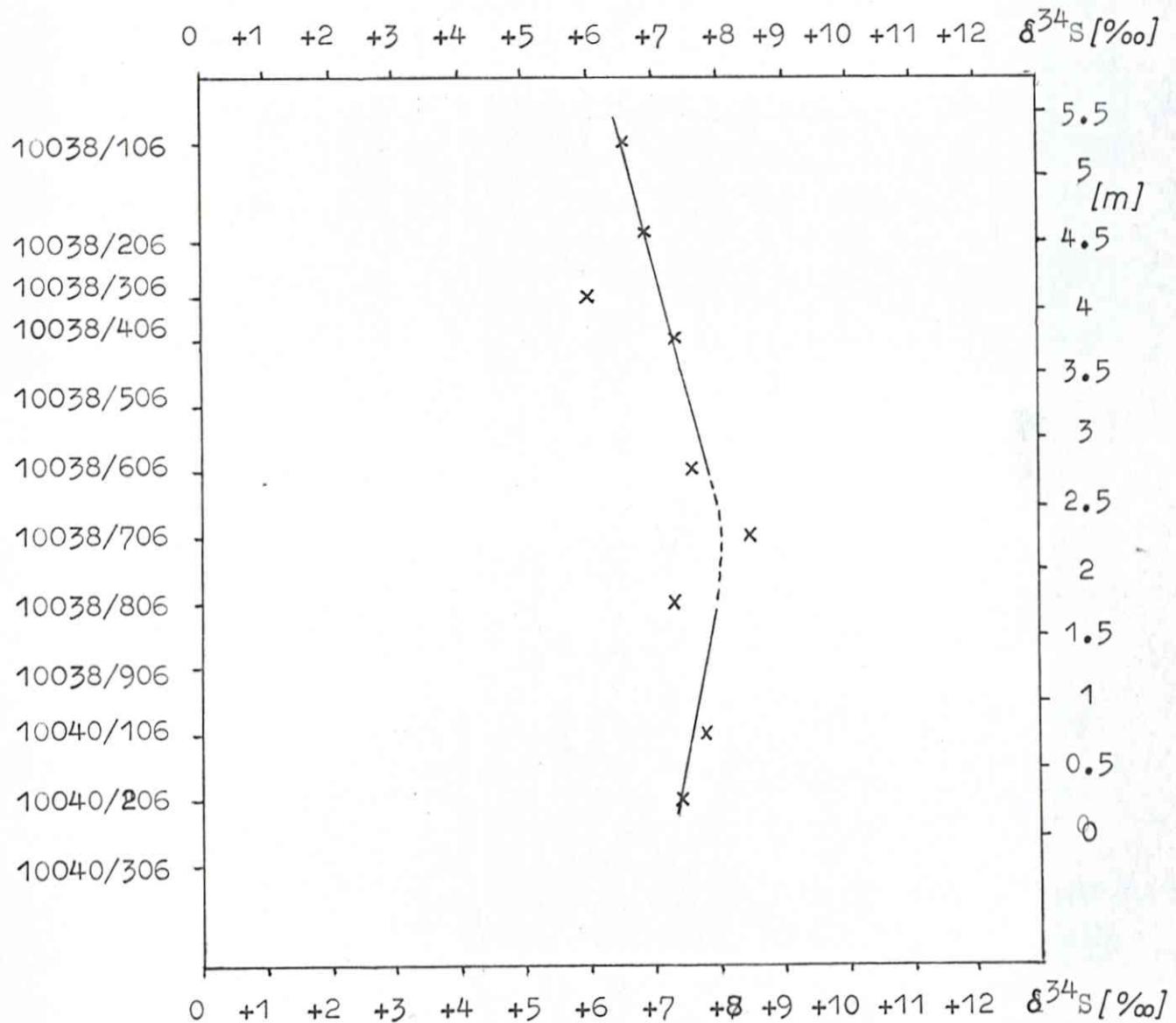


Fig. 5 Erzkörper etwa 6m mächtig

Hankabakken I

Niva $+362$: 30m westlich Punkt 50

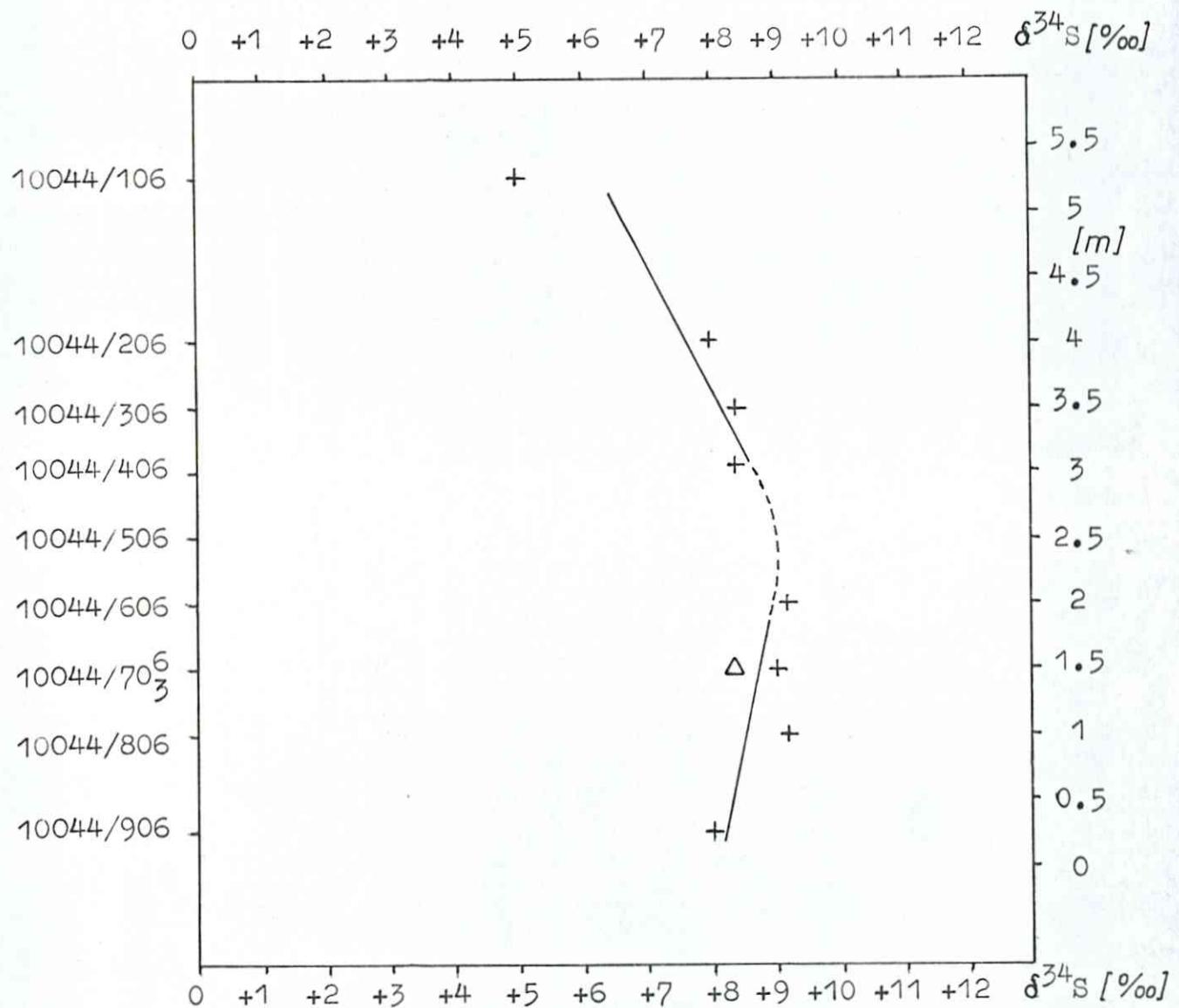


Fig. 6 Erzkörper etwa 5m mächtig

Hankabakken I

Niva +362: 40m westlich Punkt 50

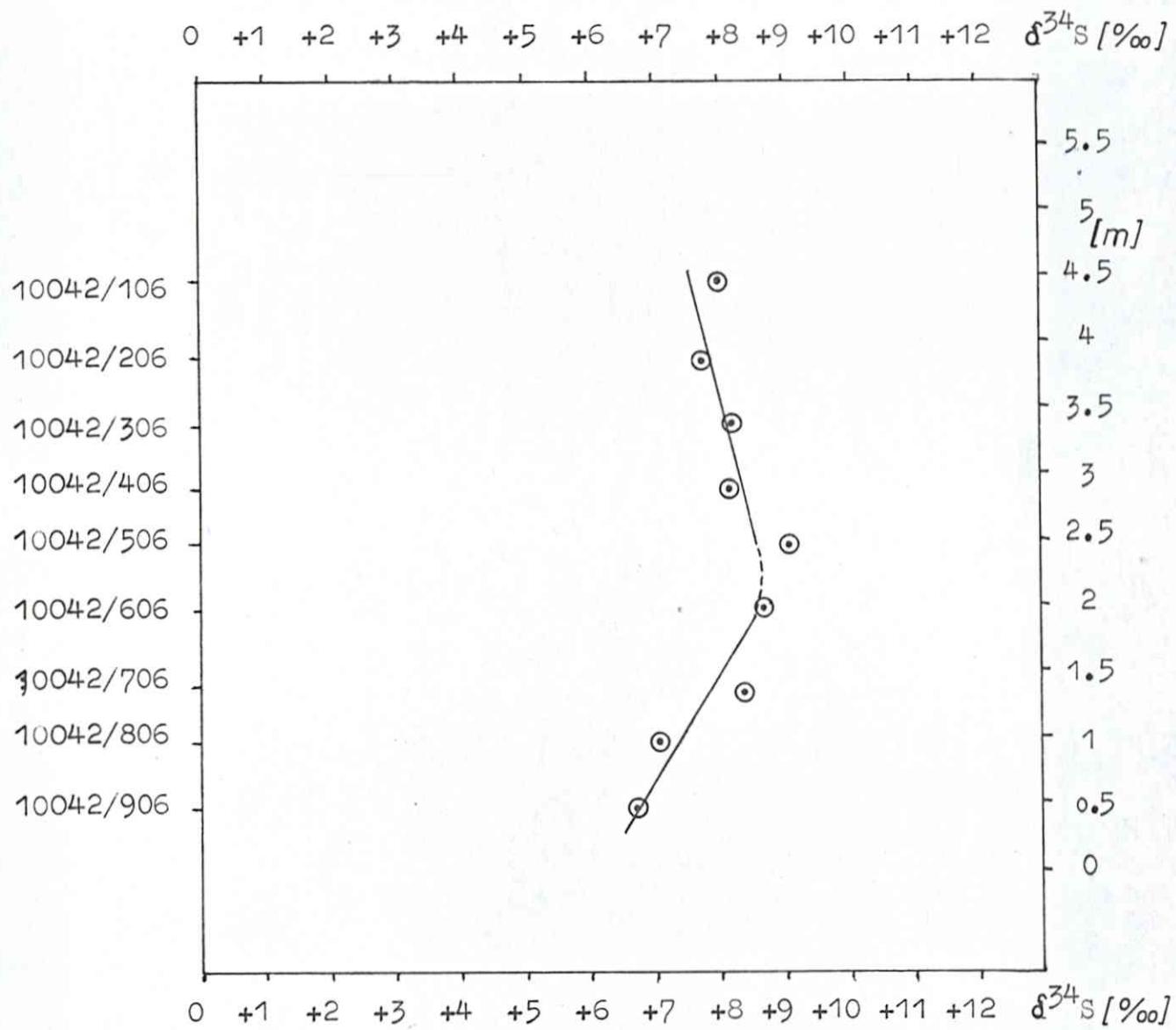


Fig. 7 Erzkörper etwa 4.50m mächtig

Hankabakken I

4 Profile zur Deckung gebracht

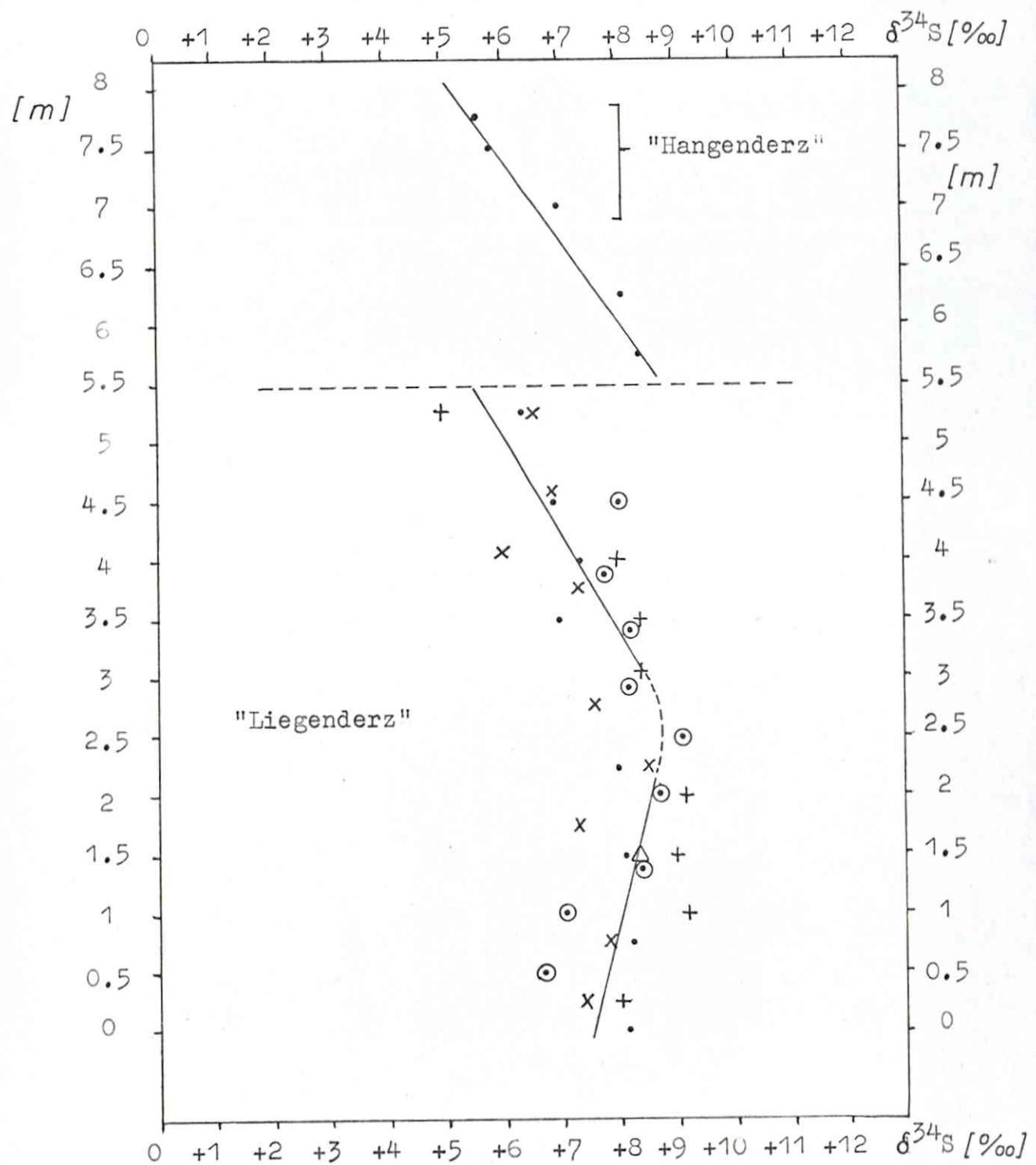


Fig. 8 (= Fig. 4 + 5 + 6 + 7)

Da sich Hankabakken aufgrund seiner Mächtigkeit von durchschnittlich etwa 6 m und der in ihm ausgebildeten Wechsellagerung besonders gut für eine Analyse der Verschiebung der S-Isotopen-Verhältnisse sowohl in der Vertikalen als auch in der Horizontalen eignet, wurden hier vier Profile gemessen (Fig. 4 bis 7).

