

Mineralogisch-geochemische Untersuchungen an Bleiglanz und Zinkblende

Autor(en): **Graeser, Stefan**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen
= Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie**

Band (Jahr): **51 (1971)**

Heft 2-3

PDF erstellt am: **26.04.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-39829>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Mineralogisch-geochemische Untersuchungen an Bleiglanz und Zinkblende

Von *Stefan Graeser* (Basel)*)

Mit 7 Figuren und 5 Tabellen im Text, sowie einem Anhang

Abstract

A number of galenas and sphalerites from mineral fissures in the Swiss Alps and sphalerite occurrences in the Jura region have been studied in respect to their contents in minor elements; from some of the galena samples the isotopic composition of lead also has been determined. Especially the galena samples show extraordinary high concentrations in minor elements (Ag, Bi). Ore microscopic examinations and microprobe studies prove that the minor elements are not concentrated in mineral inclusions or in a second exsolved phase but are held in homogenous solid solution in the galena. The same conclusion was reached through X-ray analyses: in connection with high Ag- and Bi-contents resulted smaller cell edges due to the existence of a cubic polymorph of the Ag-Bi-sulphosalt schapbachite (= matildite). The Vickers Hardness Numbers in galena showed strong variations (from 40 to 100 kg/mm²), dependent on the excess silver or bismuth after formation of the schapbachite component in the solid solution. The isotopic composition of lead might indicate an evolution of all the strongly different compositions found in the Swiss Alps from one or two primary galena types of Hercynian age. The minor elements in sphalerite show much smaller variations. However, the element gallium displays a distinct dependence on the milieu of the ore forming solutions and country rock; it seems to be present in all sphalerites from rocks of sedimentary origin, except for one locality, where the minerals are associated with free As-sulphides (realgar, orpiment). One beautifully zoned sphalerite crystal (brown core, green mantle) was analysed, the core yielding higher FeS contents than the green Cd-rich mantle. The FeS contents in Alpine sphalerites indicate a maximum temperature during formation of the fissure minerals of 200–250°C in good agreement with previous results for fluid inclusions in quartz. The same range of temperature was necessary for the formation of cubic schapbachite in galena.

*) Mineralogische Abteilung, Naturhistorisches Museum, Augustinergasse 2, 4000 Basel, und Mineralogisch-Petrographisches Institut, Bernoullianum, 4000 Basel.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	416
I. Bleiglanz	417
1. Spurenanalysen	417
2. Röntgenographische Untersuchung	418
3. Erzmikroskopische Bestimmungen	420
4. Blei-Isotopen-Zusammensetzung	423
5. Regionale Verteilung der Spurenelemente	427
II. Zinkblende	429
1. Spurenanalysen	429
2. Röntgenographische Untersuchung	429
3. Das ZnS-FeS-Thermometer	431
4. Farbvarietäten der Zinkblende	432
5. Regionale Verteilung der Spurenelemente	433
Zusammenfassung, Diskussion	434
Anhang: Kurze Beschreibung der Mineralproben	436
Literaturverzeichnis	441

EINLEITUNG

Die beiden vielfach miteinander vorkommenden Sulfid-Mineralien Bleiglanz und Zinkblende sind auch in alpinen Zerrklüften recht häufig vertreten. Leider werden sie oftmals von den Strahlern und Mineralien-Sammlern nicht beachtet oder aber – als mehr oder weniger wertlos – nicht gesammelt. Dabei stellen gerade diese beiden Mineralien ein ausserordentlich wichtiges Untersuchungsmaterial dar. Auf Grund eingehender Untersuchungen können interessante Schlüsse gezogen werden über die Entstehung der Kluftmineralien allgemein, über ihre Temperaturgeschichte, Herkunft und Wanderung von Aufbaustoffen und eventuell sogar über ihr Alter.

Nachfolgend werden die Resultate von Untersuchungen an einer Anzahl von Bleiglanzen und Zinkblenden aus den Alpen und aus dem Jura (nur Zinkblenden) besprochen. Die ursprüngliche Idee für diese Untersuchung war die Frage, ob es möglich wäre, Zugehörigkeit oder Nicht-Zugehörigkeit einer Mineralgesellschaft zu bestimmten Fundortgruppen (PARKER, 1954) anhand von Spurengehalten bei Bleiglanz und Zinkblende abzuklären. Dabei ergaben sich zum Teil recht unerwartete und überraschende Befunde, auf die hier eingegangen werden soll.

I. BLEIGLANZ

1. Spurenanalysen

a) *Methodisches*. Die Spurengehalte der verschiedenen Bleiglanz-Proben wurden auf einem HILGER-Spektrographen bestimmt. Zu diesem Zweck wurden die Proben in einem Achatmörser fein pulverisiert und mit spektralreinem Kohlepulver im Verhältnis 1 : 1 gemischt. Die Standard-Proben wurden aus selbsthergestelltem analysenreinem Blei-Sulfid und den zu bestimmenden Spurenelementen sowie ebenfalls wieder Kohlepulver zusammengemischt. Für diese Vergleichsproben gelangten – soweit möglich – ebenfalls Sulfide der fraglichen Spurenelemente zur Verwendung, und zwar in Konzentrationen von 10, 30, 100, 300, ... etc. ppm. Als „interne Standards“ dienten verschiedene Blei-Linien, die in der Nähe von Analysen-Linien der gesuchten Elemente liegen. Da mehrfach so hohe Konzentrationen in den Bleiglanz-Proben festgestellt wurden, dass die Genauigkeit beeinträchtigt worden wäre, wurden sie mit dem analysenreinen Blei-Sulfid auf die Hälfte verdünnt und so analysiert; die Übereinstimmung derart doppelter Bestimmungen war allgemein sehr gut. Proben und Standards wurden im Gleichstrom-Abreissbogen bei 8 Ampère abgebrannt bei kathodischer Anregung. Die photometrische Auswertung der Spektralplatten erfolgte auf einem Jarrel-Ash-Photometer. Pro Probe wurden mindestens 3–6 unabhängige Bestimmungen durchgeführt, wobei eine Ungenauigkeit von etwa $\pm 5-8\%$ der ermittelten Werte festgestellt wurde.

b) *Resultate*. Die Ergebnisse der Spektralanalysen an Bleiglanzen sind in Tab. 1 angegeben. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, wurden teilweise ausserordentlich hohe Gehalte an Fremdelementen bestimmt, speziell die Ag- und

Tabelle 1. Spurenelemente in Bleiglanz *)

Nr.	Probe	Fundort	Cu	Bi	Sb	Ag	Sn	Analyt.
1	SG 555	S Albrunpass/Italien	65	10	1550	2550	150	SG
2	A 4751	Platta, Medel/GR	10	150	5000	1,2%	—	SG
3	A 574	Tiefengletscher/UR	20	700	85	600	—	SG
4	A 4140	Schneehühnerstock/UR	150	550	60	300	—	SG
5	SG 95	Geisspfad, Binnatal/VS	70	7000	—	1200	—	SG
6	A 2971	Münstigergletscher/VS	25	2000	—	7000	—	SG
7		Grosstal, Urseren/UR	—	8000	2%	2500	—	SG
8		Simplontunnel/VS	190	6000	170	3600	—	SG
9		Gerstenhorn/BE	—	7000	—	4000	—	WEIBEL (1963)
10	A 3322	Rhonegletscher/VS	80	6500	—	8000	—	SG
11	A 4581	Sta. Maria/GR	—	3%	—	4400	—	SG
12	6510	Baltschiedertal/VS	80	1,5%	80	7800	—	SG
13	4606	Andermatt/UR	—	3%	220	2,2%	—	SG
14		KW Oberaar/BE	—	3%	—	3,9%	—	SG

*) In ppm, wo nicht anders vermerkt.

Bi-Konzentrationen reichen häufig bis in den Prozentbereich hinein. Somit lag der Schluss nahe zu der Annahme, dass diese hohen Werte durch Einschlüsse von entweder Fremdmineralien und/oder von Entmischungskörpern verursacht würden. Zur Abklärung dieser Frage wurden deshalb zunächst Anschliffe von einer Anzahl der Bleiglanz-Proben hergestellt und erzmikroskopisch untersucht (s. u.). Die Anschliffuntersuchung fiel jedoch negativ aus: sämtliche Proben erschienen unter dem Erzmikroskop völlig homogen. Um ganz sicher zu sein, dass diese Bleiglanze wirklich homogen sind, wurden dieselben Proben noch für die Röntgen-Mikrosonde präpariert und von Prof. Schwander am Mineralogisch-petrographischen Institut in Basel untersucht. Das Ergebnis war dasselbe: auch unter der Mikrosonde konnten bei keiner Probe irgendwelche Inhomogenitäten festgestellt werden. Somit dürfte feststehen, dass die analysierten Konzentrationen von Fremdelementen wirklich homogen in den Bleiglanz-Kristallen enthalten sind.

Dasselbe Phänomen – hohe Wismut- und Silber-Gehalte in Bleiglanz ohne sichtbare Einschluss-Mineralien – beobachteten schon RAMDOHR (1938), LEUTWEIN und HERRMANN (1954) u. a. RAMDOHR gab folgende Erklärung für das Problem: oberhalb von 215°C existiert eine kubisch flächenzentrierte Modifikation von Schapbachit AgBiS_2 , die eine Gitterkonstante besitzt, die sehr ähnlich aber etwas kleiner ist als die von Bleiglanz. Die Gleichheit des Gitterbaues sowie die Ähnlichkeit der Gitterdimensionen ermöglichen eine beträchtliche Löslichkeit von AgBiS_2 in Bleiglanz. Sehr hohe Gehalte an Wismut und Silber (z. B. 11% Bi und 6% Ag) werden dann bei der Abkühlung in Form von Schapbachit-Lamellen entmischt; bei niedrigeren Gehalten findet häufig keine Entmischung statt, der Bi- und Ag-Träger im Bleiglanz bleibt somit unsichtbar im Erzmikroskop. In einer neueren Arbeit konnte CRAIG (1967) anhand von eingehenden Untersuchungen des Systems Pb-Ag-Bi-S diesen Vorgang auf experimentellem Wege beweisen. Er stellte fest, dass bei einer Temperatur von 200°C bis ca. 8% AgBiS_2 in Bleiglanz gelöst sein können, und dass die kubische Modifikation des Schapbachites stabil ist oberhalb einer Temperatur von 195°C , die hexagonale Tieftemperatur-Form dagegen unterhalb von 182°C .