Der Gesamtstrebereich der δ -Werte ist in Hankabakken noch schmäler als im Charlotta-Erzkörper: Von +5‰ bis +9‰ ergibt sich eine δ -Differenz von nur 4.2‰.

Besonders eindrucksvoll zeigen die vier Einzelprofile (Fig. 4 bis 7), daß die δ -Werte in der Lateralen des Erzkörpers (über etwa 300 m) nur wenig schwanken und sich überdies an sämtlichen vier Profilen etwa das gleiche Bild der vertikalen Schwefelisotopen-Verteilung ergibt.

Ferner fällt in allen vier Einzelprofilen auf, daß sich gegen das Liegende des Erzkörpers zu ein "Knick" in der Verteilungskurve der Schwefelisotope befindet. Unterhalb dieses Knicks, der besonders deutlich im letzten Diagramm (Fig. 8) wird, in dem die vier Einzelprofile zur Deckung gebracht wurden, sind die δ -Werte gegenläufig.

Gegen das Hangende tritt wieder ein Sprung in den δ -Werten zur schwereren Seite hin auf. Oberhalb dieses Sprung laufen die δ -Werte dann von Neuem stetig auf leichtere Werte zu. Dabei geht die Verschiebung kontinuierlich vom Haupterzkörper in das "Hangenderz" (auch "Eingang" genannt) über. Die von N. RAITH mündlich geäußerte Annahme, der "Eingang" habe inverse Lagerung, läßt sich also nicht bestätigen.

Giken V + Armerzzone im Hangende des Giken-Erzkörpers

Nivå -10⁶: 5m östlich Punkt 150 u. Nivå -233E: Hangend -

Querschlag

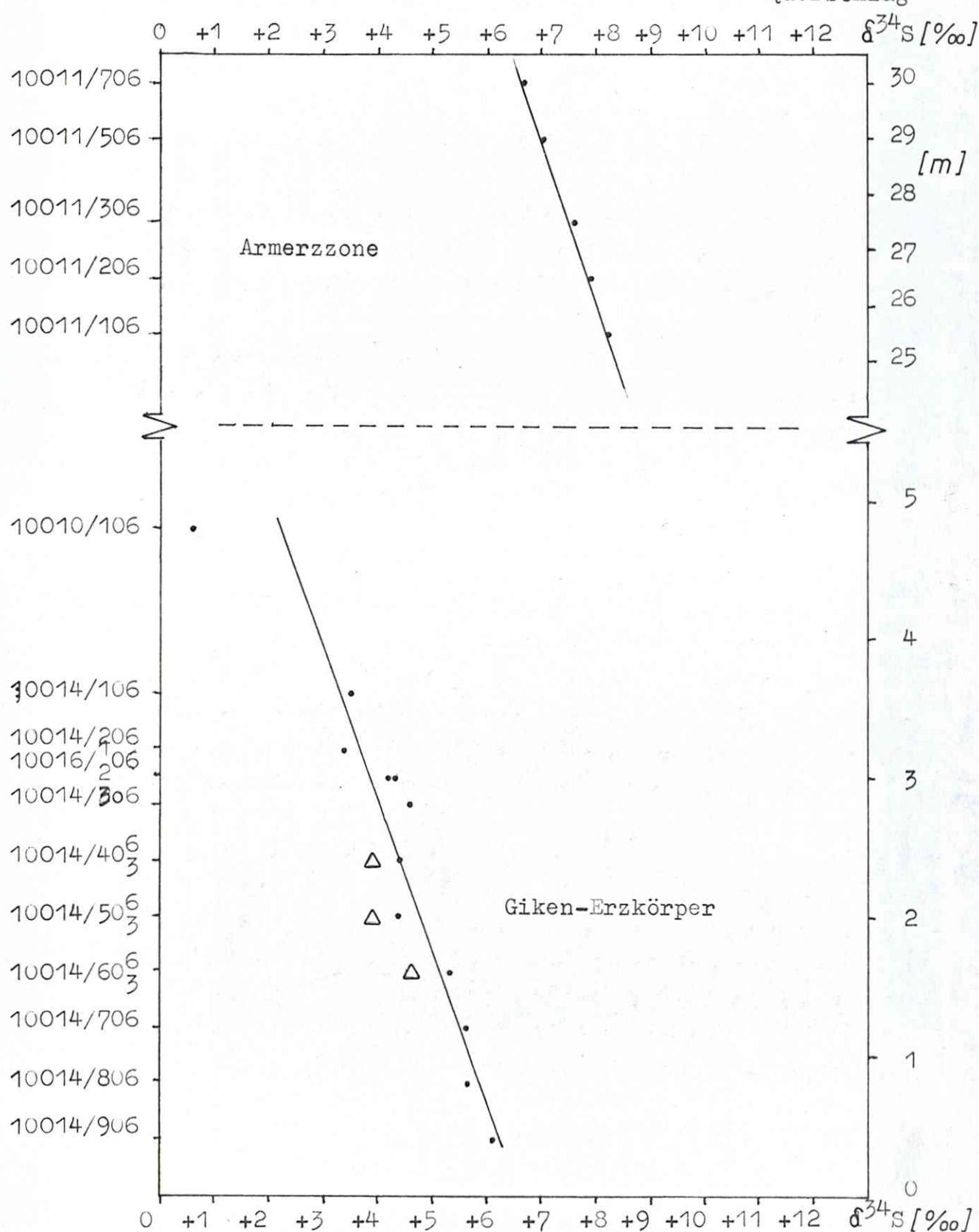


Fig. 9

Giken V

Niva -104: 30m östlich Punkt 150
(2-3m westlich einer Störungszone mit mächtigem
Quarzgang)

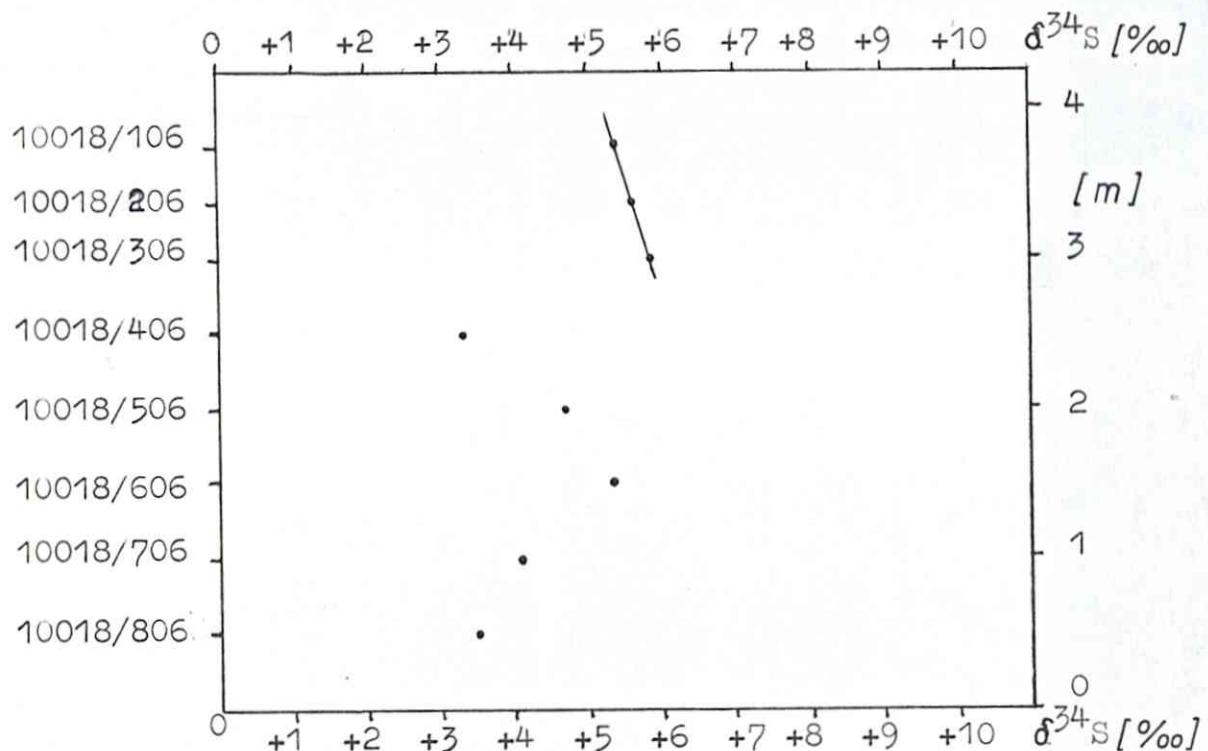


Fig. 10

Fig. 9 zeigt ganz deutlich innerhalb des Giken-Erzkörpers einen "Gang" der δ -Werte: Vom Liegenden zum Hangenden wird der Sulfid-Schwefel isotopisch leichter. Die oberhalb des Erzkörpers nach einer etwa 20 m mächtigen fast Sulfid-leeren Zone beginnende Armerzone flingt nach einem beachtlichen "Sprung" in den Isotopenwerten wieder mit isotopisch recht schwerem Sulfid-Schwefel an, um den gleichen "Gang" wie er im Erzkörper selbst zu beobachten ist, zu wiederholen. Die Werte für Kupferkies liegen wieder der Theorie entsprechend links vom Pyrit, also auf der leichteren Seite. Ein unklarereres Bild liefert der Giken-Erzkörper nur etwa 25 m weiter östlich (Fig. 10). Während die oberste Partie des Erzkörpers hier noch den gewohnten "Gang" aufzeigt, ist unterhalb dieser Partie lediglich eine statistische Verteilung der δ -Werte zu erkennen. Da, wie wir am Beispiel Hankabakken gesehen haben, die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte allgemein in der Lateralen eines Erzkörpers nur wenig schwanken, liegt es nahe, den nur 2 - 3 m weiter östlich auftretenden mächtigen Quarzgang, der eine kräftige Störungszone markiert, für diese Anomalie verantwortlich zu machen. Innerhalb dieses Quarzganges ist viel sekundärer Pyrit auskristallisiert, was auf intensive Herauslösung von Sulfid aus den Nebengestein sowie aus dem Erzkörper schließen lässt, wodurch die Schwefelisotopenverteilung nachhaltig beeinflusst worden ist.

Durch die im Liegenden des Giken-Erzkörpers beginnende, schwach vererzte Palmbergzone wurden zwei Profile gelegt, die in einem Diagramm vereinigt dargestellt sind. Das "Trägergestein" der Proben 10012 ist hauptsächlich Biotit-schiefer mit Einschaltungen von Chloritschiefern besonders unmittelbar im Liegenden des Giken-Erzkörpers, während die Proben 10013 aus "Chloritprägnationserz" stammen. Teilweise setzt sich das Gestein dieser Zone auch aus Amphibolit zusammen. Es wurde untersucht, ob sich Parallelen zur S-Isotopenverteilung im Bursi-Erz,

welches sich in der Verlängerung dieser Zone im WNW befindet ziehen lassen.

Das Bursi-Erz seinerseits liegt größtenteils in Chloritschiefern, und zwar in der Form, daß neben größeren Pyritkristallen (Kantenlänge durchschnittlich zwischen 1 und 2 cm) und einigen geringmächtigen Derberzlagen viel Kupferkies ausgeschieden wurde. Der Gesamterzgehalt ist zwar verhältnismäßig niedrig, der Anteil an Kupferkies aber beachtlich, so daß sich der Abbau wirtschaftlich lohnt. In diesem Erzkörper wurden an zwei Profilen in Chloritschiefern und an einem Profil in Biotitschiefern jeweils 5 Proben entnommen. Neben Pyrit kam auch Kupferkies und Magnetkies zur Untersuchung.

Die Palmbergzone zeigt eine auffällig breite Streuung der Isotopen- δ -Werte von -0,7‰ bis +8,7‰. Die Probe 10013/106 stammt noch unmittelbar aus dem Gikenerz und zeigt den für die untersten Teile dieses Erzkörpers charakteristischen δ -Werte von +6,3‰. Der Trend zu höheren Werten, also isotopisch schwereren Sulfiden setzt sich in den drei im Liegenden folgenden Proben noch fort. Mit der Probe 10012/406 setzen sprunghaft sehr niedrige δ -Werte ein, die in tieferen Partien wieder bis zu +8,7‰ anzusteigen. Der im Diagramm erscheinende starke Trend kommt deshalb so kräftig heraus, weil der Maßstab in Metern hier gedrängter als für die Erzkörper dargestellt ist. In dieser Intensität wird der Trend also nur vorgetäuscht. Die große Streubreite vor allem in mittleren Partien der Palmberg-Zone, wo auch negative δ -Werte auftreten, ist möglicherweise auf den Einfluß bakteriellen Sulfidschwefels zurückzuführen. Da bei der Metamorphose ein Austausch zwischen bakteriellem und dem vulkanogenen Schwefel stattgefunden hat, sind die sonst typischen δ -Werte von -5‰ bis -10‰ für bakteriell entstandenen Sulfidschwefel nicht mehr erhalten. Parallelen zum Bursi-Erzkörper lassen sich anhand der $\delta^{34}\text{S}$ -Meßwerte nicht ziehen.