2. Röntgenographische Untersuchung

LEUTWEIN und HERRMANN (1954) erbrachten bereits auf Grund einer umfassenden kristallchemischen Untersuchung an Bleiglanz aus dem Freiburger Gangrevier den Beweis für die Richtigkeit von RAMDOHRs Resultaten. Sie gingen von folgenden Tatsachen aus: Bleiglanz besitzt im reinen Zustand eine Gitterkonstante von $5,94 \text{ \AA}$ (STRUNZ, 1966), kubischer Schapbachit dagegen eine solche von $5,65 \text{ \AA}$, d. h. bei Einbau einer genügend grossen Menge von AgBiS_2 ins Bleiglanz-Gitter müsste dies anhand einer Schrumpfung der Gitter-

dimensionen nachweisbar sein. Die gleichzeitige Bestimmung von Gitterkonstanten und Spurenelementen an denselben Bleiglanz-Kristallen bestätigte diese Annahmen aufs genaueste.

Diese wichtigen Befunde (auf die der Verfasser z. T. durch eine briefliche Mitteilung von Prof. Herrmann in Göttingen aufmerksam gemacht wurde) machten eine röntgenographische Untersuchung der Bleiglanze aus den alpinen Zerrklüften unumgänglich. So wurde eine Anzahl der Bleiglanz-Kristalle, an denen zuvor die Spurenelemente bestimmt worden waren, mit einer Bradley-9-cm-Pulverkamera geröntgt. Die Pulverdiagramme zeigten zunächst einmal, dass es sich um reine Bleiglanze handelt – grössere Quantitäten von Fremdmineralien hätten nachgewiesen werden können – zudem liessen sich sofort deutliche Unterschiede in den Gitterabständen erkennen. Die Berechnung der Gitterkonstanten ergab dann eine Variation von 5,924 Å bis 5,934 Å. Wenn auch diese Unterschiede sehr gering sind, so liegen sie doch, bei einer Ungenauigkeit von etwa $\pm 0,0006$ Å, weit ausserhalb der Fehlergrenze.

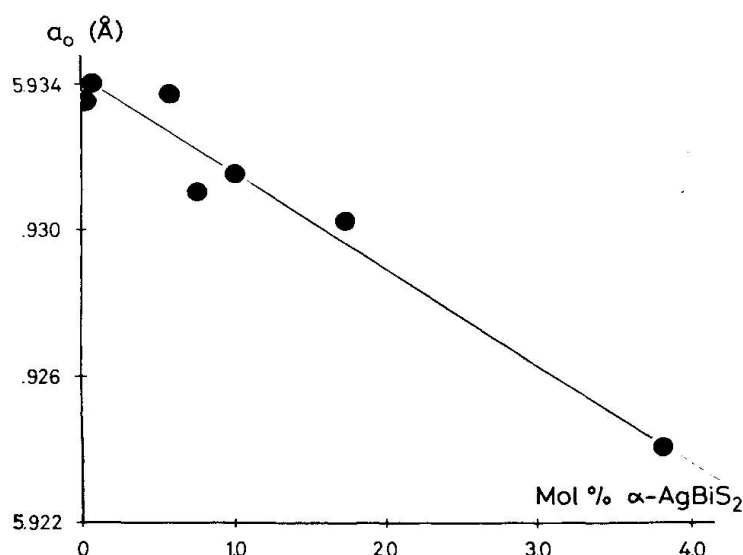


Fig. 1. Abnahme der Gitterkonstanten a_0 bei Bleiglanz bei zunehmendem Gehalt an Schapbachit.

In Fig. 1 sind die Beziehungen zwischen Gitterkonstanten und dem Gehalt an AgBiS₂ dargestellt. Die Figur bestätigt eindeutig die Annahme, dass die hohen Ag- und Bi-Konzentrationen auf einem unentmischten Gehalt an Schapbachit im Bleiglanz-Gitter beruhen. WEIBEL und KÖPPEL (1963) untersuchten einen grossen Bleiglanz-Kristall vom Gerstenhorn (Grimsel-Gebiet) auf seine Spurenelemente (vgl. Tab. 1), der unter dem Erzmikroskop ebenfalls nur eine sehr geringe Anzahl von Einschluss-Mineralien erkennen liess. WEIBEL und KÖPPEL kamen hierauf zu demselben Schluss, dass der Bleiglanz das Ag-Bi-Mineral Schapbachit unentmischt in fester Lösung enthalte.

3. Erzmikroskopische Bestimmungen

Nachdem die ersten Spektralanalysen bei einigen der Bleiglanz-Proben ungewöhnlich hohe Gehalte an Fremdelementen erkennen liessen, wurden von einer repräsentativen Anzahl Bleiglanze Anschliffpräparate des analysierten Materials hergestellt. Sämtliche Anschliffe wurden gleicherweise angefertigt, so dass die Würfelfläche (100) parallel zur Schliffoberfläche liegt. Wie oben erwähnt, konnten trotz Ätzversuchen keine Entmischungskörper oder sonstige Einschlussminerale erkannt werden. Dieses unerwartete Ergebnis rief nach einer eingehenderen erzmikroskopischen Untersuchung. Zunächst wurde mit dem Leitz-Mikroskop-Photometer das Reflexionsvermögen der Anschliffpräparate bestimmt. Die RV-Werte zeigten wohl gewisse Unterschiede, denen aber kaum eine besondere Bedeutung beigemessen werden darf (vgl. Tab. 2).

Tabelle 2. *Reflexionsvermögen (RV) und Vickers Härte (VH) alpiner Kluftbleiglanze*

Nr.	Fundort	RV (5300 Å)	VH (kg/mm ²)
2	Platta/Medel	44,0	86
5	Geisspfad/Binnatal	45,5	73
7	Grosstal/Urseren	45,5	76
10	Rhonegletscher	46,5	76
11	Sta. Maria	44,5	42
12	Baltschieder	44,6	78
14	KW Oberaar	46,5	100

Hierauf wurden mit einem Härtemikroskop (GKN Micro Hardness Tester) die Werte für die Vickers-Härte (Eindruckhärte) gemessen. Hierbei ergaben sich Zahlen mit einer ausserordentlich grossen Variationsbreite: bei einer normalen Härte des Bleiglanzes von 78–80 kg/mm² streuen hier die Werte zwischen 42 und 100 kg/mm² (Tab. 2). Vorerst liess sich diese Streuung der Härtezahlen nicht erklären, da sie in keinem ersichtlichen Zusammenhang mit dem Schapbachit-Gehalt zu stehen schienen. Es wäre denkbar gewesen, dass die Härte des Bleiglanzes ansteigt mit zunehmendem Gehalt an Schapbachit, der eine merklich grössere Härte besitzt als Bleiglanz (nach der Mohs'schen Härteskala hat Bleiglanz eine Härte von 2½–3 und Schapbachit eine solche von 3½). Das stimmt jedoch bei unseren Proben nur sehr bedingt: wohl zeigt der Bleiglanz mit dem höchsten Schapbachit-Gehalt die grösste Härte, andererseits ist derjenige mit dem dritthöchsten AgBiS₂-Gehalt mit Abstand der weichste Vertreter der untersuchten Proben. Es zeigte sich jedoch bald einmal, dass trotzdem eine Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung besteht. Berechnet man nämlich den Schapbachit-Gehalt der verschiedenen Bleiglanze, so entsteht in den meisten Fällen ein Überschuss entweder an Ag oder an Bi (Tab. 3).

Tabelle 3. *Schapbachit-Gehalte alpiner Kluft-Bleiglanze* *)

Nr.	AgBiS ₂ - Mol-%	Überschuss (in %)		a ₀ (Å)
		Ag	Bi	
1	—	0,25	—	—
2	0,03	1,2	—	5,933 ₅
3	0,1	0,03	—	—
4	0,1	0,003	—	5,934 ₀
5	0,3	—	0,5	—
6	0,4	0,6	—	—
7	0,6	—	0,3	5,933 ₇
8	0,7	0,03	—	—
9**)	0,8	0,05	—	—
10	0,8	0,475	—	5,931 ₀
11	1,0	—	2,1	5,931 ₅
12	1,7	0,03	—	5,930 ₂
13	3,5	0,7	—	—
14	3,5	2,4	—	5,924 ₀

*) Für Fundorte vgl. Tab. 1.

**) WEIBEL und KÖPPEL (1963).

Je nachdem ob es sich bei diesem Überschuss um Ag oder um Bi handelt, ändert sich auch die Härte: je mehr überschüssiges Silber vorliegt, desto härter ist der Bleiglanz, je mehr Wismut, desto weicher wird das Mineral (Fig. 2).

Die Härtebestimmungen an den einzelnen Proben, jeweils sogar an verschiedenen Körnern, variierten sehr wenig, in den meisten Fällen weniger als $\pm 1,5$ kg/mm². Im allgemeinen wurde mit einem Auflagegewicht von 100 g gearbeitet, bei den beiden Extremwerten von 100 resp. 42 fand zusätzlich – um ganz sicher zu gehen – das nächst kleinere Gewicht von 30 g Verwendung.

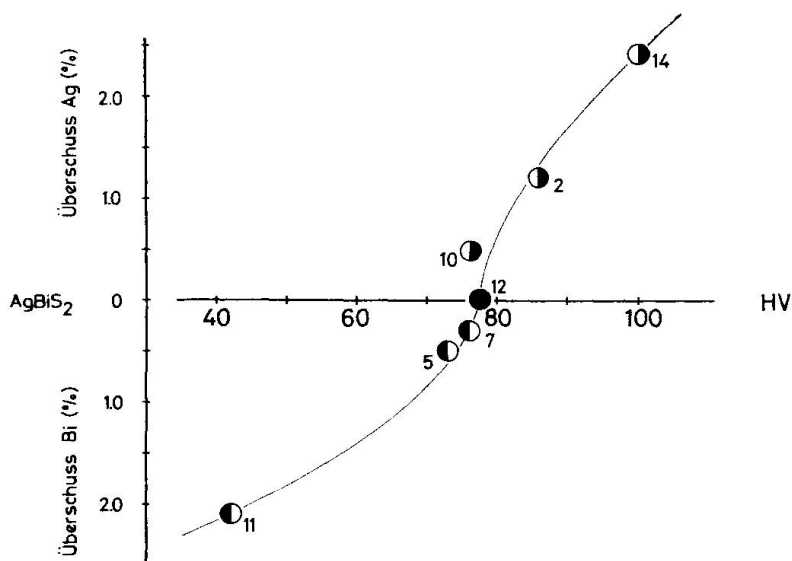


Fig. 2. Änderung der Vickers-Härte (HV) bei Bleiglanz in Abhängigkeit von Ag- oder Bi-Überschüssen nach der Bildung von Schapbachit.