Palmbergzone

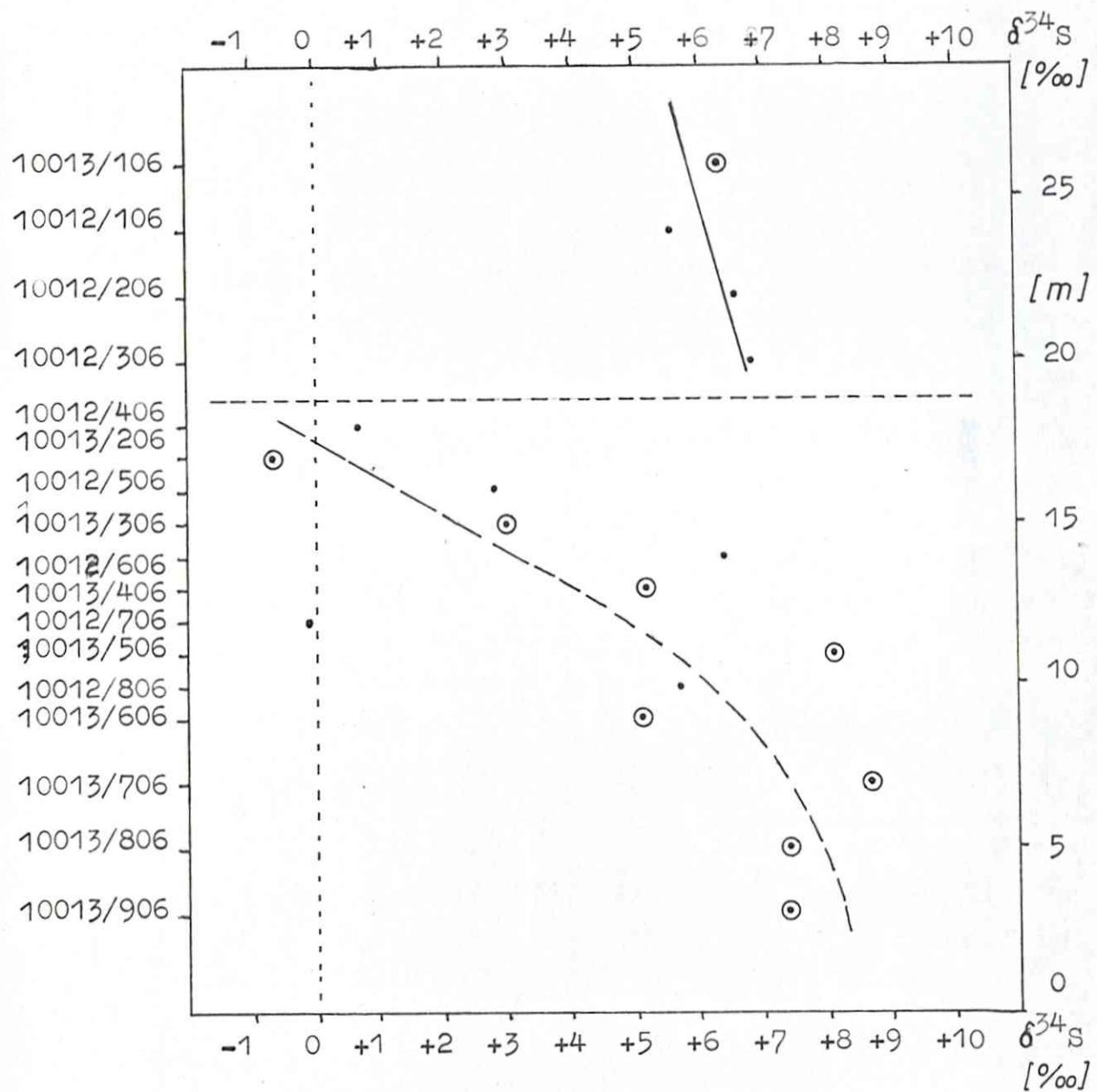


Fig. 11

• : 10012: Liegend-Querschlag Niva -106: 20m östlich Punkt 100

○: 10013: Liegend-Querschlag zur "Kjellund-Schacht-Kasse"
Niva -352E

Bursi

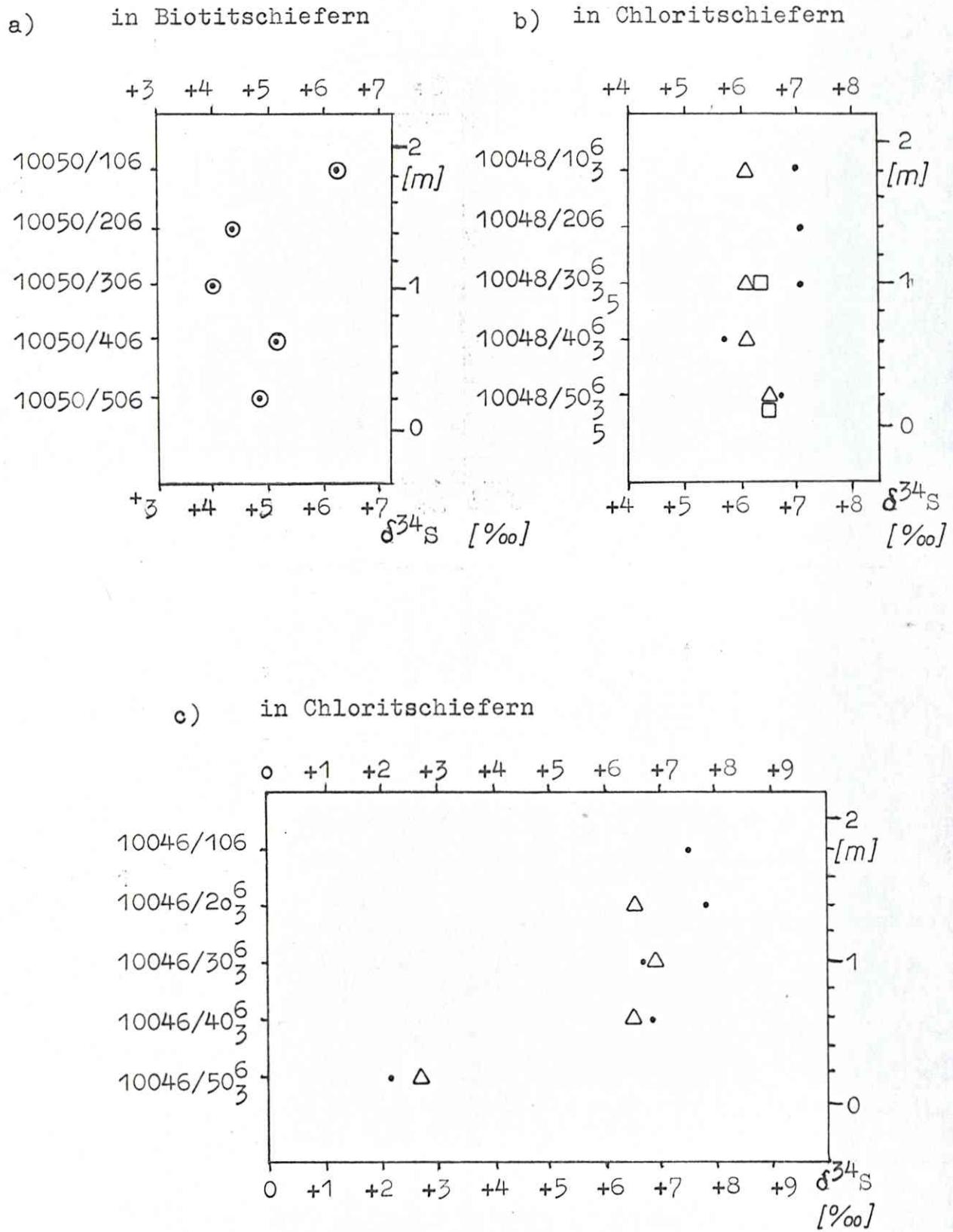


Fig. 12

Bursi: 3 Profile Pyrit- $\delta^{34}\text{S}$ -Werte aus Fig. 12 a, b. u. c
zur Deckung gebracht

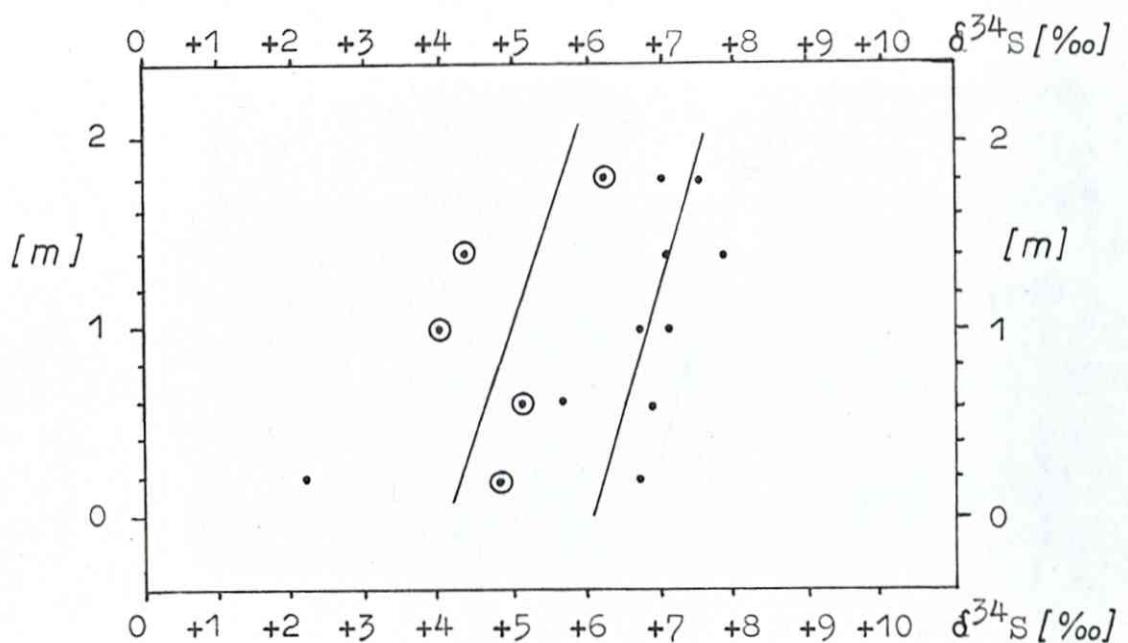


Fig. 13

Bursi: 2 Profile Kupferkies- und Magnetkies- $\delta^{34}\text{S}$ -
Werte zur Deckung gebracht (aus Fig. 12 b u. c)

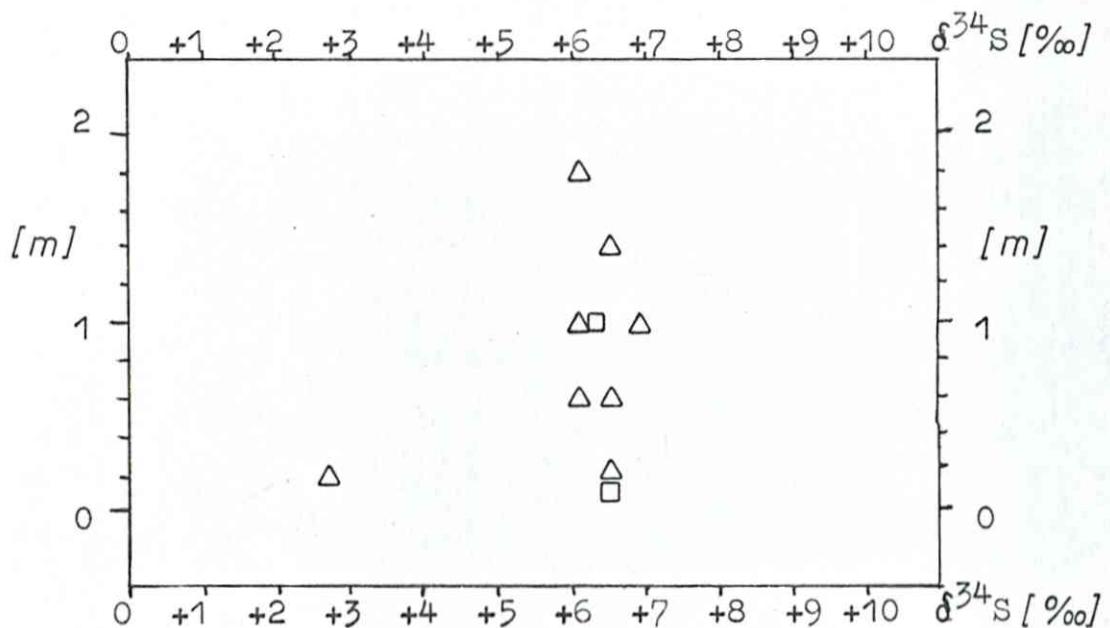


Fig. 14

Die beiden Profile des Bursi-Erzes in Chloritschiefern zeigen generell (mit Ausnahme der Probe 10046/506) einen sehr engen Streubereich der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte von 5,7% bis 7,8%, was einer δ -Differenz von nur 2,1% entspricht. Werden die Pyritproben eliminiert, so fällt der Streubereich in den mobilisierten Sulfiden: Kupferkies und Magnetkies mit Ausnahme der Probe 10046/503 noch schmäler aus: Von +6,1% bis +6,9% ergibt sich eine δ -Differenz von nur 0,8%. Diese Werte sind vom Liegenden zum Hangenden also recht konstant. In dem Profil in Biotitschiefern fallen diese δ -Werte im Ganzen kleiner aus: Der Sulfidschwefel ist isotopisch um etwa 2% leichter. Möglicherweise ist der unterschiedliche Eisengehalt von Biotit und Chlorit für diese Erscheinung verantwortlich zu machen (?) (bei der Chloritisierung eines basischen Gesteins bedarf es nach W.J. SMIRNOW (1969) eine Zufuhr von 70 kg pro Tonne Eisen). Die Pyritproben aller drei Profile zeigen in ihren δ -Werten vom Liegenden zum Hangenden des Erzkörpers einen "Gang", der dem bisher gewohnten Bild nicht entspricht: Der Sulfidschwefel wird vom Liegenden zum Hangenden isotopisch schwerer, hier liegt also eine Parallelle mit den von G. ANGER (1966) aufgestellten Diagrammen vor.

Während die bisher besprochenen Erzkörper nicht weit auseinanderliegen (sie befinden sich alle am N-Ufer des Langvatn), nimmt Jakobsbakken schon räumlich eine Sonderstellung ein. Dieser Erzkörper liegt im Süden des Langvatn schon nicht mehr in der Antiklinale, sondern vielmehr im südlichen Muldenschenkel der südlich der Antiklinale von Sulitjelma beginnenden Mulde. Das Erz liegt in einem Horizont, der möglicherweise stratigraphisch dem Giken-Erzkörper entspricht. Auch in der Ausbildung des Erztypus nimmt Jakobsbakken eine Sonderstellung ein: Die Hauptmasse des Erzes besteht aus Magnetkies. Während untergeordnete Teile des Erzkörpers über die ganze Mächtigkeit aus grobkörnigem Pyrit bestehen, ist es doch die Regel, daß in

den Teilen mit Überwiegend Magnetkies nur die Haged-
partie aus Schwefelkies besteht. Meist ist der Magnet-
kies jedoch so weit in der Übermacht, daß auch diese
Partien vorwiegend aus FeS bestehen. An Stellen mit
großer Mächtigkeit ist Magnetkies augenscheinlich abso-
lut dominant. Besonders auffallend sind Schwefelkieslinsen
im Meter-Bereich, die mit scharfer Grenze im Magnetkies
liegen. Der Erztypus von Jakobsbakken enthält relativ
viel CuFeS₂.