Trotzdem streuten die Werte in dem engen Rahmen von 99–102 resp. 41–43 kg/mm².

In welcher Form die überschüssigen Anteile an Bi und Ag im Bleiglanz vorliegen ist vorderhand nicht abzuklären. Nach den experimentellen Arbeiten von SALANCI und MOH (1969) und CRAIG (1967) sind die Löslichkeiten für Ag₂S und Bi₂S₃ in Bleiglanz bei niedrigen Temperaturen ausserordentlich gering, auf alle Fälle nicht ausreichend, um die festgestellten Überschüsse an Ag und Bi zu erklären.

STANTON (1970) untersuchte eine Anzahl metamorphosierter Bleiglanz-Vorkommen und fand dabei, dass tektonische Deformation von Bleiglanz zu einer natürlichen Materialhärtung führt, die durch Aufheizen unter Vakuum wieder rückgängig gemacht werden kann. STANTON nimmt hierbei an, dass die Abnahme der Härte durch einen Rekristallisierungsvorgang als Folge des Aufheizprozesses bewirkt wird. Es wäre jedoch durchaus denkbar, dass bei diesen Vorgängen der – sicher vorhandene – Gehalt an Spurenelementen in diesen Bleiglanzen verschiedener Provenienz eine nicht zu unterschätzende Rolle spielt.

Der Bleiglanz mit der ungewöhnlich niedrigen Vickers Härte von 42 kg/mm² ist ein in jeder Hinsicht bemerkenswertes Mineral. Bei genauerer Betrachtung fällt sofort auf, dass nicht die für Bleiglanz charakteristische Spaltbarkeit nach (100) vorliegt, sondern deutlich eine solche nach (111). Auf einem zweiten Exemplar von derselben Fundstelle wurden auf dem Bleiglanz aufgewachsen zwei verschiedene Sulfosalz-Mineralien entdeckt, bei deren näherer Untersuchung sich herausstellte, dass es sich um Pb-Bi-Sulfosalze handelt: das eine Mineral wurde als Cannizzarit-B identifiziert, das zweite Mineral wurde als „Unbekanntes Wismut-Sulfosalz-A“ bezeichnet (NOWACKI und STALDER, 1969). Über die Existenz einer oktaedrischen Spaltbarkeit bei Bleiglanz und deren Erklärung wurde bereits viel geschrieben. RAMDOHR (1960, 1969) vertritt die Ansicht, dass eine solche Spaltbarkeit auf orientierten Einschlüssen von Bi₂S₃ beruhe, MARSHALL und JOENSUU (1961) konnten zeigen, dass ein Zusammenhang besteht zwischen der Morphologie und den Spurenelementen, in dem Sinn, dass die Tendenz zu oktaedrischer Ausbildung des Bleiglanzes zunimmt bei abnehmenden Sb-Gehalten. Bei unseren Untersuchungen konnte an und für sich weder die eine noch die andere Theorie bestätigt werden: wohl sind die oben beschriebenen Bi-Mineralien hauptsächlich entlang den oktaedrischen Spaltflächen auskristallisiert, der erzmikroskopisch untersuchte Bleiglanz-Kristall war jedoch frei von solchen Einschlüssen. Auch waren die Sb-Gehalte dieser Bleiglanze im Vergleich zu den Bi-Gehalten – mit wenigen Ausnahmen – verhältnismässig klein, so dass man eine weitgehende Vorherrschaft des Oktaeders über den Würfel hätte erwarten dürfen, was jedoch nicht der Fall war. Der oktaedrisch spaltende Bleiglanz zeigte jedoch eine charakteristische Besonderheit: nach Berechnung des Schapbachit-Anteiles bleibt ein sehr grosser

Überschuss an Bi (mehr als 2%) übrig. Wie oben erwähnt, ist es vorderhand nicht möglich anzugeben, in welcher Form das überschüssige Bi im Bleiglanz vorliegt. Leider traten die beiden anderen Bleiglanze mit Bi-Überschüssen nur in sehr schlecht ausgebildeten Kristallen auf, so dass über ihre morphologischen Eigenschaften nichts ausgesagt werden kann; beide besitzen jedoch die normale stark ausgeprägte (100)-Spaltbarkeit.

4. Blei-Isotopen-Zusammensetzung

Wie in einer früheren Arbeit (GRAESER, 1968) festgestellt wurde, scheinen zwischen Spurenelementen und Isotopen-Zusammensetzung bei Bleiglanz vielfach recht enge Beziehungen vorzuliegen. Zudem besteht die Möglichkeit, anhand von solchen Untersuchungen gute Hinweise auf Stoffwanderungen in Zusammenhang mit der Kluftmineral-Bildung zu erhalten. Dies gab den Anlass zu einer umfangreichen isotopen-geochemischen Untersuchung von Bleiglanzen aus alpinen Zerrklüften, die weitgehende Unterstützung des Schweizerischen Nationalfonds geniesst. Die in dieser Arbeit mitgeteilten Resultate stellen jedoch nur einen ersten Schritt zu diesem Projekt dar.

a) *Methodisches*. Die Bleiglanz-Proben wurden zunächst in 5 n HNO_3 gewaschen, mit dreifach destilliertem Wasser gespült und in 3 n HNO_3 in Lösung gebracht. Anschliessend wurde durch zweifache Extraktion mit Dithizon in Anwesenheit von KCN das reine Blei isoliert. Zur massenspektrometrischen Messung wurde das so erhaltene reine Blei-Nitrat in einer 2%- NH_4NO_3 -Lösung aufgenommen und mit H_2S als Blei-Sulfid ausgefällt. Etwa 10–15 μg dieses Blei-Sulfides wurden dann auf ein Rhenium-Filament aufgetragen und so ins Massenspektrometer eingeführt. Die Messungen selber erfolgten unter Verwendung eines SEV-Gerätes (Multiplier) auf einem Atlas- CH_4 -Massenspektrometer, das durch BRUNNER (1971) ganz wesentlich modifiziert und verbessert worden war. Nähere Angaben über die Proben-Vorbereitung und Messung sind in früheren Publikationen (GRAESER, 1968, 1969) enthalten. Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Massenspektrometer-Messungen wurden anhand von international verwendeten Blei-Standards kontrolliert. Nach Vergleich mit diesen Messwerten tritt bei unseren Messungen ein schwacher Fraktionierungseffekt auf (Korrekturfaktoren für die Verhältnisse $\text{Pb}^{206}/\text{Pb}^{204} = 0,99808$, $\text{Pb}^{207}/\text{Pb}^{204} = 0,99473$, $\text{Pb}^{208}/\text{Pb}^{204} = 0,99105$). Die unten angegebenen Werte sind unkorrigiert, da die Berechnung von „Absolut-Werten“ (CATANZARO, 1967) für diesen Zweck nicht nötig sind, und weil auf diese Weise unsere Zahlen weitgehend vergleichbar sind mit früheren Arbeiten des Berner Physikalischen Institutes (HOUTERMANS, EBERHARDT, GEISS u. a.).

b) *Resultate*. Die bis jetzt vorliegenden Messwerte zeigen – wie nicht anders zu erwarten war – eine ausserordentlich grosse Variationsbreite (Tab. 4). Auf eine Angabe der aus den Isotopen-Zusammensetzungen resultierenden „Alters“-Werte wird verzichtet, da sie ohne Bedeutung sind.

Tabelle 4. Blei-Isotopen-Zusammensetzung von Kluft-Bleiglanzen

Nr.	Probe	Fundort	Pb ²⁰⁶ /Pb ²⁰⁴	Pb ²⁰⁷ /Pb ²⁰⁴	Pb ²⁰⁸ /Pb ²⁰⁴
1	SG 553	Pb-Mine, S Albrunpass	18,41 ₇	15,72 ₂	39,05 ₀
2	A 4751	Platta/Medel	18,43 ₄	15,62 ₂	38,73 ₈
3	A 574/5	Tiefengletscher	18,74 ₈	15,73 ₅	38,74 ₆
	A 574/3	Tiefengletscher	18,76 ₄	15,73 ₈	38,87 ₇
	A 574/1	Tiefengletscher	18,77 ₅	15,77 ₀	38,86 ₆
4	A 4140	Schneehühnerstock	19,11 ₀	15,92 ₅	39,78 ₉
	A 4140	Schneehühnerstock	19,11 ₆	15,93 ₉	39,80 ₈
5	SG 95	Geisspfad/Binnatal	19,31 ₉	15,84 ₈	39,77 ₉
6	A 2971	Münstigergletscher	19,28 ₅	15,72 ₉	39,38 ₂
7		Grosstal/Urseren	18,80 ₄	15,54 ₃	38,28 ₀
8		Simplontunnel	18,43 ₅	15,72 ₉	38,82 ₉
10	A 3322	Rhonegletscher	19,81 ₂	15,99 ₇	40,02 ₅
12	6510	Baltschiedertal	18,81 ₅	15,72 ₇	38,99 ₄
14		KW Oberaar	19,81 ₂	15,63 ₉	38,91 ₇
15	545	Gorpi/Fiesch	18,95 ₄	15,72 ₄	38,97 ₀
16		Nägelisgrätli	19,51 ₁	15,65 ₆	39,36 ₃

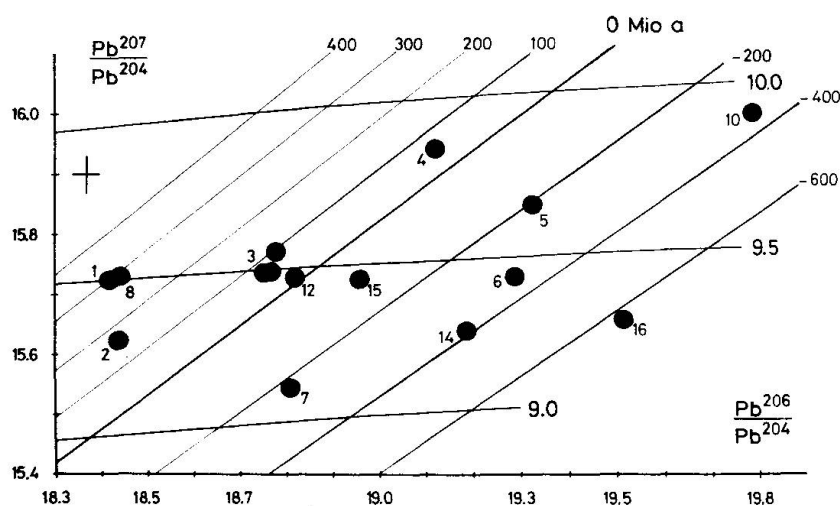


Fig. 3. Blei-Isotopen-Zusammensetzungen alpiner Kluft-Bleiglanze. Alterswerte nach dem HOUTERMANS-Modell (HOUTERMANS, 1960).