Während Sedimentstrukturen im Allgemeinen nur schwer zu
finden sind, gibt es Teile, wo eine Wechsellagerung
von Schwefelkies mit Magnetkies auftritt. Fraglich ist
nur, ob der Magnetkies ursprünglich in Form von FeS sedi-
mentiert wurde, oder ob diese Bänderung erst nachträglich
bei der Metamorphose entstanden ist.

Aus diesem Erztypus kamen zur Untersuchung: 1 Profil aus
Schwefelkies-Derberz und 2 Profile aus Magnetkieserz.

Von den drei Einzelprofilen weist lediglich Diagramm Fig.
15b in der Schwefelisotopen-Verteilung im Pyrit eine Pa-
rallele zum Gikenerz auf. Allgemein sind die δ -Werte
wesentlich niedriger als für die anderen Erzkörper. Es liegt
ein verhältnismäßig großer Streubereich der δ -Werte von
-4,3‰ bis +4,0‰ vor, was einer Differenz von 8,3‰ ent-
spricht. Die drei Einzelprofile (Fig. 15 a, b, c) zur
Deckung gebracht ergeben lediglich eine statistische Ver-
teilung der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte (Fig. 16).

Berücksichtigt man ausschließlich die δ -Werte für Magnet-
kies, so ergibt sich mit Ausnahme der Probe 10028/105
ein sehr schmaler Streubereich zwischen -1,8‰ und +0,5‰,
also eine δ -Differenz von nur 2,3‰ (Fig. 17) und
eine Tendenz zu niedrigeren Werten gegen das Hangende.

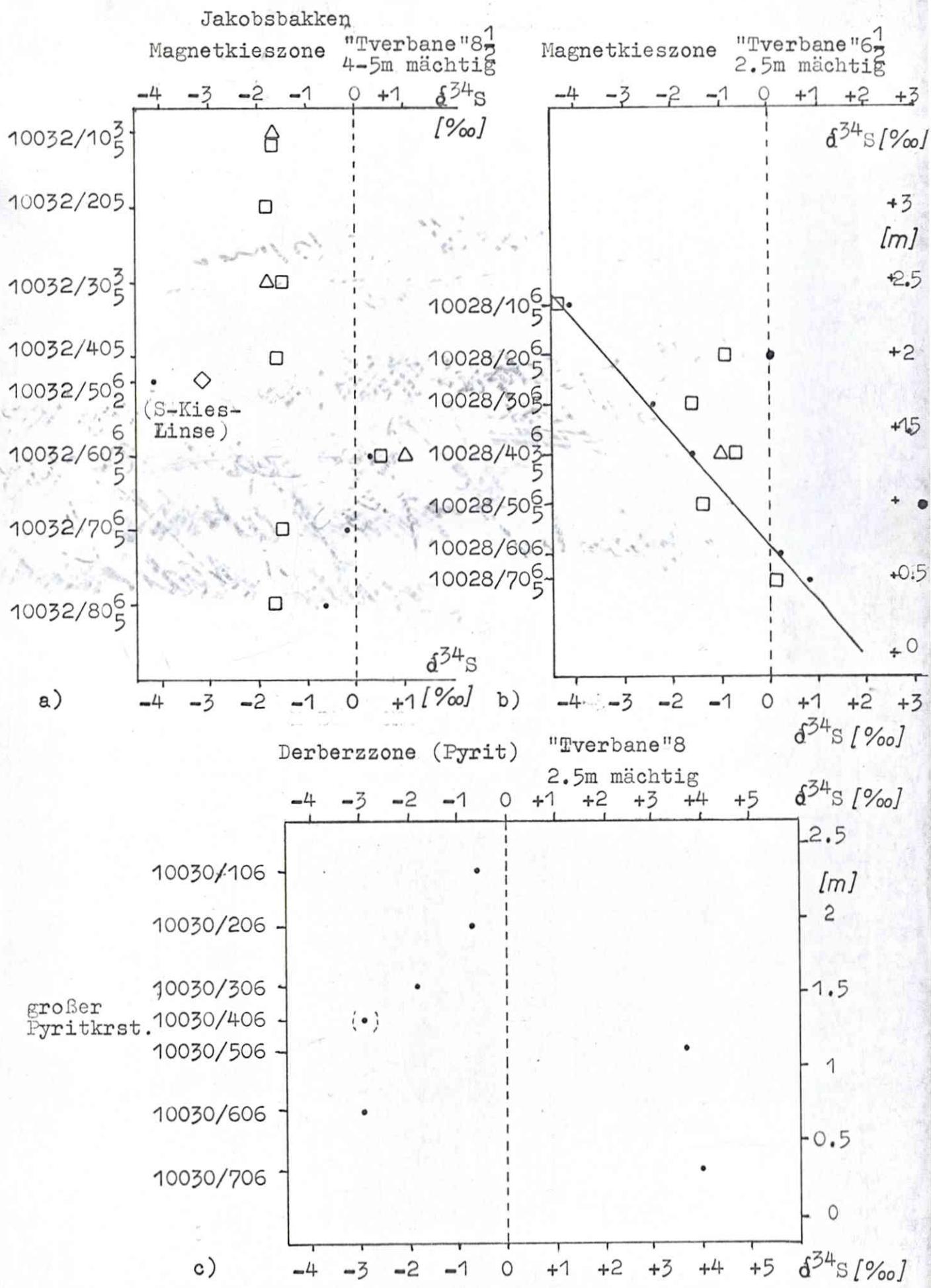


Fig. 15

Jakobsbakken

3 Profile zur Deckung gebracht (Fig. 15 a, b u. c)

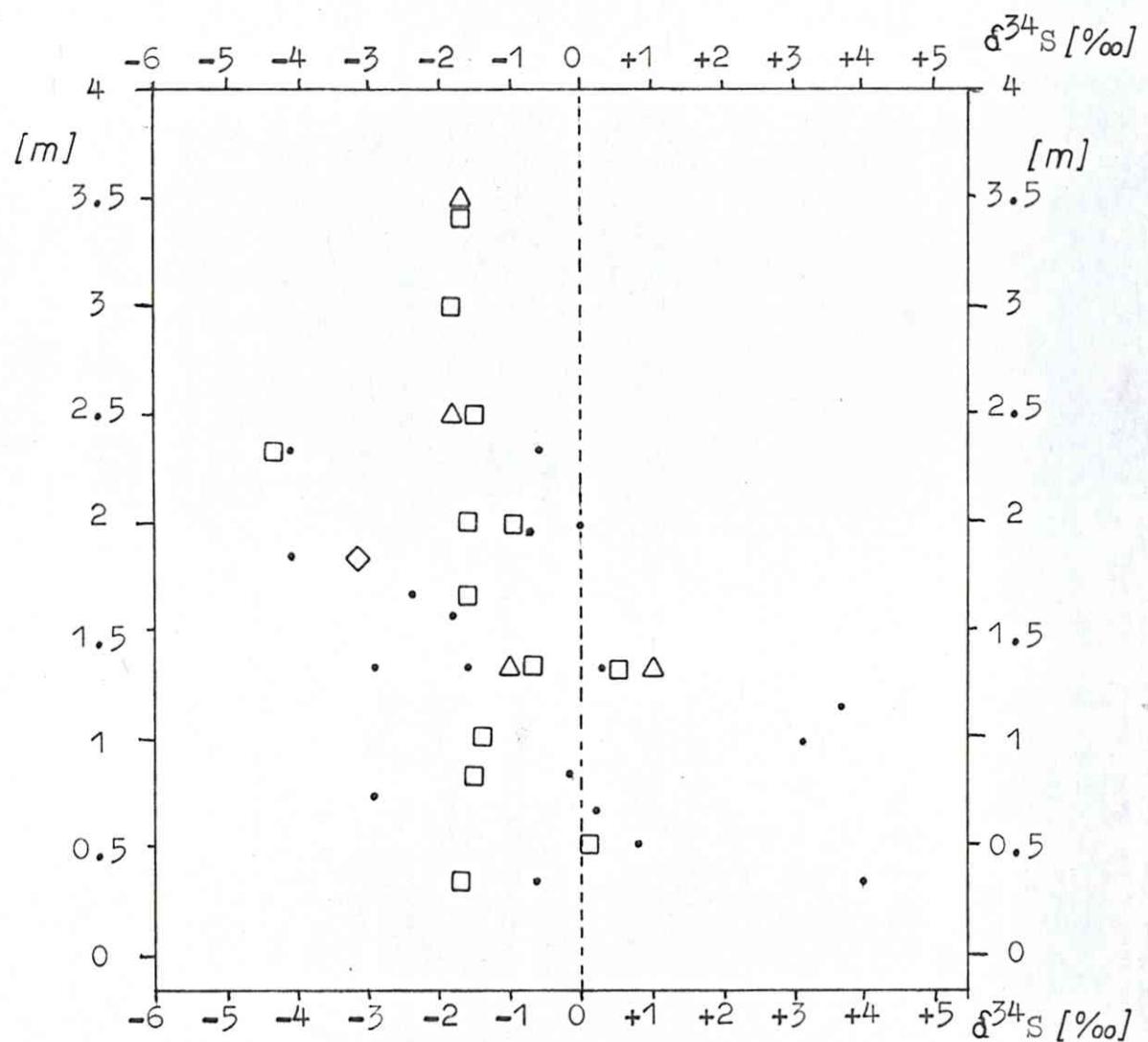


Fig. 16

Jakobsbakken

Magnetkies- $\delta^{34}\text{S}$ -Werte von 2 Profilen zur
Deckung gebracht (Fig. 15 a u. b)

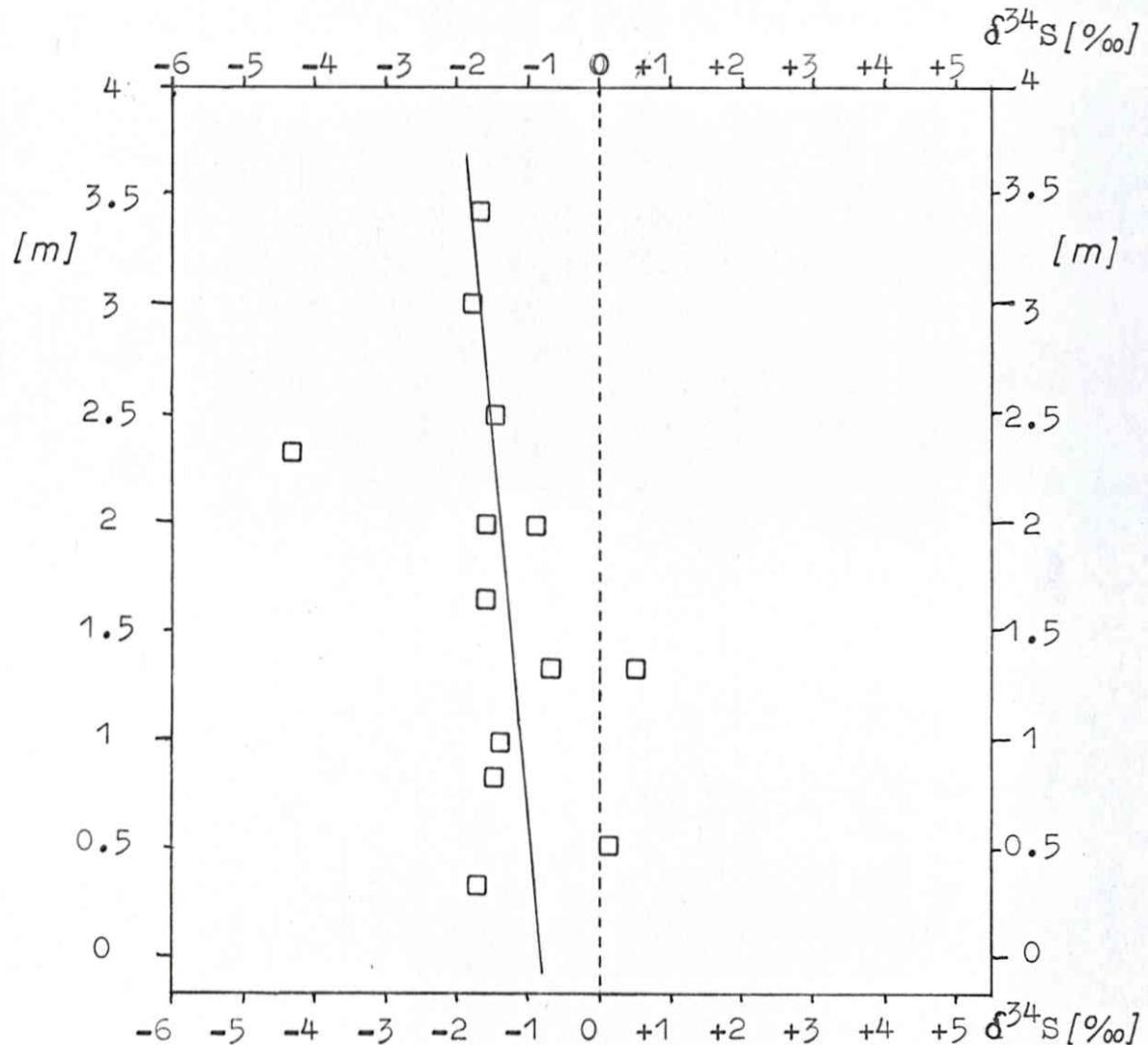


Fig. 17

Die aus einer Schwefelkieslinse innerhalb der Magnetkies-Zone (Fig. 15 a) stammenden Proben 10032/506 - 2 weichen deutlich in ihren δ -Werten von den übrigen Proben ab.

Dieser Erzkörper ist hochmetamorph (in einem Handstück wurde Disthen gefunden) und besteht wie schon erwähnt zum größten Teil aus Magnetkies. Bei der Metamorphose sind Ungleichgewichte in der Isotopenverteilung zwischen den verschiedenen Sulfiden entstanden. Die Bedingungen für die Koexistenz von Magnetkies mit Pyrit haben wahrscheinlich schon teilweise bei der Sedimentation der Sulfide existiert, wie eine Bänderung von Magnetkies in Pyriterz, die stark an sedimentäre Strukturen erinnert, vermuten lässt. In weiten Teilen dieses Erzkörpers erscheint die Koexistenz von Magnetkies mit Pyrit jedoch durch die Metamorphose bedingt. Ich halte eine teilweise Abröstung des Erzkörpers von unten her für wahrscheinlich, wobei der Schwefel nach oben hin entweichen würde. Dafür spricht der Umstand, daß häufig an Profilen am Erzkörper die untere Zone aus überwiegend Magnetkies besteht, das obere Drittel jedoch aus hauptsächlich Pyrit. Auch Diagramm Fig. 15b spricht für eine Abröstung des Erzkörpers: Hier ist anscheinend der ursprüngliche Gang der δ -Werte vom Liegenden zum Hangenden im Pyrit noch erhalten geblieben. Eine andere Möglichkeit wäre eine nachträgliche Zufuhr von Schwefel bei oder nach der Diagenese in einen Körper, der ursprünglich vorwiegend aus Magnetkies + Kupferkies + Zinkblende usw. bestand, so daß sich erst bei diesem Vorgang Pyrit bildete.