Aus dem Alters-Diagramm in Fig. 3 ergeben sich Alter von ca. 300 Mio Jahren bis zu -600 Mio Jahren. Der Aufbau der Kluft-Bleiglanze erfolgte ja aus einem Blei, das mehr oder weniger grosse Strecken durch das umgebende Gestein gewandert ist, bevor es auf den Klüften abgeschieden wurde. Viele Gesteine, vor allem saure Granite und Gneise, weisen einen, wenn auch meist geringen, Gehalt an Pechblende auf. Das darin enthaltene Uran und Thorium liefert im Laufe der Zeit durch den radioaktiven Zerfall die Tochter-Isotope Pb^{206} , Pb^{207} , Pb^{208} , die, wenigstens teilweise, bei der hydrothermalen Auslaugung des Gesteins in Lösung gehen und später in den sich bildenden Bleiglanz-Kristallen wieder abgesetzt werden, wodurch der radiogene Anteil des

Bleies ganz wesentlich erhöht werden kann. Durch die Beimischung des radio-genen Bleies wird gleichzeitig das Alter der Bleiglanze verjüngt, so dass die Isotopen-Zusammensetzung in diesem Fall Aufschluss gibt über Menge und Art des zugemischten radio-genen Bleies.

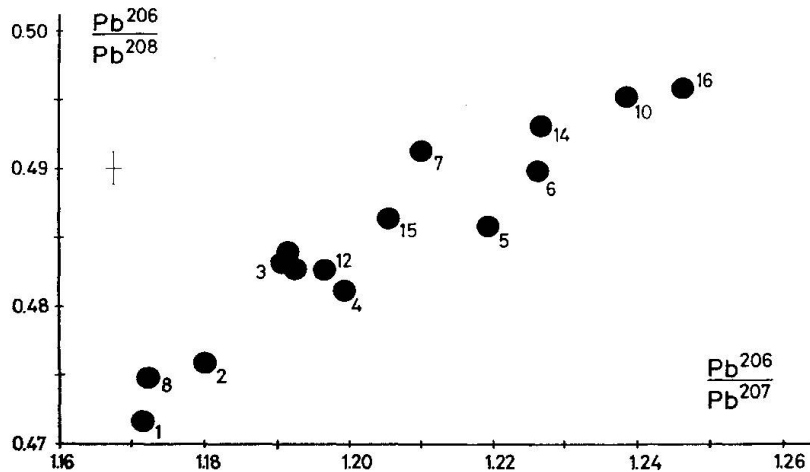


Fig. 4. Änderung der Isotopen-Verhältnisse $\text{Pb}^{206}/\text{Pb}^{208}$ und $\text{Pb}^{206}/\text{Pb}^{207}$ mit zunehmendem Gehalt an radiogenem Blei.

Aus der Fig. 4 ergibt sich, dass möglicherweise sämtliche Isotopen-Zusammensetzungen auf einen, evtl. zwei primäre Bleiglanze zurückzuführen sind, die vermutlich in Zusammenhang mit der Hydrothermal-Aktivität des Aar- und Gotthardmassivs entstanden und somit hercynischen Alters sind. Im Bereich der Massive gibt es eine ganze Anzahl von Bleiglanz-Lagerstätten, die auf diese Weise entstanden sind. Bleiglanz, der im Laufe der alpinen Metamorphose remobilisiert und abtransportiert wurde, reicherte sich in den jeweiligen Nebengesteinen an radiogenem Blei an, wobei Unterschiede resultierten einmal in Abhängigkeit von den Gehalten an Uran und Thorium im Nebengestein, ferner auch von den jeweiligen Verhältnissen von Thorium zu Uran. Speziell die vorhergehende Fig. 3 zeigt recht deutlich die fächerartige Verjüngung verschiedener Bleiglanze, ausgehend von ältesten Bleiglanzen mit Modellaltern um 300 Mio Jahre. An einem grossen Bleiglanz-Kristall (ca. 3 cm Kantenlänge) aus der Riesenkluft am Tiefengletscher wurde die Probenahme im Profil quer durch den Kristall vorgenommen. CANNON et al. (1963) konnten auf diese Weise an einem grossen Bleiglanz-Kristall von Picher/Oklahoma (USA) nachweisen, dass innerhalb dieses einen Kristalls die Isotopen-Zusammensetzung ganz beträchtlich ändert in dem Sinn, dass sich um einen weniger radio-genen Kern gegen aussen zu immer reicher an radiogenem Blei werdende Schichten anlagern. Die Entstehungsart der alpinen Klufth mineralien (Auslaugung aus dem Nebengestein und z. T. Stoffwanderungen) liessen vermuten, dass die Kluff-Bleiglanze einen ähnlichen Aufbau besitzen. Die Messresultate

an dem Tiefengletscher-Bleiglanz (Kern, Zwischenzone, Aussenzone) erwiesen sich aber eher enttäuschend (vgl. Tab. 1): wohl ergab sich eine merkliche Zunahme an radiogenem Blei vom Kern zum Aussenrand, die Unterschiede liegen jedoch innerhalb der Fehlergrenze. Nun besitzt aber gerade dieser Bleiglanz an und für sich einen verhältnismässig geringen Anteil an radiogenem Blei (er wurde nur wegen seiner Grösse für diese spezielle Untersuchung verwendet), so dass es angezeigt erscheint, dasselbe Experiment an einem stärker radiogenen Bleiglanz zu wiederholen. Über diese Ergebnisse kann vorläufig noch nicht mehr ausgesagt werden, da die Untersuchungen daran weitergehen und weil für eine genaue Interpretation eine weit grössere Anzahl von Messungen nötig ist.

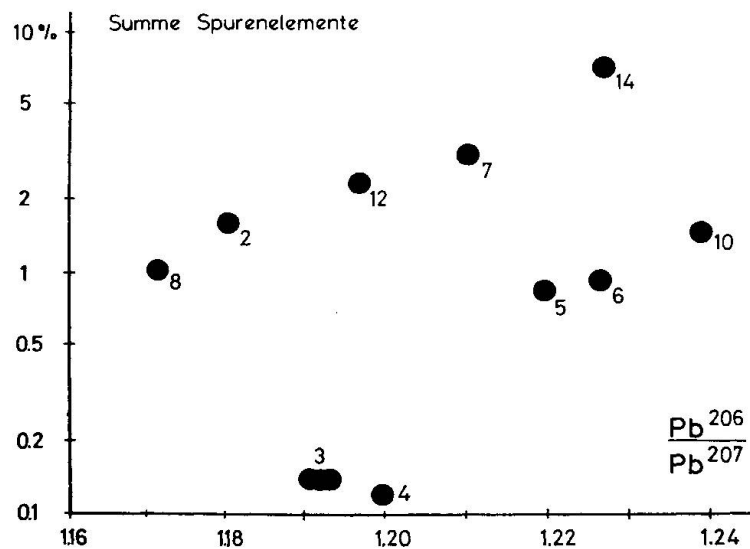


Fig. 5. Beziehungen zwischen Spurengehalt und dem Isotopen-Verhältnis $\text{Pb}^{206}/\text{Pb}^{207}$ bei alpinen Kluft-Bleiglanzen.

Zwischen der Blei-Isotopen-Zusammensetzung und den Gehalten an Fremdelementen im Bleiglanz scheinen auch gewisse Zusammenhänge zu bestehen. Trägt man in einem Diagramm die Summe der Spurenelemente auf gegenüber dem Isotopen-Verhältnis $\text{Pb}^{206}/\text{Pb}^{207}$, so erhält man zwei von einander verschiedene Entwicklungsreihen, wobei der Spurenelement-Gehalt zusammen mit der Menge an radiogenem Pb^{206} ansteigt (Fig. 5). Dieser Befund steht an und für sich im Widerspruch mit bisherigen Resultaten: CAHEN et al. (1958) konnten recht deutlich zeigen, dass mit zunehmender Verjüngung der Bleiglanze auch ihr Gehalt an Spurenelementen abnimmt – ein Vorgang, wie er durchaus plausibel ist: der Vorgang einer Remobilisation und Wanderung wird normalerweise sicher eher als Reinigungsprozess wirken als umgekehrt. Der oben erwähnte Fall bezieht sich wohl hauptsächlich auf Bleiglanz-Lagerstätten, vermutlich spielten bei der Bildung der Kluft-Bleiglanze andere Faktoren mit, woraus sich das umgekehrte Verhalten dieser Mineralien erklären liesse.

5. Regionale Verteilung der Spurenelemente

Während der Gesamt-Gehalt an Fremdelementen in diesen Kluft-Bleiglanzen keinen gesetzmässigen Schwankungen zu unterliegen scheint sondern offenbar weitgehend vom Angebot an diesen Elementen bestimmt wurde, gibt es doch Elemente, die gewisse Schlussfolgerungen zulassen. Es handelt sich hierbei hauptsächlich um die beiden Sprödmittel-Elemente Bi und Sb (vermutlich würde sich auch Arsen ähnlich verhalten, da jedoch die spektrographische Nachweisbarkeit von As ausserordentlich schlecht ist – sie liegt bei etwa 300–500 ppm –, wurde auf die Bestimmung dieses Elementes ganz verzichtet). Wie schon in einer anderen Arbeit (GRAESER 1969) festgestellt wurde, wiesen sämtliche untersuchten Bleiglanze aus metamorphen Sedimentgesteinen (Trias-Dolomit des Binnatales) verhältnismässig hohe Gehalte an Antimon auf (im allgemeinen zwischen 1500–3000 ppm). Nur zwei Vorkommen aus den kristallinen Gesteinen, resp. in unmittelbarer Nähe davon, enthielten kein Antimon, dafür stieg dann der Gehalt an Wismut an. Die vorliegenden Resultate sind ähnlicher Natur: speziell die Bleiglanze aus granitischen Gesteinen der Zentralmassive (z. B. KW Oberaar, Rhonegletscher) zeigen relativ hohe Gehalte an Bi bei weitgehender Abwesenheit von Sb.

Ebenfalls eine merkwürdige Rolle spielt das Kupfer. Schon früher (GRAESER 1969) war festgestellt worden, dass bei einer Anzahl – nach ihrer Isotopen-Zusammensetzung identischer Bleiglanze – das Kupfer eine deutlich inverse

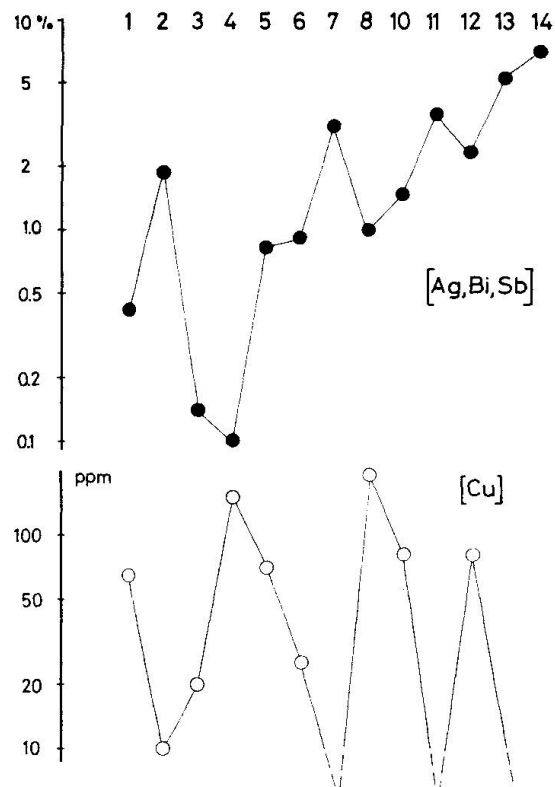


Fig. 6. Abhängigkeit des Kupfer-Gehaltes von der Gesamtmenge der übrigen Fremdelemente in Bleiglanz.

Abhängigkeit vom Silber zeigt: höhere Ag-Gehalte bedingen niedrigere Cu-Gehalte. Auch diese Eigentümlichkeit konnte im erweiterten Rahmen wiedergefunden werden.

Der Kupfer-Gehalt bei sämtlichen analysierten Proben zeigt im allgemeinen steigende Tendenz je niedriger die Gesamtmenge der übrigen Fremdelemente ist (vgl. Fig. 6). Sobald der Gehalt an den Elementen Ag, Bi, Sb einen Wert von etwa 2,5–3 % überschreitet, sinkt der Cu-Gehalt unter eine noch erfassbare Konzentration (in unserem Fall zumindest unter 1 ppm). CRAIG und KULLERUD (1968), die das System Cu-Pb-S experimentell untersuchten, stellten eine sehr geringe Mischbarkeit von Cu resp. Cu-Sulfiden in Bleiglanz fest. Bezeichnenderweise wurden bei unseren Untersuchungen jeweils nur relativ niedrige Cu-Gehalte von meistens weniger als 200 ppm gefunden. Das merkwürdige Verhalten des Cu gegenüber der Anwesenheit anderer Fremdelemente, wie es in Fig. 6 dargestellt ist, dürfte einen deutlichen Hinweis darstellen, dass das Cu unentmischt, in fester Lösung, im Bleiglanz enthalten ist.

Unerwarteterweise fehlt bei den hier untersuchten Bleiglanzen ausnahmslos das Element Zinn, das in mehreren Proben aus dem Binnataler Dolomit in Gehalten bis zu über 200 ppm auftrat (vgl. Nr. SG 555 in Tab. 1, aus GRAESER 1969). Ob es sich hierbei lediglich um eine Angelegenheit von Angebot und Nachfrage handelt, ist zur Zeit nicht abzuklären. Da die Bleiglanze aus dem Binnatal zumindest teilweise in Zusammenhang stehen mit einer alten remobilisierten Cu-As-Vererzung, wäre es durchaus denkbar, dass das Zinn auf diese Vererzung zurückzuführen ist.

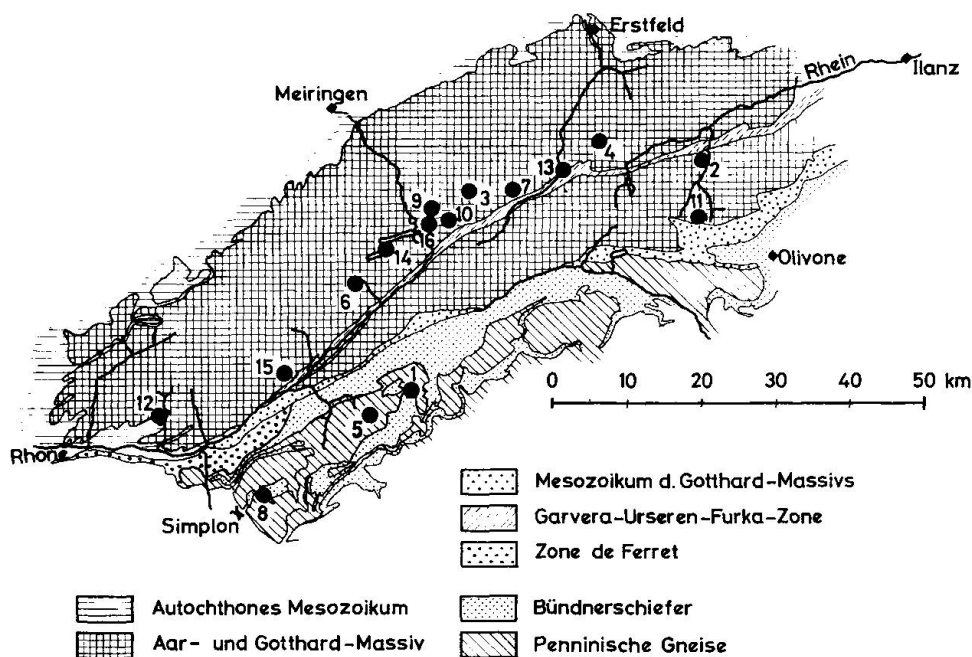


Fig. 7. Fundpunkte der untersuchten Bleiglanz-Proben. Tektonische Kartenskizze nach A. SPICHER (1971).

Die Berechnung des Schapbachit-Gehaltes in Bleiglanz lieferte, wie oben ausgeführt (vgl. Tab. 3), z. T. beträchtliche Überschüsse an Ag, resp. Bi. Betrachtet man nun die Fundstellen der Bleiglanze (Fig. 7), so scheint sich eine undeutliche Tendenz in der Verteilung dieser Überschüsse abzuzeichnen: die Ag-Überschüsse sind weitgehend auf die weiter nördlich, in Gebieten geringerer Metamorphose-Einwirkung gelegenen Punkte beschränkt, während die Bi-Überschüsse eher weiter südlich aufzutreten scheinen. Die Untersuchung zusätzlicher Bleiglanz-Proben werden zeigen, ob es sich hierbei wirklich um eine Gesetzmässigkeit oder nur um einen Zufall handelt.

II. ZINKBLENDE

1. Spurenanalysen

a) Methodisches. Das Verfahren zur Bestimmung der Spurenelemente bei Zinkblende ist weitgehend identisch mit demjenigen für Bleiglanz, so dass hier weiter keine Details angeführt werden. Die Vergleichsproben wurden ebenfalls aus selbst hergestelltem analysenreinem Zn-Sulfid zusammengesetzt. Etwas abweichend war das Verfahren zur Bestimmung von Fe in den Zinkblenden: als Standard-Proben gelangten hier einige Zinkblenden zur Anwendung, bei denen zuvor die Fe-Gehalte auf photometrischem Wege bestimmt worden waren. Auch hier wurden Proben mit zu grossen Spurenkonzentrationen nach der Verdünnungsmethode bestimmt: solche Zinkblenden wurden mit analysenreinem ZnS auf die Hälfte verdünnt und so analysiert.

Die aus mehrfachen Bestimmungen ermittelte Streuung ist im allgemeinen etwas geringer als bei den Bleiglanz-Analysen und dürfte etwa $\pm 4-6\%$ des gefundenen Wertes betragen.

b) Resultate. Die Ergebnisse der Spurenanalysen an Zinkblende aus den Alpen und dem Jura sind zusammengestellt in Tab. 5. Auf den ersten Blick sehen die Werte viel einheitlicher aus als bei den Bleiglanz-Analysen; die Variationsbreite der Spurenelemente ist bedeutend kleiner. Dessen ungeachtet treten aber recht charakteristische Unterschiede auf, vor allem in Abhängigkeit von Nebengestein und Lage des Fundpunktes, die im folgenden erörtert werden sollen.