Das Diagramm 15c charakterisiert ein kräftiges Ungleichgewicht in der Schwefelisotopenverteilung im Derberzhorizont. In Fig. 16 wird dies noch deutlicher für den gesamten Erzkörper. Die durchschnittlich niedrigen δ -Werte aller Sulfide dürften zum Teil bedingt sein durch einen ursprünglichen δ -Wert von -2‰ bis -5‰ des zur Verfügung stehenden H_2S .

Die drei folgenden Diagramme, in denen jeweils die δ -Werte von Kupferkies, Zinkblende und Magnetkies gegen Pyrit, bzw. die δ -Werte von Kupferkies gegen Magnetkies aufgetragen wurden, zeigen δ -Differenzen zwischen Pyrit-Kupferkies-Paragenesen einerseits und Pyrit-Zinkblende-Paragenesen andererseits (Fig. 18), zwischen Magnetkies-Kupferkies-Paragenesen (Fig. 20) und zwischen Pyrit-Magnetkies-Paragenesen (Fig. 19).

Für die Erzkörper Giken und Charlotta (Fig. 18a) liegen die δ -Werte für Kupferkies alle links vom Pyrit. Hier haben sich echte Isotopengleichgewichte eingestellt, das heißt, daß sich den Berechnungen von H. SAKAI und D.J. BACHINSKY entsprechend das ^{34}S konsequent in der Reihenfolge Pyrit > Kupferkies angereichert hat. Der δ -Differenzwert für Kupferkies-Schwefelkies im Giken-Erzkörper liegt (bei leider nur drei Messungen) bei -0,57%, und im Charlotta-Erzkörper bei -0,43%.

Im Bursi-Erzkörper, in dem zum mindesten eine Teilmobilisation (vor allem des Kupferkieses) zu beobachten ist, hat sich kein echtes Gleichgewicht eingestellt: die δ -Differenzwerte sind teilweise positiv, das heißt, in solchen Fällen hat sich das schwerere ^{34}S im Kupferkies stärker angereichert als im Pyrit. Hier muß noch angemerkt werden, daß auch im Giken-Erzkörper, ganz sicher im sogenannten "Touristalm" - einer Zone mit großen rundlichen Pyritporphyroblasten in einer Matrix von Kupferkies - eine Teilmobilisation des Erzes stattgefunden hat, die jedoch das Gleichgewicht in der Schwefelisotopen-Verteilung offenbar nicht wesentlich gestört hat.

*nicht
stratigraphisch*

Der durchschnittliche δ -Differenzwert zwischen Kupferkies und Pyrit in allen drei Erzkörpern liegt bei etwa -4,0%. Der charakteristische Wert dürfte jedoch numerisch etwas höher liegen und etwa durch den mittleren δ -Differenzwert zwi-

$\delta^{34}\text{S}$ -Werte von Kupferkies und Zinkblende gegen δ -Pyrit aufgetragen

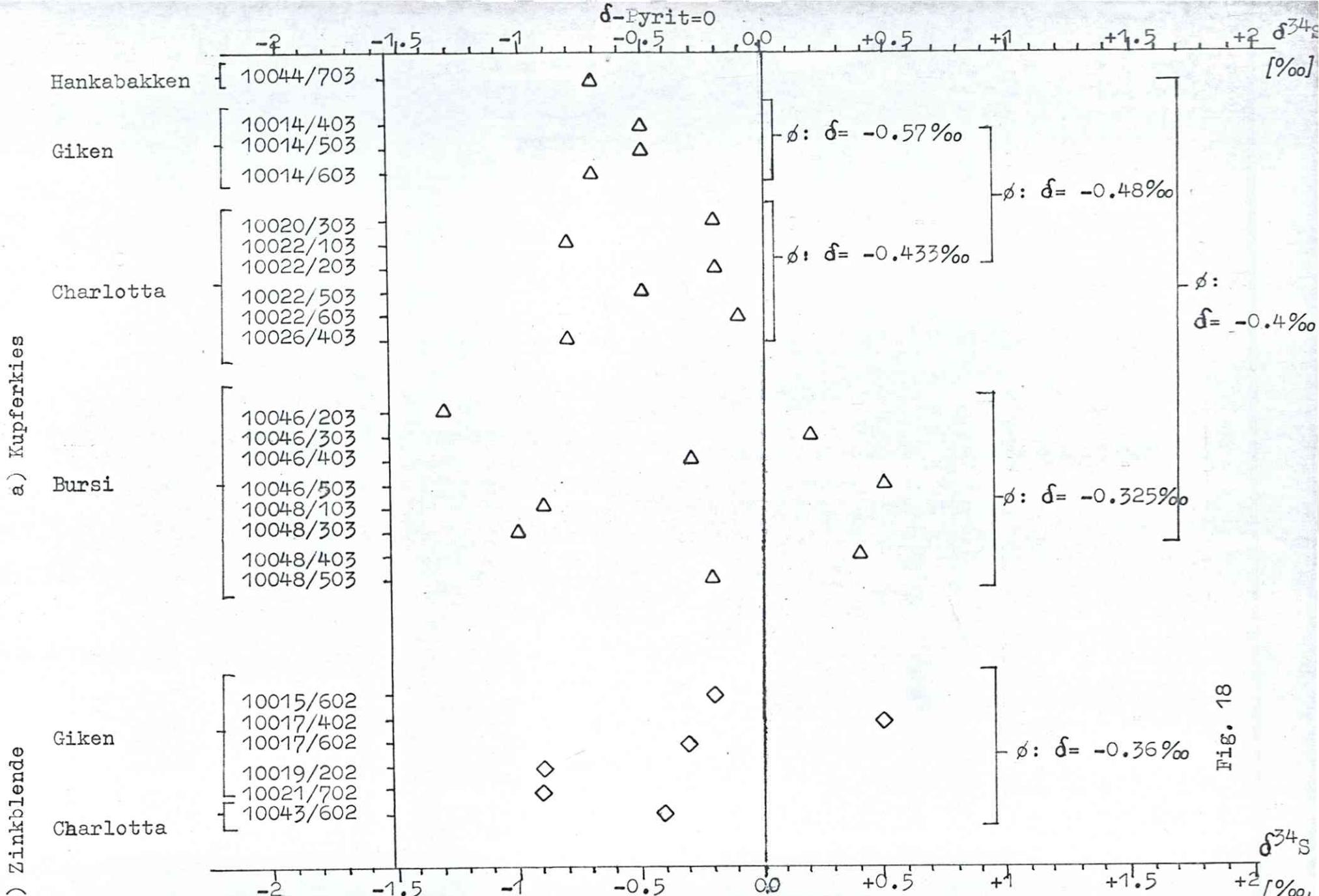
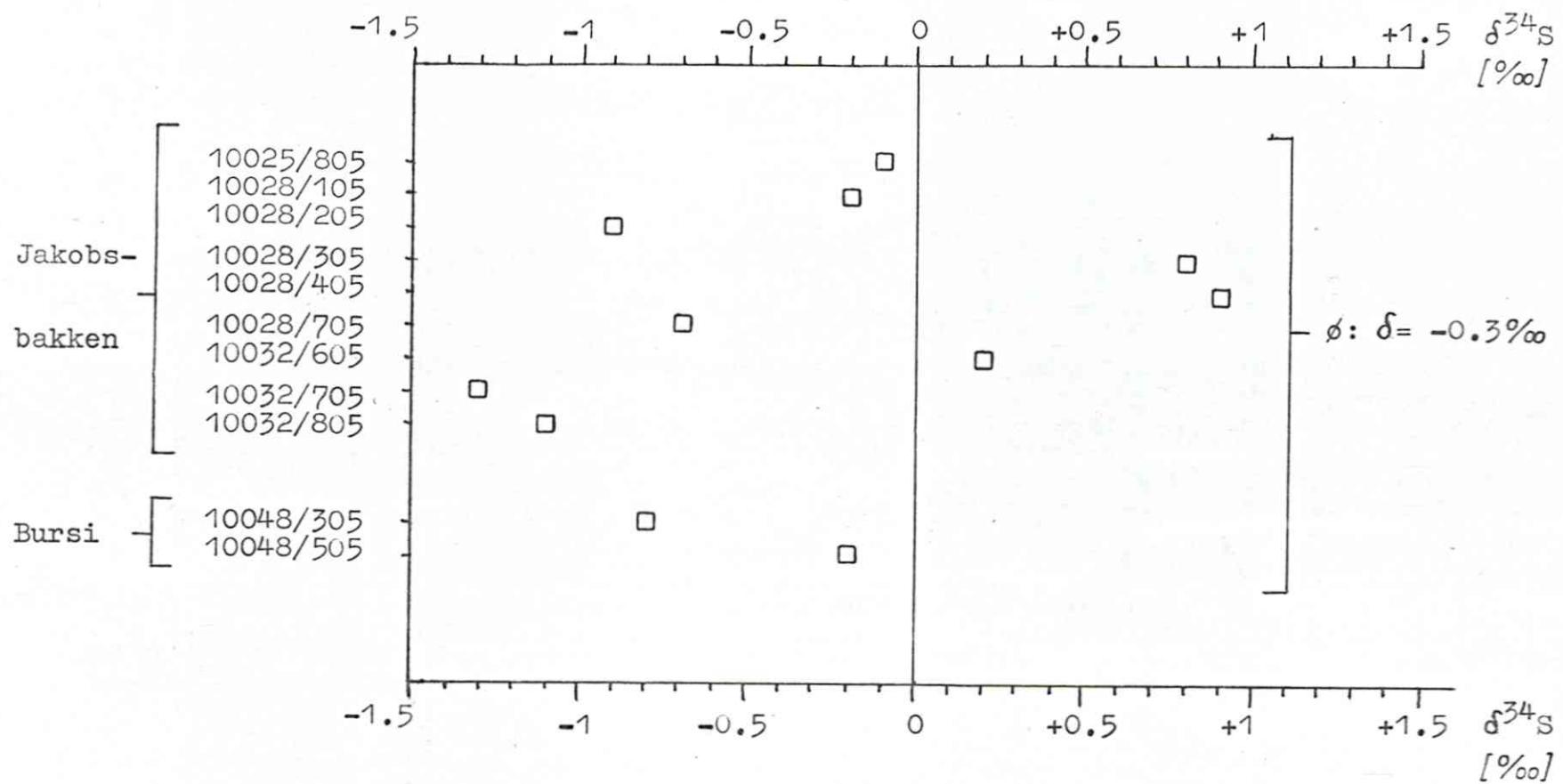
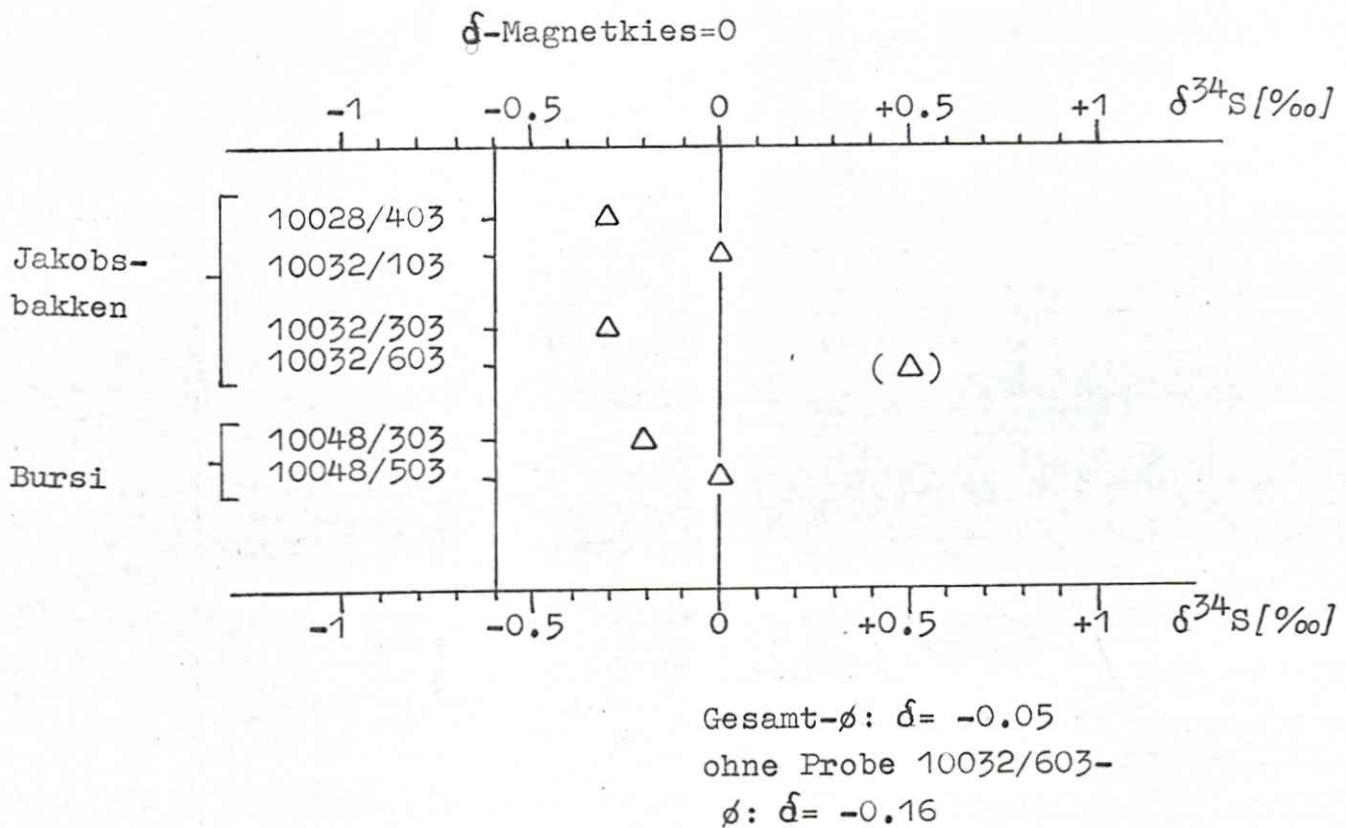


Fig. 18

$\delta^{34}\text{S}$ -Werte von Magnetkies gegen Pyrit aufgetragen
 $\delta\text{-Pyrit}=0$



$\delta^{34}\text{S}$ -Werte von Kupferkies gegen δ -Magnetkies aufgetragen



schen diesen beiden Sulfiden aus den Erzkörpern mit Isotopengleichgewichten Charlotta und Giken mit etwa -0,48‰ charakterisiert werden.

Die in Fig. 18b gesammelten δ -Differenzwerte zwischen Zinkblende und Pyrit sind leider für eine gut fundierte Aussage zahlenmäßig zu gering - ein einzelner stark abweichender δ -Wert kann das Gesamtbild noch zu stark beeinflussen. So z.B. der nicht in das Diagramm aufgenommene δ -Wert von Probe 10032/502 von Jakobsbakken (Fig. 15a) mit +0,9‰ δ -Differenz. Dieser Wert wurde deshalb nicht in das Diagramm aufgenommen, weil er als einzelner Wert aus einem Erzkörper mit starken Ungleichgewichten in der Schwefelisotopen-Verteilung für diese Zwecke absolut keinen Aussagewert besitzt. Es handelt sich zudem bei den gemessenen Daten um chemisch aufbereitetes Probenmaterial, wobei nicht ganz sicher gegangen werden konnte, daß überall reiner ZnS-Schwefel gewonnen wurde. Dennoch ist das Ergebnis erstaunlich: Es paßt sich mit dem mittleren δ -Differenzwert von etwa -0,35‰ gut in die Reihenfolge der ^{34}S -Anreicherung von Pyrit Zinkblende Kupferkies ein.

Da in der Literatur Daten zu Isotopengleichgewichten bei verschiedenen Temperaturen nur für die Sulfidpaare Pyrit-Bleiglanz, Bleiglanz - Zinkblende und Pyrit-Zinkblende existieren und in der vorliegenden Arbeit von diesen Paragenesen δ -Werte nur für das Sulfidpaar Pyrit - Zinkblende gemessen werden konnten (Bleiglanz liegt in zu geringer Menge im Erz vor), können folglich Temperaturangaben mit Hilfe dieses Paares gewonnen werden. Bei einem nicht-metamorphen Sulfidvorkommen würden die δ -Differenzwerte zwischen Pyrit und Zinkblende die Entstehungstemperatur der Lagerstätte angeben. Bei einer metamorphen Lagerstätte beziehen sich diese Werte auf die Temperaturen, die bei der Metamorphose erreicht wurden. Die Berechnungen von H. SAKAI und D.J. BACHINSKY ergeben für den gemessenen mittleren δ -Differenzwert von -0,36‰ eine Temperatur

von etwa 750°C . Das anhand experimentell erhaltener Ergebnisse aufgestellte Diagramm von J. GROETENBOER und H.P. SCHWARCZ (1969) ergibt eine Temperatur von etwa 650°C , die auch etwa bei der Metamorphose erreicht worden sein dürfte.

In Fig. 19 sind die δ -Differenzen zwischen Pyrit und Magnetkies aufgetragen. In der großen Streubreite dieser Werte kommt das schon postulierte starke Ungleichgewicht in der Isotopenverteilung gut zum Ausdruck. Wie schon auf Seite 13 ausgeführt, ist entweder bei der Aufheizung des Erzkörpers eine Abrüstung der Kiese vor sich gegangen, so daß der Erzkörper an Schwefel verarmt ist, oder es hat eine Zufuhr von Schwefel aus dem Nebengestein stattgefunden. In beiden Fällen würde sich ein Isotopenungleichgewicht innerhalb des Erzkörpers sowohl im mm- und cm-Bereich als auch im m-Bereich einstellen, da das System nicht mehr geschlossen ist. Behandelt man diesen Erzkörper dennoch im Ganzen als geschlossenes System, und trägt möglichst viele δ -Differenzwerte zwischen Magnetkies und Pyrit in einem Diagramm auf, so kommt man zu dem bemerkenswerten Ergebnis, daß auch hier der mittlere δ -Differenzwert von etwa $-0,3\%$ gut in die Reihe der ^{34}S -Anreicherung - Pyrit > Magnetkies > Zinkblende > Kupferkies passt. Dieser Wert dürfte jedoch numerisch etwas zu hoch liegen (nach den Berechnungen von D.J. BACHINSKY). Wenn man wie in Fig. 20 die δ -Werte von Kupferkies gegen Magnetkies aufträgt, so kommt man zu einem mittleren δ -Differenzwert von etwa $-0,16\%$. Dieser Wert liegt wahrscheinlich numerisch etwas zu niedrig.

Die Reihenfolge der ^{34}S -Anreicherung mit δ -Differenzwertangaben wäre also:

Pyrit > Magnetkies: $\delta = 0,3\%$ (in dieser Arbeit gemessen)

Magnetkies > Zinkblende: $\delta = 0,06\%$ (nicht gemessen)

Zinkblende > Kupferkies: $\delta = 0,12\%$ (nicht gemessen)

Pyrit > Zinkblende: $\delta = 0,36\%$ (gemessen)

Pyrit > Kupferkies: $\delta = 0,48\%$ (gemessen)

Magnetkies > Kupferkies: $\delta = 0,16\%$ (gemessen)

Fig. 21 gibt die Meßdaten an einem großen (größter Durchmesser = 5 cm) Pyritporphyroblasten aus dem Giken-Erzkörper wieder. Unter dem Auflichtmikroskop ist in den Spaltissen und auf unregelmäßigen Sprüngen Magnetkies zu erkennen, der wohl ein Produkt späterer Lösungsumsetzungen darstellt. Meist auf unregelmäßigen Rissen und in Nestern ist Kupferkies zu finden. Daneben liegen Einschlüsse von Zinkblende, Zinnkies (?) und wenig Bleiglanz vor. Zudem sind Gangarteinschlüsse (mit wiederum Einschlüssen von Zinkblende, Zinnkies (?) und Pyrit) in der Außenzone des Kristalls in konzentrischer Weise angeordnet, wodurch die Anwachszonen nachgezeichnet werden.

Die Messungen zeigen, daß der Kern dieses Porphyroblasten zunächst andere δ -Werte hat als die Außenzonen (= Anwachszonen). Zudem sind die δ -Werte in der Anwachszone spiegelbildlich zueinander angeordnet und repräsentieren einen von innen nach außen hin isotopisch leichter werdenden Sulfidschwefel. Auch diese Erscheinung steht völlig im Einklang mit dem Postulat, daß sich aus volatillem oder in Lösung befindlichem Schwefel zuerst auskristallisierender Pyrit den isotopisch schwereren Schwefel heraustrahlt. In dem Maße wie der Vorrat an ^{34}S abnimmt, wird auch der Pyrit mit leichterem Schwefel vorlieb nehmen müssen und somit niedrigere δ -Werte ergeben.

$\delta^{34}\text{S}$ -Verteilung in einem großen Pyritporphyroblasten
 $(\phi = 5\text{cm})$ aus dem Giken-Erzkörper

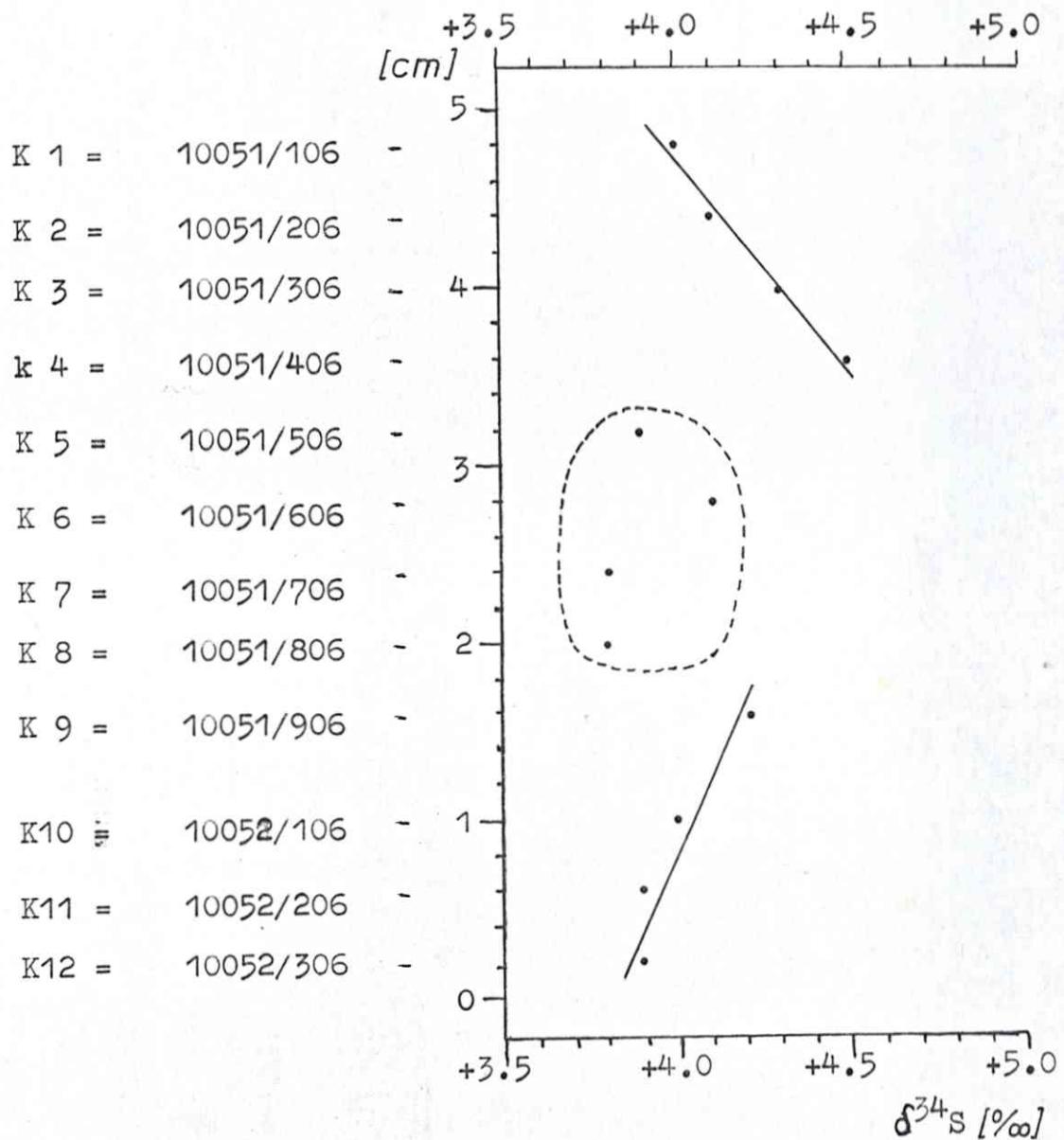
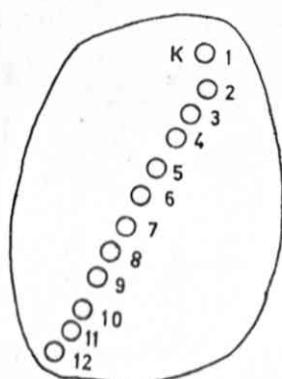


Fig. 21

Pyritporphyroblast mit
 Bohrlöchern



Handstück aus Jakobsbakken mit Bänderung

Magnetkies (FeS)

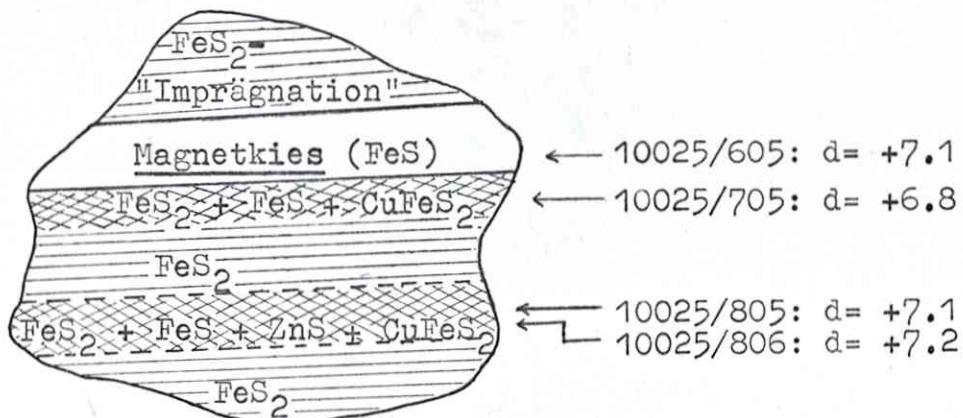


Fig. 22

Fig. 22: An einem Handstück mit einer möglicherweise sedimentär bedingten Lage Magnetkies wurden an drei verschiedenen Stellen $\delta^{34}\text{S}$ -Werte gemessen, um eventuell einen Anhalt dafür zu finden, ob diese Lage schon ursprünglich als FeS sedimentiert wurde, oder ob es sich nur um eine bei der Metamorphose entstandene Bänderung handelt (Abrostung von Pyrit oder Aufschwefelung von Sidemit oder Magnetkies).

Die Meßergebnisse ergaben nur äußerst geringe δ -Differenzen zwischen den Magnetkiesproben aus drei verschiedenen Lagen einerseits (von +6,8‰ bis +7,1‰) und zwischen diesen Magnetkiesproben und Pyrit andererseits (δ -Pyrit = +7,2‰). Dies spricht für ein Gleichgewicht in der Schwefelisotopen-Verteilung zwischen den untersuchten Lagen, das sich bei der Metamorphose eingestellt hat. Schlüsse auf die ursprüngliche Beschaffenheit der heute als Magnetkies vorliegenden Lage lassen sich anhand der Schwefelisotopen-Untersuchung also nicht ziehen. Es muß daher offen bleiben, ob hier schon ursprünglich Magnetkies bei der Sedimentation zur Ablagerung gekommen ist, obgleich das makroskopische Aussehen des Handstückes durchaus dafür spricht.

Diskussion der Meßergebnisse

Bei Zusammenfassung der Meßergebnisse stellen wir fest:

1. Der Gesamtstrebereich der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte in den Sulitjelma-Erzen liegt bei 212 Proben zwischen -4,3‰ (Jakobsbakken) und +9,2‰ (Hankabakken).

Für die einzelnen Sulfide liegt der Gesamtstrebereich wie folgt:

δ -Pyrit = -4,1‰ (Jakobsbakken) bis +9,2‰ (Hankabakken) = 13,3‰
 δ -Magnetkies = -4,3‰ (Jakobsbakken) bis +6,5‰ (Bursi) = 10,8‰
 δ -Kupferkies = -1,8‰ (Jakobsbakken) bis +8,3‰ (Hankabakken) = 10,1‰
 δ -Zinkblende = -3,2‰ (Jakobsbakken) bis +5,4‰ (Giken) = 8,6‰.

Dies bedeutet, daß wenige Proben, so wie sie G.ANGER verwendet hat, keine Aussage zulassen. Aussagen sind nur möglich auf Grund zahlreicher orientiert entnommener Proben.