2. Röntgenographische Untersuchungen

Von einigen der analysierten Zinkblenden wurden Röntgen-Pulveraufnahmen hergestellt zur Bestimmung der Gitterkonstanten. Um evtl. vorhandene Einwirkungen der Spurenelemente auf die Gitterdimensionen feststellen zu können, wurden vor allem die Proben mit den extremsten Fe-Gehalten geröntgt. Die berechneten Werte für die Gitterkonstante a_0 sind in Tab. 4 ange-

Tabelle 5. *Spurenelemente in Zinkblende*)*

Nr.	Probe	Fundort	Farbe	Cu	Cd	In	Ga	Mn	Fe (%)	Mol-% FeS	andere Elemente	a ₀ (Å)
1	A 2145	Reuchenette	hellbraun	200	4500	10	10	—	0,35	0,39	—	—
2	A 4868	Pratteln	braun-gelb	5	6000	20	30	100	0,35	0,39	—	—
3	A 4895	Niederschöntal	braun-gelb	300	4000	—	20	20	0,42	0,47	—	—
4	A 4694	Schinznach	honigbraun	10	510	—	86	—	0,63	0,70	—	—
5	—	S Arisdorf	braungelb	200	600	10	20	10	0,75	0,83	—	—
6	A 4695	Lampenberg	honigbraun	62	1300	—	76	30	0,84	0,93	—	—
7	SG 895c	Binnatal	braungelb	55	1550	23	—	20	1,10	1,22	X 0 Ag	5,4103
8	L 426	Binnatal	hellgelb	27	1475	20	—	87	0,63	0,70	—	5,4107
9	SG 895a	Binnatal	dunkelbraun	19	1150	12	—	240	0,68	0,75	—	5,4107
10	SG 882	Binnatal	braun-gelb	610	5500	33	177	34	0,60	0,66	—	5,4119
11	SG 995	Binnatal	dunkelbraun	840	2650	31	245	340	0,92	1,02	230 Sn	5,4107
12	716	Baltschiedertal	honiggelb	300	7000	20	10	75	1,26	1,39	—	—
13	A 1110	Via Mala	braun-gelb	4800	655	25	—	—	1,35	1,49	X Ag	—
14	—	KW Oberaar	dunkelbraun	18	6150	14	—	—	1,16	1,28	—	—
15	—	KW Oberaar	hellgrün	—	8000	—	—	—	0,38	0,42	—	—
16	—	KW Oberaar	dunkelbraun	740	6350	14	—	30	1,36	1,51	X Ag	5,4280
17	A 4747	Lukmanier	schwarz	1100	6000	40	—	300	5,25	5,79	—	5,4209
18	—	Fieschergletscher	schwarz	300	6000	300	—	5000	6,15	6,77	—	—
19	—	Goppenstein	braun-schwarz	300	4500	30	100	1400	7,0	7,70	—	—

*) In ppm, wo nicht anders vermerkt.

1-6 Vorkommen in Kalk (Jura-Gebiet)

7-12 Vorkommen im Dolomit

13 Vorkommen in Kieselkalk

14-16 Vorkommen in Grimsel-Granodiorit

17-19 Vorkommen in kristallinen Schiefern und Gneisen

geben. Aus diesen Werten ist ersichtlich, dass zwischen der Gitterkonstante und speziell dem Fe-Gehalt offenbar ein Zusammenhang besteht. SKINNER et al. (1959) untersuchten den Einfluss von FeS auf das Zinkblendegitter im Experiment und stellten dabei eine nahezu lineare Abhängigkeit fest: mit steigendem Fe-Gehalt nimmt die Gitterkonstante a_0 in der Zinkblende zu. Nach dieser Zunahme von a_0 stellten sie ein Modell auf zur Berechnung des FeS-Gehaltes aus den röntgenographisch bestimmten Gitterkonstanten. Die Berechnung erfolgt nach der Formel:

$$a_0 = 5,4903 + 0,000456 \cdot x,$$

wobei x den gesuchten Wert für den FeS-Gehalt in Mol% darstellt. Wie schon WEIBEL und KÖPPEL (1963) feststellten, weichen die bei natürlichen Zinkblenden derart berechneten FeS-Konzentrationen wesentlich von den chemisch bestimmten Werten ab (die Berechnung aus der Gitterkonstante liefert viel zu hohe FeS-Gehalte). Auch für die hier besprochenen Zinkblenden erhält man auf diese Weise viel zu hohe Werte. Möglicherweise ist für diese Diskrepanz der bei natürlichen Zinkblenden meist recht bedeutende Cd-Gehalt verantwortlich (die experimentelle Untersuchung erfolgte ja bei reinen, synthetischen Zinkblenden, die völlig frei von Cd waren). Ausgehend von dem a_0 -Wert von 5,4903 Å, wie er von SKINNER et al. (1959) für völlig reine Zinkblende bestimmt worden war, konnten für unsere Zinkblenden approximative FeS-Gehalte, die mit den analytisch gefundenen Werten einigermaßen übereinstimmten, berechnet werden nach der abgeänderten Formel:

$$a_0 = 5,4903 + 0,00171 \cdot x.$$

Da der Cd-Gehalt bei den meisten von uns untersuchten Zinkblenden zwischen 4000–7000 ppm liegt, sollten die durch Cd bewirkten Änderungen der Gitterdimensionen etwa in der gleichen Größenordnung liegen.

3. Das ZnS-FeS-Thermometer

KULLERUD (1953) erkannte, dass der FeS-Gehalt in Zinkblende in einem engen Zusammenhang steht mit der Bildungstemperatur des Minerals: je höher die Bildungstemperatur der Zinkblende lag, um so grösser der Gehalt an FeS, der ins Zinkblendegitter aufgenommen werden kann. Anhand von experimentellen Untersuchungen stellte KULLERUD das sog. Zinkblende-Thermometer auf. Bei sehr hohen Temperaturen auskristallisierende Zinkblende kann demnach bis gegen 40 Mol-% FeS aufnehmen, bei 400°C jedoch höchstens etwa 12 Mol-% – Voraussetzung dafür ist natürlich, dass genügend Fe vorhanden war. In die ursprüngliche Publikation von KULLERUD hatten sich offenbar verschiedene Fehler eingeschlichen, korrigierte Werte für die maximale Löslichkeit von FeS in ZnS in Abhängigkeit von der Temperatur wurden von DOE (1962) veröffentlicht.

WEIBEL und KÖPPEL (1963) analysierten eine Zinkblende aus einem Stollen bei Sedrun und fanden einen sehr hohen FeS-Gehalt von 14,7 Mol-%. Wie diese Autoren schrieben, ist die für diesen FeS-Wert berechnete Temperatur von ca. 460–480°C für die Bildung von Kluftmineralien sicher bedeutend zu hoch. Bei unseren Zinkblenden wurden nie derart hohe FeS-Konzentrationen bestimmt: abgesehen von den Goppensteiner Zinkblende, die ja keine Kluftbildung ist, beträgt der höchste FeS-Gehalt 6,77 Mol-% (Kluft aus Fieschergletscher), woraus sich eine Temperatur von etwa 250°C berechnet, die wohl nicht allzu weit vom richtigen Wert entfernt sein dürfte. STALDER (1964) bestimmte anhand von eingehenden Untersuchungen an Gas- und Flüssigkeitseinschlüssen in Quarzen von der Grimsel Bildungstemperaturen für diese Kluftmineralien bis zu 206°C. Die für die niedrigen Temperaturen (unterhalb 400°C) angegebenen FeS-Gehalte in Zinkblende sind übrigens nicht direkt bestimmt worden, es handelt sich dabei lediglich um Extrapolationen. Bei den meisten der hier untersuchten Zinkblenden sind die FeS-Gehalte so niedrig, dass überhaupt keine Temperaturangaben gemacht werden können, ausser dass sie weit unter 200°C liegen müssen.

4. Farbvarietäten der Zinkblende

Zinkblende kann in einer ganzen Anzahl verschiedener Farbvarietäten auftreten, wobei das Farbenspektrum von fast farblos über hellgelb – grün – braun bis zu völligem Schwarz gehen kann. Im allgemeinen wird der schwarze Farbton durch höhere FeS-Konzentrationen bewirkt (vgl. in Tab. 4: Lukmanier, Fieschergletscher). Wie in einer früheren Arbeit (GRAESER 1969) dargestellt wurde, kann diese Dunkel-Färbung auch durch andere Elemente bewirkt werden. Innerhalb der Mineralfundstelle Lengenbach/Binnatal finden sich Zinkblenden, die – bei vergleichbaren FeS-Gehalten – Färbungen zwischen hellgelb und braunschwarz besitzen. Es konnte gezeigt werden, dass in diesem Fall die Änderungen in der Farbe auf minimale Unterschiede im Mn-Gehalt zurückzuführen sind (vgl. Tab. 5: Nr. 7–11).

Eine merkwürdige Farbkombination bei Zinkblende wurde von STALDER (1964) beschrieben: beim Bau des Stollens für das KW Oberaar kamen zweifarbige Zinkblende-Kristalle zum Vorschein, die im Kern braun sind und eine grüne Aussenschicht besitzen. Die Untersuchung der von Dr. Stalder sauber separierten Varietäten bewies nun eindeutig, dass hierbei das Cd die Grünfärbung der Zinkblende verursacht (Tab. 5: Nr. 14 und 15). Der braune Kern des Kristalles wird gebildet durch eine gewöhnliche, schwach Fe-haltige Zinkblende. Bei dem grünen Aussenrand handelt es sich – genau wie STALDER schreibt – um eine Letztausscheidung, wobei die Spurenelemente schon grösstenteils aus der Lösung entfernt waren und sich nur noch das Cd weiter angereichert hatte. Bezeichnend für diese Letztausscheidung bei sehr niedriger

Temperatur ist auch der sehr geringe Fe-Gehalt, der vergleichbar ist mit den Fe-Gehalten, wie sie für Jura-Zinkblenden bestimmt wurden. Abgesehen von dem hohen Cd-Gehalt (höchster der hier beschriebenen Zinkblenden) stellt dieses Mineral die reinste Zinkblende dar: Cu-In-Ga-Mn waren überhaupt nicht mehr nachweisbar.

5. Regionale Verteilung der Spurenelemente

Cu. Kupfer war – mit einer Ausnahme – in sämtlichen untersuchten Zinkblenden nachweisbar. Die Gehalte variieren generell zwischen etwa 1 bis 1000 ppm, der eine sehr hohe Wert von 4800 ppm (Tab. 5, Nr. 13) beruht sicher auf einer Verunreinigung, erweckte ja schon makroskopisch der Zinkblende-Kristall einen inhomogenen, wolkig gefärbten Eindruck. Irgendwelche Regelmässigkeiten scheinen sich hier nicht abzuzeichnen (es sei zwar hier noch auf den engen Zusammenhang zwischen Cu-Gehalt und Schwefel-Isotopen-Zusammensetzung der Binnataler Zinkblenden hingewiesen; s. GRAESER 1969).

Cd. Cadmium liegt meist in beträchtlichen Konzentrationen vor, die grösstenteils zwischen 4000 und 6000 ppm liegen. Es scheint sich eine Tendenz für höhere Cd-Gehalte in Kristallin-Gesteinen abzuzeichnen. Wie die Nr. 15 zeigt, erfährt Cadmium in den niedrig temperierten Letztausscheidungen eine merkliche Anreicherung.

In. Indium konnte fast bei allen Proben nachgewiesen werden, doch stets nur in geringen Mengen (zwischen 10 und 30 ppm). Der ungewöhnlich hohe Gehalt von 300 ppm der Zinkblende vom Fieschergletscher könnte in Zusammenhang stehen mit den seltenen Mineralien Bavenit und Milarit, die von derselben Fundstelle stammen.

Ga. Im Gegensatz zu den oben besprochenen Spurenelementen zeigt das Element Gallium sehr systematische Variationen in seinem Auftreten. Mit einer Ausnahme (der Zinkblende aus der Blei-Zink-Lagerstätte Goppenstein) sind sämtliche Zinkblenden aus kristallinen Gesteinen frei von Gallium, während umgekehrt die Proben aus dem Kalkgebiet des Jura stets Ga in mühelos nachweisbaren Quantitäten enthalten. Bei der Untersuchung von Zinkblenden aus dem Dolomit-Gebiet des Binnatales (GRAESER 1969) zeigte sich, dass Gallium mit Ausnahme derjenigen Zinkblenden, die mit freiem Arsen-Sulfid (Realgar, Auripigment) zusammen vorkommen, in sämtlichen Proben auftritt. Das Gallium scheint somit in seinem Auftreten speziell von Milieu-Faktoren beeinflusst zu werden. Auch FRUTH und MAUCHER (1966) stellten bei einer geochemischen Untersuchung von Zinkblenden fest, dass Gallium sehr empfindlich auf unterschiedliche pH-Bedingungen sowie auf Temperatur- und Druckunterschiede reagiert.

Mn. Das Element Mangan tritt in recht unterschiedlichen Konzentrationen auf. Es scheint eine gewisse Anreicherung in Sediment-Gesteinen und Paragneisen vorzuliegen. Dementsprechend sind die Zinkblenden aus dem Grimsel-Granodiorit praktisch frei von Mangan.

Fe. Die wichtige Rolle des Eisens in Zusammenhang mit der Bildungstemperatur wurde oben schon erwähnt. Daraus erklärt sich auch mühelos die Tatsache, dass die niedrigsten Eisengehalte an den Proben aus dem Jura nachgewiesen wurden. In diesen Mineralien liegen die FeS-Konzentrationen schon weit unterhalb der für das FeS-ZnS-Thermometer verwendbaren Werte. Ganz allgemein betrachtet erfolgt dann gegen Süden eine merkliche Zunahme an Eisen, was somit für eine Erhöhung der Bildungstemperaturen spricht. BAMBAUER et al. (1962) hatte in einer umfassenden Arbeit über die Wasserstoff-Gehalte in Kluftquarzen sehr eindrücklich zeigen können, dass auch die Bildungstemperaturen der Kluftmineralien in gewisse Zonen gegliedert werden können, analog den verschiedenen Mineralzonen der alpinen Metamorphose, wie sie von NIGGLI (1960), WENK (1962) u. a. nachgewiesen worden sind. Somit scheinen uns auch die für die Zinkblenden vom Lukmanier und vom Fieschergletscher berechneten Bildungstemperaturen von etwa 210°C, resp. 250°C einigermassen im Rahmen des Möglichen zu liegen. Bei der Zinkblende von Goppenstein handelt es sich um ein Erz-Mineral, das präalpin entstanden ist, und das in Zusammenhang mit der alpinen Metamorphose unkristallisiert sein dürfte. Sofern bei der Umkristallisation kein Eisen verloren gegangen ist (was jedoch durchaus möglich wäre), würde sich für die Lagerstätte Goppenstein eine Bildungstemperatur von 280°–300°C ergeben.

ZUSAMMENFASSUNG, DISKUSSION

Die quantitative Bestimmung von Fremdelementen in Bleiglanz und Zinkblende aus alpinen Zerrklüften sowie an Zinkblende aus dem Gebiete des Schweizer Jura lieferte eine ganze Anzahl von z. T. recht unerwarteten Ergebnissen, die unten nochmals kurz zusammengefasst werden:

1. Bleiglanz-Kristalle aus alpinen Zerrklüften weisen vielfach ausserordentlich hohe Gehalte an Fremdelementen auf (bis mehrere Prozent). Diese hohen Gehalte erklären sich nicht etwa durch Einschluss-Mineralien oder Entmischungskörper, sondern sind homogen in den Mineralien verteilt. Den Beweis für diese Tatsache lieferten Mikrosonden-Bestimmungen sowie erzmikroskopische und röntgenographische Untersuchungen. Röntgenographisch konnte die von LEUTWEIN und HERRMANN (1954) gefundene Änderung der Dimensionen im Bleiglanz-Gitter bei Einbau des Ag-Bi-Minerales Schapbachit sehr deutlich nachgewiesen werden.

2. Das Element Cu reagiert sehr empfindlich auf den übrigen Anteil an Fremdelementen in Bleiglanz und zeigt dabei eine ausgesprochen inverse Abhängigkeit: je grösser die Gesamtkonzentration der übrigen Elemente, desto kleiner wird der Cu-Gehalt und ist nicht mehr nachweisbar, sobald die übrigen Spurenelemente den Gehalt von 2,5–3% übersteigen. Ein völlig analoges Verhalten des Cu gegenüber Ag wurde schon früher (GRAESER 1969) an Bleiglanz aus einem engbegrenzten Gebiet (Binnatal) festgestellt.

3. Die Vickers-Härte bei Bleiglanz unterliegt sehr grossen Schwankungen (von 40–100 kg/mm²). Es konnte gezeigt werden, dass im Falle der Kluftbleiglanze die Änderung der Härte mit Unterschieden im Spurengehalt zusammenhängt: ist bei Berechnung des Schapbachit-Gehaltes ein Überschuss von Silber vorhanden, so resultiert eine grössere Härte, bei Überschuss an Bi wird die Härte erniedrigt.

4. Die Isotopen-Zusammensetzung des Bleiglanz-Bleies variiert über einen sehr weiten Bereich. Aus dieser Variation können Rückschlüsse auf U- und Th-Gehalte des Nebengesteins sowie auf die Länge des Transportweges gezogen werden. Veränderungen der Isotopen-Zusammensetzungen und Zusammenhänge mit Spurengehalten machen eventuell eine Zurückführung sämtlicher untersuchter Bleiglanze auf einen oder zwei ursprüngliche Bleiglanz-Typen möglich.

5. Bei Zinkblende sind die Unterschiede im Spurengehalt viel geringer als bei Bleiglanz. Systematische Änderungen zeigt speziell das Element Ga, das sehr empfindlich auf Milieu-Verhältnisse anzusprechen scheint. Sein Vorkommen beschränkt sich weitgehend auf Zinkblenden aus Gesteinen sedimentärer Entstehung, wo es jedoch auch abwesend sein kann, wenn freies As-Sulfid mit zur Paragenese gehört. Mn und Cd sind vielfach für Farbvarietäten bei Zinkblende verantwortlich. Schon schwach erhöhte Mn-Gehalte bewirken eine Dunkelfärbung des Minerals, bei Anreicherung von Cd in den Letztausscheidungen von Hydrothermallösungen resultiert eine hellgrüne Zinkblende.

6. Auf Grund der Existenz einer kubischen Modifikation von Schapbachit in Bleiglanz kann nach CRAIG (1967) geschlossen werden, dass das Mineral nicht bei Temperaturen von weniger als 195°C gebildet wurde. Das stimmt recht gut überein mit den Maximaltemperaturen (210–250°C) wie sie aus dem FeS-Gehalt von Kluft-Zinkblenden berechnet wurden. Diese Temperaturangaben werden auch weitgehend bestätigt durch STALDERS (1964) Untersuchungen an Einschlüssen in Quarzkristallen aus dem Grimselgebiet: STALDER fand auf Grund dieser Bestimmungen Temperaturen zwischen 150–205°C. Anhand der leider nicht sehr zahlreichen Zinkblende-Vorkommen weiter im Süden kann angenommen werden, dass die Zinkblenden gegen Süden zu bei etwas höheren Temperaturen gebildet worden sind, wie dies von BAMBAUER (1962) an Quarz-Kristallen nachgewiesen worden war.

Mein Dank richtet sich in erster Linie an meinen Freund und Kollegen vom Naturhistorischen Museum in Bern, Herrn Dr. H. A. Stalder, der den grössten Teil des Untersuchungsmaterials zur Verfügung gestellt und die meisten Proben-Beschreibungen verfasst hat. Ferner möchte ich noch folgenden Persönlichkeiten danken, die durch ihre Unterstützung wesentlich zu der Entstehung dieser Arbeit beigetragen haben:

Frl. Prof. Dr. E. Jäger (Benützung des Massenspektrometers), Herrn Prof. Dr. Th. Hügi (Gebrauch des Spektrographen), Herrn Prof. Dr. E. Niggli (Benützung von Leitz-Mikroskop-Photometer und Härte-Mikroskop) am Mineralogisch-petrographischen Institut in Bern sowie Herrn Prof. Dr. H. Schwander (für die Mikrosonden-Bestimmungen) und Herrn Prof. Dr. E. Wenk (Benützung eines Labors für die Isotopen-Chemie) vom Mineralogisch-petrographischen Institut in Basel. Die gesamte Untersuchung wurde durch den Schweizerischen Nationalfonds unterstützt.