2. Die Fraktionierung der Schwefelisotope zwischen den verschiedenen Sulfiden einer Paragenese entspricht den theoretisch und experimentell angegebenen Werten (H. SAKAI-1968, D.J. BACHINSKY-1969 und J. GROETENBOER & H.P. SCHWARCZ-1969). Die Reihenfolge der Anreicherung von ^{34}S in den verschiedenen Sulfiden einer Paragenese ist: Pyrit > Magnetkies > Zinkblende > Kupferkies.
3. Die große Streuung der δ -Werte über den Gesamtbereich der Lagerstätte wird enger, wenn einzelne Grubenbereiche herausgegriffen werden.

Es ergeben sich folgende Werte für:

a) Charlotta

δ -Pyrit = +4,4‰ bis +8,9‰ = 4,5‰
 δ -Kupferkies = +3,9‰ bis +6,4‰ = 2,5‰
 δ -Zinkblende = 5,3‰ (nur eine Probe) -

b) Hankabakken

δ -Pyrit = +5,0‰ bis +9,2‰ = 4,2‰
 δ -Kupferkies = +8,3‰ (nur eine Probe) -

c) Giken

δ -Pyrit = +0,6‰ bis +6,1‰ = 5,5‰

δ -Kupferkies = +3,9‰ bis +4,6‰ = 0,7‰

δ -Zinkblende = +4,1‰ bis +5,4‰ = 1,3‰

d) Palmbergzone

δ -Pyrit = -0,7‰ bis +8,7‰ = 9,4‰

e) Bursi

δ -Pyrit = +2,2‰ bis +7,8‰ = 5,6‰

δ -Kupferkies = 2,7‰ bis +6,9‰ = 4,2‰

δ -Magnetkies = +6,3‰ bis +6,5‰ (nur zwei Proben) -

f) Jakobsbakken

δ -Pyrit = -4,1‰ bis +4,0‰ = 8,1‰

δ -Kupferkies = 1,8‰ bis +1,0‰ = 2,8‰

δ -Magnetkies = -4,3‰ bis +0,5‰ = 4,8‰

δ -Zinkblende = -3,2‰ (nur eine Probe) -

4. Die Streubreite der einzelnen Lagerteile liegt im wesentlichen darin begründet, daß vom Liegenden zum Hangenden eine Verschiebung von höheren zu niedrigeren δ -Werten stattfindet, wobei die Kurven gelegentlich "Sprünge" aufweisen (siehe Giken, Hankabakken, Palmbergzone und Charlotta). Im gleichen Horizont des selben Lagers ist die Streuung meist außerordentlich gering.

Versuchen wir diese Meßergebnisse zu interpretieren, so müssen wir feststellen, daß wir die von G. ANGER gegebene Deutung nicht bestätigen können. Dort wo ein "Gang" in der Isotopenverteilung innerhalb eines Erzkörpers vom Liegenden zum Hangenden zu niedrigeren δ -Werten beobachtet werden kann, liegt in den meisten Fällen auch eine deutliche Bänderung des Erzes vor. Inwieweit in dieser Bänderung noch primäre sedimentäre Erscheinungen erhalten sind, muß zunächst offen bleiben, da sicher während der Metamorphose Stoffmobilisierungen und Lösungsumsetzungen stattgefunden haben. Beispiel hierfür sind Pyritporphyroblasten

(Fig. 21) deren Zonenwachstum mit höheren δ -Werten beginnt und zu niedrigeren δ -Werten führt. Hier zeigt sich also derselbe Gang in der Isotopenverteilung, wie er bevorzugt in den Lagern vom Liegenden zum Hangenden auftritt. Die Untersuchungen an einem gebänderten Handstück mit einer Magnetkies-Lage läßt aufgrund der geringen Streuung der δ -Werte, die sich bei der Metamorphose eingestellt hat, keinen Schluß über den (möglicherweise primären) Charakter dieser Bänderung zu. Weitere Hinweise für Mobilisierungen haben wir in den Erzkörpern Bursi und Jakobsbakken. Dort sind die δ -Differenzwerte zwischen Pyrit und Kupferkies teilweise positiv, das heißt, der Kupferkies besitzt größere ^{34}S -Gehalte als der Pyrit, was nicht der Fall sein dürfte wenn Pyrit und Kupferkies schon ursprünglich in Paragenese vorgelegen hätten. Zudem weisen die mobilisierten Sulfide einen ausgesprochen engen Streubereich der δ -Werte auf: Bei der Mobilisation dieser Sulfide hat eine Homogenisierung der Schwefelisotopen-Verteilung stattfinden können. Da sich diese Verhältnisse deutlich von denen in den übrigen Erzkörpern unterscheiden, können wir den Schluß ziehen, daß wir es dort, wo ein "Gang" vom Liegenden zum Hangenden zu niedrigeren δ -Werten auftritt, mit primären Strukturen zu tun haben.

Als Deutung dieser Verhältnisse bietet sich an:

1. Die Fraktionierung von Schwefelisotopen bei der Ausfällung von Metallsulfid aus einer H_2S -haltigen Lösung:

Bei der Fällung von Metallsulfid aus einer H_2S -haltigen Lösung tritt eine Fraktionierung der Schwefelisotope zwischen dem S der Lösung und dem S des Metallsulfids ein. Die größten Isotopen-Fraktionierungsbeträge treten dabei nach der Berechnung von H. SAKAI (1968) zwischen den Schwefel-Ionen und ausgefällttem Pyrit-Schwefel auf, in welchem sich das schwerere ^{34}S -Isotop anreichert - die

δ -Differenz zwischen Pyrit-Schwefel und Schwefel in Lösung beträgt bei pH 9 etwa 7‰. Wesentlich kleiner sind die Fraktionierungsbeträge für Zinkblende - für Bleiglanz sind sie negativ. Aus einem vorgegebenen Reservoir mit H_2S in Lösung wird der zuerst ausgefällte Pyrit-Schwefel am reichsten an ^{34}S sein, also relativ hohe $\delta^{34}S$ -Werte haben. Je mehr die Lösung an ^{34}S verarmt, je weniger steht auch dem ausfallenden Pyrit davon zur Verfügung. Das heißt, daß bei anhaltender Sedimentation der Sulfidschwefel im Sediment allmählich isotopisch leichter wird. Nach H. SAKAI (1968) dürfte bei diesem Modell die Streubreite der δ -Werte innerhalb eines Erzkörpers bei Ausfällung der Sulfide aus einer Lösung mit der Temperatur von 23° bzw. $223^\circ C$ nicht größer als 7‰ bzw. 5‰ sein. Dies trifft allgemein für die in dieser Arbeit untersuchten Erzkörper zu. Lediglich in der Palmbergzone, für die eine Beteiligung von bakteriellem Schwefel vermutet wird, ist die Streubreite größer (von -0,7‰ bis +8,7‰ ergibt sich ein Streubereich von 9,4‰). Dieses Modell übertragen auf die Verhältnisse in Sulitjelma würde bedeuten, daß dort, wo ein ungestörter "Gang" der ^{34}S -Werte vom Liegenden zum Hangenden zur "leichteren" Seite hin zu beobachten ist, ungestörte Sedimentation von Metallsulfiden vonstatten gegangen ist. Die Metallionen fällten aus einem Reservoir von H_2S in Lösung anfangs isotopisch schwere Sulfide aus. Dieses verarmte allmählich an schwerem ^{34}S . In dem Maße, wie dies geschah, wurden auch die Metallsulfide isotopisch leichter. In den Fällen, da der "Gang" der δ -Werte gegensinnig verläuft (Hankabakken - unteres Drittel des Erzkörpers, Fig. 8), mußte angenommen werden, daß die Zufuhr von frischem H_2S stärker war als die Ausfällung von Metallsulfiden, so daß die Lösung - ursprünglich schon etwas an ^{34}S verarmt - wieder mit neuem ^{34}S angereichert wird. Denkbar wäre auch eine nachträgliche Zufuhr von H_2S von unten in den (noch nicht verfestigten) Erzkörper.

Es kommen zwei H_2S -Quellen als Lieferant für den Metall-sulfid-Schwefel in Frage:

- a) Eine vulkanische H_2S -Quelle (das H_2S wird vulkanisch gefördert).
- b) Eine bakterielle H_2S -Quelle (das H_2S stammt aus der bakteriellen Sulfatreduktion)

Zu a): Vulkanogenes H_2S hat im Mittel einen $\delta^{34}S$ -Wert von ca. 0‰. Es sind jedoch auch Werte von etwa +8,0‰ und solche von -9‰ gemessen worden (Angaben von W.M. TUPPER-1960). Jeder vulkanische Apparat kann ganz spezifische δ -Werte im geförderten H_2S aufweisen und so die Verhältnisse im engeren Magmenherd wiederspiegeln. Es ist also theoretisch möglich, daß auch auf engem Raum wie etwa in Sulitjelma vulkanische Quellen ein H_2S mit jeweils etwas unterschiedlichen $\delta^{34}S$ -Werten in "kleine" Separate Über-tiefungen - ähnlich derjenigen im Roten Meer - gefördert haben. Unter Zugrundelegung eines derartigen Mechanismus, wie er oben beschrieben wurde, sind die Erscheinungen an den drei Erzkörpern Giken, Charlotta und Hankabakken mühe-los zu deuten. Solche Sedimentationszyklen, wie sie durch die kontinuierliche Verschiebung der δ -Werte in den Erzkörpern bis jeweils zu einem Sprung charakterisiert werden, können sich mehrfach wiederholen (siehe Fig. 22a). Es darf hier angenommen werden, daß der Sulfid-Schwefel entweder aus einer anderen Quelle stammt als die Metallionen, oder daß Sulfid-Schwefel und Metallionen zwar aus der gleichen Quelle kommen, aber zeitlich nacheinander geför-dert wurden.

Zu b): Bakteriell bei der Reduktion von Sulfat (mit -Wer-ten von etwa +20‰) produziertes H_2S hat δ -Werte zwischen + 7,0‰ und etwa -21,0‰ (W.M.TUPPER-1960). Das Mittel bewegt sich zwischen -5,0‰ und -10,0‰. Die durchschnitt-

Gesamtdarstellung der Profile der übereinanderlagernden
 Erzkörper Charlotta, Giken, mit Palmbergzone
 (siehe Diagramm Fig. 3, 9 und 11)

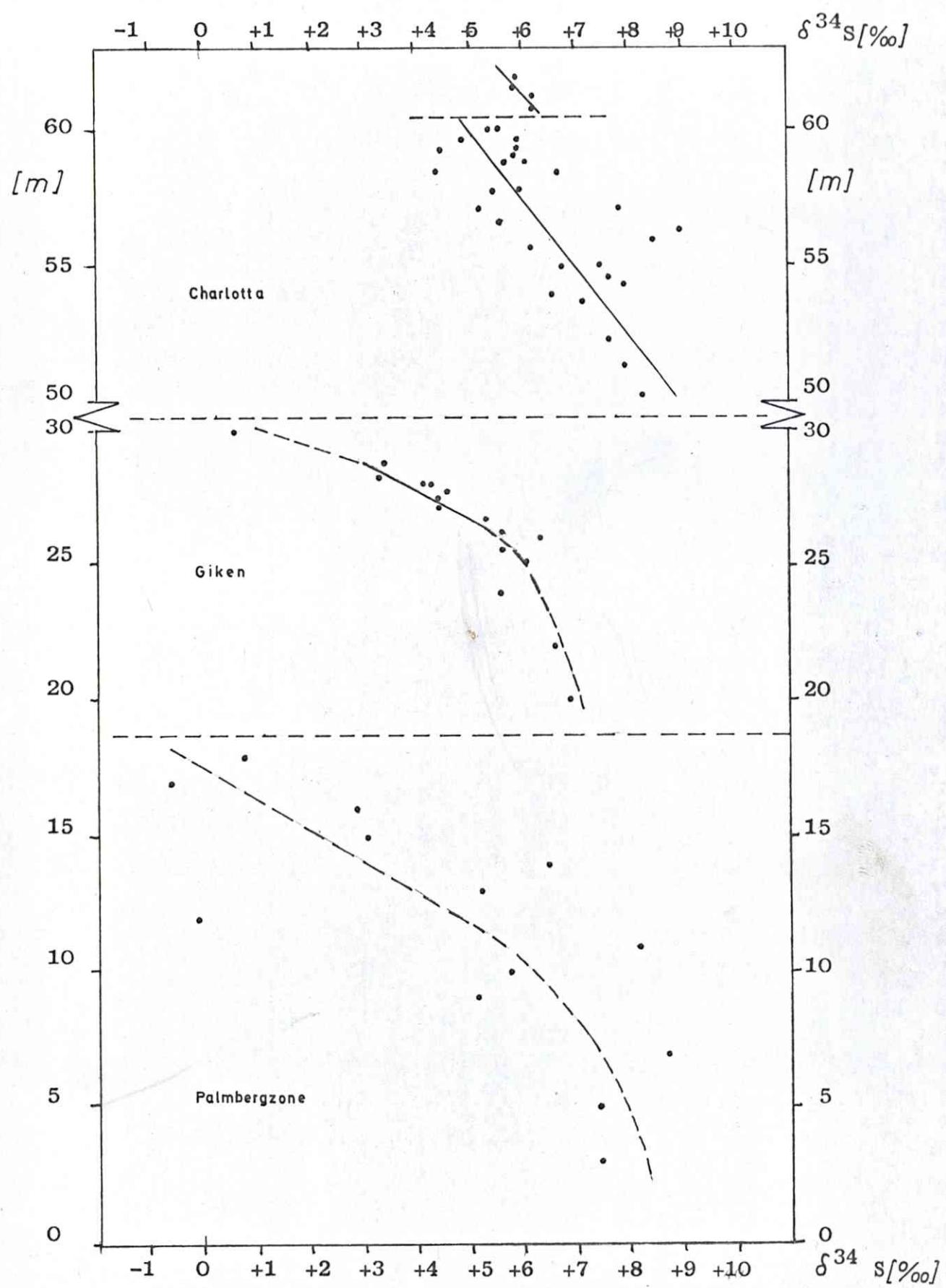


Fig. 22a

Nei 12%
Juwist.

liche bakterielle Fraktionierungsrate zwischen Sulfat und Sulfid liegt bei etwa 30,0% (bei besonders günstigen Lebensbedingungen für die Schwefelbakterien kann dieser Wert auch etwas niedriger liegen). Im Ordovizium liegt der δ -Wert für Meerwassersulfat bei ca. 25,0 ‰ (H. NIELSEN-1965). Bei der bakteriellen Reduktion dieses Sulfates würde ein H₂S mit einem mittleren δ -Wert von etwa -5,0‰ (im günstigsten Falle von ± 0,0‰) entstehen. Durch die Fraktionierung bei der Pyritaustfüllung würde sich dieser Wert auf etwa +2,0‰ (maximal +7,0‰) am Anfang verschieben. Die δ -Werte in den Sulitjelma-Erzkörpern liegen aber häufig um 9,0‰. Eine Möglichkeit dennoch auf so hohe δ -Werte zu kommen, wäre nach H. SAKAI (1968) bei Ausfällung von Pyrit aus H₂S-haltigen Lösungen mit sehr hohem pH-Wert gegeben: Bei einem pH-Wert von etwa 13 wäre eine Fraktionierungsrate zwischen H₂S in Lösung und ausgefällttem Pyrit von 15‰ zu erwarten. In der Gegenwart sind in euxinischen Meeresbekken, besonders dann, wenn sie sehr viel H₂S enthalten, solche pH-Werte nicht bekannt - diese liegen heute vielmehr bei etwa pH=7. Ob in geologischen Zeiten bei großem NH₄OH-Gehalt der Atmosphäre und der Hydrosphäre derartige pH-Werte erreicht werden konnten, kann von mir nicht beurteilt werden. R.M. GARRELS (1960) gibt an, daß Magnetkies und Pyrit bei $\Sigma S = 10^{-6}$ bei pH 7 bis 8 koexistieren können. Bei einer Aktivität von 10⁻¹ des gelösten Schwefels würde die Koexistenz von Magnetkies und Pyrit für einen pH-Wert zwischen 10,5 und 14 sprechen. Ob jedoch derartig hohe Aktivitäten des gelösten Schwefels erreicht wurden, erscheint mir mehr als fraglich.

Wir sehen also, daß dieses Modell für die Genese der Lagerstätte Sulitjelma fragwürdig erscheint.

2. Eine Deutung auf thermodynamischer Basis

Bei höheren Temperaturen scheint sich bei der Reduktion von Sulfat im Beisein von organischer Materie Sulfid mit δ -Werten von ca. +3‰ bis ca. +10‰ zu bilden. Bei besonders hoher thermischer Aktivität werden entsprechend hohe δ -Werte erreicht - mit anderen Worten, der Fraktionsfaktor der Schwefelisotopen zwischen Sulfat und Sulfid wird kleiner. Diese Vorgänge glaubt I.R. KAPLAN, R.E. SWENEY & ARIE NISSENBAUM (1969) für die Sulfidbildung im Roten Meer, besonders im ATLANTIS II DEEP verantwortlich machen zu können. Besonders einleuchtend wird diese These, wenn man die großen Evaporitvorkommen am Roten Meer in Betracht zieht, die durchaus als Schwefellieferant für die dortigen "HOT BRINES" in Frage kommen können.

Wenn man die von I.R. KAPLAN und Mitarbeitern an einem Kern aus dem ATLANTIS II DEEP gewonnenen $\delta^{34}\text{S}$ -Werte in einem Diagramm aufträgt (Fig. 23), kommt man zu einem ähnlichen Bild, wie es die δ -Werte von Sulitjelma häufig ergeben. Die Deutung wäre hier: Im Laufe der Förderung von H_2S hat eine Abnahme der thermischen Aktivität stattgefunden (mit Ausnahme des δ -Wertes aus Tiefe 200 - 210 cm).

Mit dieser Deutung ließen sich die Meßwerte von Giken, Hagendorferz der Gikenzone, Charlotta und Palmbergzone erklären. Lediglich in Hankabakken hätten wir im untersten Drittel des Erzkörpers zunächst eine Zunahme der thermischen Aktivität, die nach dem Erreichen ihres Höhepunktes allmählich wieder erlahmt (Fig. 8).

Schwierigkeiten ergeben sich bei diesem Deutungsversuch jedoch bei der Betrachtung der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte der für die Sulfatreduktion und somit als H_2S -Lieferant für die ordo-

Bohrkern 84K (ATLANTIS II DEEP)

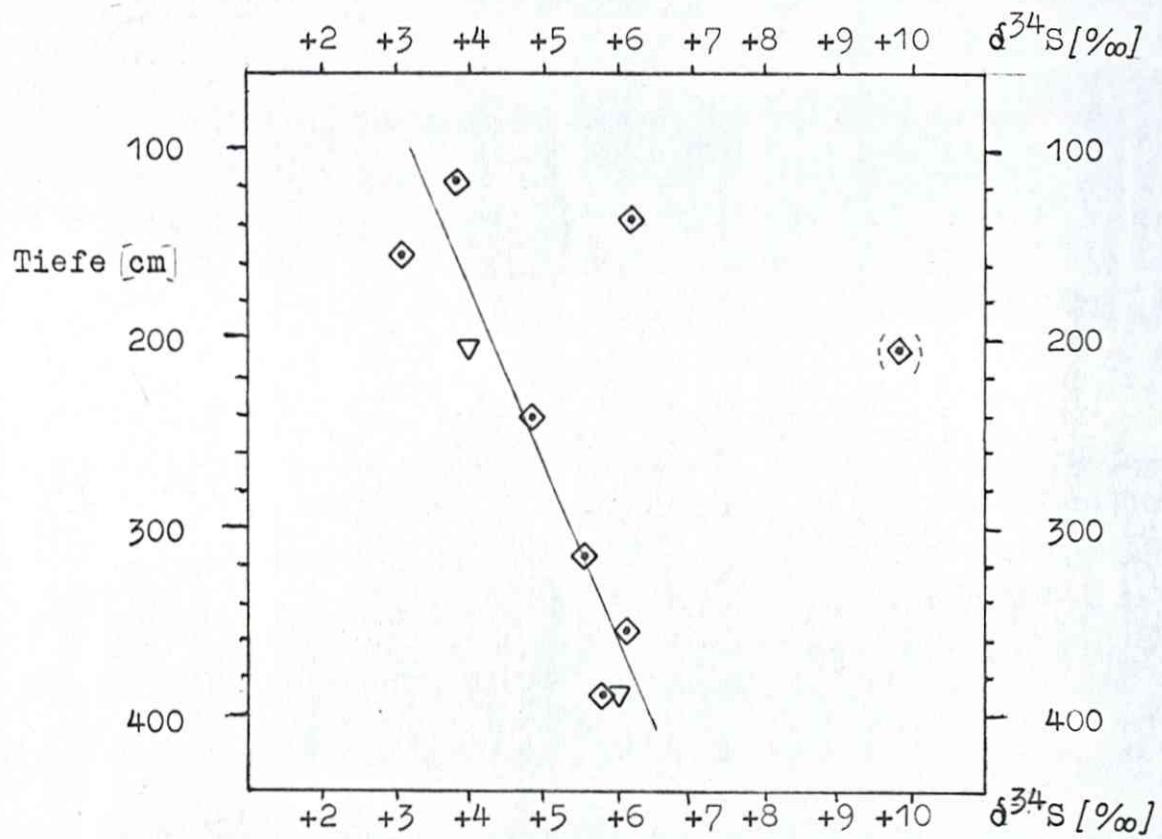


Fig. 23 ◇ Gesamtsulfid

▽ Elementarer Schwefel

vizische Lagerstätte von Sulitjelma in Frage kommenden kambrischen Evaporite: H. NIELSEN (1965) teilt mit, daß die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte für kambrische Evaporite bei etwa +25‰ liegen, teilweise sogar bis 30‰ und darüber hinaus gehen. Die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte der als Schwefelquelle für die HOT BRINES des Roten Meeres in Frage kommenden Evaporite des Tertiärs liegen bei etwa +21‰ - H. NIELSEN (1965) - von I.R. KAPLAN liegen hierfür leider keine Angaben vor. Zwischen diesem Wert und den Meßwerten von I.R. KAPLAN und Mitarbeitern (1969) der "HOT BRINES DEPOSITS"-Sulfide des Roten Meeres von maximal ca. +10‰ und minimal ca. +3‰ liegt eine Differenz von 11‰ bzw. 18‰. Zwischen den Evaporiten des Kambrium mit $\delta^{34}\text{S}$ -ca. +25‰ (und mehr) und den Sulitjelma-Meßwerten von maximal +9,2‰ und minimal -4,3‰ liegt eine viel größere Differenz von etwa 16‰ bzw. 29‰. Es ist jedoch nicht völlig auszuschließen, daß auch im Kambrium Evaporite mit $\delta^{34}\text{S}$ -Werten von nur etwa +20‰ entstanden sind. Dennoch scheint es mir nicht wahrscheinlich, daß sich solche Vorgänge mit der Regelmäßigkeit, wie dies in Sulitjelma in übereinanderlagernden Erzkörpern der Fall ist, mehrere Male in dieser Weise wiederholen können. So sehr dieses Modell auch für die Verhältnisse im Roten Meer zutreffen mag, so wenig kann es eine zufriedenstellende Deutung für Sulitjelma geben.

Schlußfolgerung

Die Meßergebnisse unserer Untersuchungen interpretieren wir dahingehen, daß wir für die meisten Erzkörper eine vulkanische Förderung von Sulfid-Schwefel annehmen. Sulfid-Schwefel und Metallionen kommen dabei entweder aus zwei verschiedenen Quellen oder aus der gleichen Quelle, dann aber zeitlich nacheinander. Der Gang in der Schwefelisotopen-Verteilung zu höheren $\delta^{34}\text{S}$ -Werten gegen das Hangende der Erzkörper, in denen eine Bänderung zu erkennen ist,

erscheint bedingt durch die Fraktionierung der Schwefelisotope bei Ausfällung von Sulfiden aus H₂S-haltiger Lösung. Damit erscheint die Bänderung primär sedimentär. Dort wo "Sprünge" in den Kurven auftreten, ist ein Sedimentationszyklus beendet, und einer neuer beginnt. Mit anderen Worten, nachdem die δ -Werte um 4‰ bis 5‰ während der Sedimentation zur leichteren Seite verschoben wurden, der H₂S-Vorrat sich also allmählich erschöpft hatte, wurde frisches H₂S (mit wieder höheren δ -Werten) nachgeliefert. Der neue Sedimentationszyklus konnte nun wieder mit höheren δ -Werten beginnen.

Der schmale Streubereich von Kupferkies (und bedingt von Magnetkies) in Bursi und Jakobsbakken spricht für eine Mobilisation dieser Sulfide, wobei eine weitgehende Homogenisierung der Schwefelisotopen-Verteilung erreicht wurde. Weitere Hinweise für Mobilisation sind Ungleichgewichte in der S-Isotopenverteilung zwischen Pyrit und verschiedenen Sulfiden, sowie die Verschiebung der δ -Werte beim Zonenwachstum von Pyritporphyroblasten zur leichteren Seite.

Besonders starke Ungleichgewichte in der S-Isotopenverteilung haben wir im Jakobsbakken-Erzkörper, welcher besonders stark bei der Metamorphose in Mitleidenschaft gezogen wurde. Während bisher häufig die Meinung vertreten wurde, bei der Metamorphose würden die Schwefelisotopen-Verteilung homogenisiert, so wird mit den Ergebnissen der Untersuchungen am Jakobsbakken-Erzkörper das Gegenteil demonstriert: Die δ -Werte der Pyritproben weisen eine außerordentlich große Streubreite auf. Es muß daher so formuliert werden: Bei der Metamorphose homogenisiert sich die Verteilung der Schwefelisotopen besonders in den mobilisierten Sulfiden wie Kupferkies und Magnetkies, weniger im Pyrit, der nur schwer bei der Metamorphose mobilisierbar ist. In diesem Zusammenhang wird auch deutlich, daß Schwefelisotopen-Untersuchungen an Erzlager-

stätten nur dann einen Sinn haben, wenn sie verschiedene Sulfide getrennt behandeln und dann in Beziehung zueinander bringen.

Bemerkungen:

W. Raitter 1970

Literaturverzeichnis

- ANGER, G.: Die genetischen Zusammenhänge zwischen deutschen und norwegischen Schwefelkies-Lagerstätten unter besonderer Berücksichtigung der Ergebnisse von Schwefelisotopen-Untersuchungen. - Clausthaler Hefte zur Lagerstättenkunde und Geochemie der mineralischen Rohstoffe, 1966, 2, Berlin 1966.
- ANGER, G., NIELSEN, H., PUCHELT, H. & RICKE, W.: Sulfur isotopes in the Rammelsberg ore deposit (Germany). - Economic Geology, 61, 511-536, 1966.
- BACHINSKY, D.J.: Bond Strength and Sulfur Isotopic Fractionation in Coexisting Sulfides. - Economic Geology, 64, 56-65, 1969.
- GARRELS, R.M.: Mineral equilibria at low temperature and pressure. - Harper's geoscience series, New York 1960
- GEHLEN, K.V.: Results of isotope fractionation experiments. - Manuscript für: Economic Geology 1970.
- GROETENBOER, J. & SCHWARZ, H.P.: Experimental determined sulfur isotope fractionations between sulfide minerals. - Earth and planetary science letters 1, 162-166, Amsterdam 1969.
- KAJIWARE, Y., KROUSE, H.R. & SASAKI, A: Experimental study of sulfur isotope fractionation between coexisting sulfide minerals. - Earth and planetary science letters 271-277, Amsterdam 1969.
- KAPLAN, I.R., SWENY, R.E. & NISSENBAUM, A.: Sulfur isotope studies on Red Sea geothermal brines and sediments. - Hot brines and recent heavy metal deposits in the Red Sea. 474-498, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1969.
- NAKAI, N. & JENSEN, M.L.: The kinetic isotope effect in the bacterial reduction and oxidation of Sulfur. Geochimia et Cosmochimica Acta 28, 1893-1912, 1964
- NIELSEN, H.: Schwefelisotope im marinen Kreislauf und das $\delta^{34}\text{S}$ der früheren Meere. - Geologische Rundschau 55, 160-172, 1965.

- SAKAI, H.: Isotopic properties of sulfur compounds in hydrothermal processes. - Geochemical Journal 2, 29-49, 1968.
- SMIRNOW, W.J.: Über die Quellen der Substanz endogener Erzlagerstätten. - Zeitschrift für Angewandte Geologie, Band 15, Heft 10. Akademie-Verlag-Berlin 1969.
- STANTON, R.L.: The application of sulfur isotope studies in ore genesis theory - suggested model. - New Zealand Journal of Geology and Geophysics 3, 375-389, 1960.
- TUDGE, A.P. & THODE, H.G.: Thermodynamic properties of isotopic compounds of sulfur. - Canadian J. Research, B28, 567-578, Ottawa 1950.
- TUPPER, W.M.: Sulfur isotopes und the origin of the sulfide-deposit of the Bathurst-Newcastle area of northern New Brunswick. - Economic Geology 55, 1676-1707, 1960.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Zusammenfassung	1
Einleitung	2
Probenaufbereitung	4
Isotopen-Analyse	5
Meßvorgang	6
Meßergebnisse	6
Diskussion der Meßergebnisse	18
Schlußfolgerung	26
Literaturverzeichnis	29