ANHANG

Kurze Beschreibung der Mineralproben

Die fortlaufende Numerierung entspricht der Reihenfolge in den Tab. 1, 4 und 5.
Verwendete Abkürzungen:

- F = Fundstelle
- N = Nebengestein
- M = Mineral-Beschreibung, Begleitminerale, etc.
- FG = Fundortgruppe nach PARKER (1954), sowie Neuauflage 1971 (im Druck)
- L = Literaturangaben

I. Bleiglanz-Vorkommen

1. *S Albrunpass/Italien (SG 555, SG 553)*

- F Koord. 667.000/135.675. Alte Bleimine auf der Grenze Binnatal-Devero (It.)
- N Trias-Dolomit der Mte Leone-Decke
- M würfliche Kristalle bis zu mehreren cm, in Drusen des Dolomites, meist begleitet von Baryt, Dolomit, Quarz (FG = 11 b)
- L GRAESER (1965, 1968, 1969)

2. *Platta, Medel (A 4751)*

- F Koord. 708.150/168.400. Zerrklüft, die beim Bau der Strasse Platta-Druel gefunden wurde
- N Serizit-Schiefer mit idiomorphen Arsenkies-Kristallen
- M kubooktaedrische, angewitterte Kristalle in Zerrklüft, assoziiert mit Cerussit, Goethit, Quarz, verwitterten Eisenkarbonaten (FG etwa 6 d)

3. *Tiefengletscher/UR (A 574)*

- F Koord. 676.300/163.500. Grosse Rauchquarz-Kluft am Tiefengletscher
- N zentraler Aaregranit
- M Kristalle bis zu 1,1 kg, ausschliesslich als Würfel, bedeckt mit Cerussit, Wulfenit, Anglesit, Hydrocerussit. Begleitminerale: Rauchquarz, Chlorit, rosa Fluorit (FG 4a)

4. Schneehühnerstock (A 4140)

- F Schneehühnerstock am Oberalppass, Uri
- N Porphyrtiger südlicher Aaregranit
- M schlecht ausgebildete würfelige Kristalle mit zahlreichen Sekundärmineralien wie Cerussit, Anglesit, Wulfenit, Malachit. FG vermutlich 3c

5. Geisspfad, Binnatal (SG 95)

- F Koord. 661.620/133.340 N Geisspfadsee, Binnatal
- N veränderter Serpentin (Kontakt-Zone Gneis-Serpentin)
- M schlecht ausgebildete würfelige Kristalle, begleitet von Hornblende, Granat, Vesuvian. FG 11e. Der Bleiglanz gehört jedoch sicher nicht in diese FG, sondern stammt aus den Gneisen
- L GRAESER (1968, 1969)

6. Münstigergletscher (A 2971)

- F Koord. ca. 660.3/151.78
- N südliche Gneise des Aaremassivs
- M einzelner ca. 30 g schwerer, würfelig Kristall mit Cerussit und Wulfenit, begleitet von Hämatit, Quarz, Chabasit (FG 5c)

7. Grosstal, Urseren

- F Grosstal bei Zumdorf, NE Realp/UR
- N Kontakt-Zone zwischen zentralem Aaregranit und südlichen Gneisen
- M mehr oder weniger derbe Bleiglanz-Knollen, begleitet von Quarz, Chlorit, Magnetkies, Pyrit, Kupferkies
- L LUSSMANN (1968)

8. Simplontunnel

- F Simplontunnel 7292–7334 m ab Nord-Portal
- N Mte Leone-Gneis
- M gut ausgebildete Kristalle, vorwiegend würfelig, bis 1,5 cm gross; begleitet von Quarz, Adular, Pyrit (FG 11f)
- L RAO (1957)

9. Gerstenhorn

- F südliches Gerstenhorn NE Grimselpass
- N Grimsel-Granodiorit
- M würfelige Kristalle, bis zu 6 cm gross, öfters sattelförmig gekrümmte Aggregate zusammen mit Cerussit, Anglesit, Rauchquarz, Ankerit (FG 4a)
- L WEIBEL und KÖPPEL (1963), STALDER (1964)

10. Rhonegletscher (A 3322)

- F Umgebung des Rhonegletschers
- N südlicher Aaregranit
- M kleine würfelige Kristalle mit deutlichen Oktaederflächen, begleitet von Cerussit, Wulfenit, Quarz. FG vermutlich etwa 4a

11. Sta. Maria (A 4581)

- F Freispiegelstollen Sta. Maria-Val Cristallina bei Meter 3138 ab Sta Maria
- N Cristallina-Granodiorit
- M würfelig Bleiglanz mit oktaedrischer Spaltbarkeit, begleitet von Cannizzarit-B, einem unbekannten Wismut-Sulfosalz, Quarz, Anatas, Calcit, Muskowit, Pyrit, Chlorit (FG 7e)
- L NOWACKI und STALDER (1969)

12. Baltschiedertal (Nr. 6510)

- F Steinbruchgraben im Baltschiedertal
- N dichter Trias-Dolomit
- M kleine würfelige Kristalle mit Cerussit und Wulfenit, assoziiert mit Quarz, Dolomit, Coelestin, Baryt, Phlogopit, Calcit, Adular, Anatas, Brookit, etc. FG 7c
- L GRAESER und HAGER (1961)

13. Andermatt (Nr. 4606)

- F Chilchenberg bei Andermatt
- N südl. Gneise des Aaremassivs
- M Bleiglanz dicht eingesprengt in Quarz, wenig Sekundär-Mineralien, keine weiteren Mineralien

14. KW Oberaar

- F Druckschacht KW Oberaar bei Meter 1340
- N Grimsel-Granodiorit
- M würfelige, frische Kristalle ohne Sekundär-Mineralien, umwachsen von Ankerit, Begleitmineralien: Quarz, Ankerit, Siderit, Calcit, Muskowit, Zinkblende (siehe Zinkblende Nr. 16), Rutil, Brookit, Anatas. FG = 4c

15. Gorpi (Nr. 545)

- F Gorpi bei Fiesch
- N südliche Schieferzone des Aarmassivs
- M kubooktaedrische Kristalle mit etwas Cerussit, begleitet von Adular, Quarz, Hämatit, Calcit, Albit, Muskowit (FG 5c)

16. Nägelisgrätli

- F Nägelisgrätli, NE Grimselpass
- N Grimsel-Granodiorit
- M sattelförmig verbogene Kristalle, schlecht ausgebildet, ähnlich Nr. 9. FG 4a

II. Zinkblende-Vorkommen*1. Reuchenette/BE (A 2145)*

- F Reuchenette, Grube der Zementfabrik
- N dichter Kalk der Effinger Schichten, Unterer Malm
- M hell- bis dunkelbraune, schlecht auskristallisierte Zinkblende, zusammen mit Calcit um einen Perisphinctes sp. angeordnet. FG 16c
- L HOLENWEG (1968, 1969)

2. Pratteln/BL (A 4868)

- F Steinbruch am Adlerberg bei Pratteln
- N grobkörniger Oolith des Unteren Hauptrogensteins, Bajocien (Mittlerer Dogger)
- M braun-grüngelbe Zinkblende-Aggregate auf Calcitrasen. FG 16c
- L HOLENWEG (1968)

3. Niederschöntal/BL (A 4895)

- F Niederschöntal, Baselland
- N blaugrauer Gryphitenkalk, Unterer Lias
- M braun-gelbe Zinkblende, zusammen mit Calcit, Dolomit, Pyrit, Coelestin
- L HOLENWEG (1967)

4. Schinznach/AG (A 4694)

- F Steinbruch oberhalb Rebgebiet Schinznach
- N feinoolithischer Kalk des Oberen Hauptrogensteins, Mittlerer Dogger
- M honigbraune Zinkblende-Aggregate, zusammen mit Calcit und Dolomit-Ankerit. FG 16c
- L HOLENWEG (1969)

5. Arisdorf

- F Bärstel, S Arisdorf, Autobahneinschnitt der N 2
- N braune Kalke (Movelier-Schichten) Bathonien, Mittlerer Dogger
- M braungelbe derbe Zinkblende mit Calcit, häufig zusammen mit Korallen. FG 16c
- L HOLENWEG (1969)

6. Lampenberg (A 4695)

- F Station Lampenberg BL, Hof Bubenried
- N Korallenkalk der Movelier-Schichten, Oberer Hauptrogenstein, Dogger
- M honigbraune Zinkblende mit Calcit, Dolomit-Ankerit. FG 16c
- L HOLENWEG (1967)

7.-9. Binnatal (Lengenbach) SG 895c, L 426, SG 895a)

- F Mineralfundstelle Lengenbach im Binnatal
- N zuckerkörniger Dolomit
- M ausgezeichnet kristallisierte, tetraedrische Zinkblenden. Farbe hellgelb (8.) bis braungelb (7.) zu dunkelbraun (9.). Zusammen mit den Arsen-reichen Mineralien des Lengenbachs. FG 11b
- L GRAESER (1965, 1969)

10.-11. Binnatal (SG 882, SG 955)

- F Dolomitaufschlüsse am Hohsandhorn (10.) und Kuhstafel (11.), beide im östlichen Teil des Binnatales
- N Dolomit
- M schlecht ausgebildete Zinkblende-Kristalle von braungelber (10.) und dunkelbrauner Farbe (11.). Begleitminerale hauptsächlich Pyrit, Bleiglanz, Dolomit, Calcit, vereinzelt Fahlerz. FG 11b
- L GRAESER (1965)

12. Baltschiedertal (Nr. 716)

- F Schiltfurgge im Baltschiedertal/VS
- N Kontakt Granit-Sediment (Dolomit)
- M kleine, im Gestein sitzende, honiggelbe Zinkblende-Körner, z. T. randlich schwarz gefleckt. Hier nicht als Zerrkluft-Mineral auftretend

13. Via Mala (A 1110)

- F auf einer Baustelle in der Via Mala gefunden
- N Kieselkalk der Via Mala aus dem Komplex der Bündnerschiefer
- M braun-gelbe, durchscheinende Kristalle mit Tetraederflächen, stellenweise schwarz-wolkig gefärbt. In einer Kluft zusammen mit Bergkristall, Ankerit, Brookit, Muskowit. FG 8a

14.–15. KW Oberaar 1018 (Coll. Stalder)

- F Druckschacht des KW Oberaar bei Meter 1018
- N Grimsel-Granodiorit
- M dunkelbraune Zinkblende-Kristalle (14.) mit hellgrünen Randpartien (15.). Sehr schön ausgebildet, mit positivem und negativem Tetraeder, Rhombendodekaeder, Tristetraeder. In Kluft zusammen mit Ankerit, Calcit, Muskowit. FG 4c
- L STALDER (1964)

16. KW Oberaar 1340 (Coll. Stalder)

- F Druckschacht des KW Oberaar bei 1340 m
- N Grimsel-Granodiorit
- M scheinbar holodrische Kristalle mit zwei gleich grossen Tetraedern, Deltoiddodekaeder, Tristetraeder. Dunkelbraun gefärbt, vereinzelt hellgrüne bis farblose Randpartien (nicht genügend für Analyse), entsprechend Nr. 15. In Kluft zusammen mit Quarz, Ankerit, Siderit, Rutil, Brookit, Anatas. FG 4c
- L STALDER (1964), HÜGI (1956)

17. Lukmanier (A 4747)

- F Lukmanierschlucht
- N Paraschiefer, Altkristallin des Tavetscher Zwischenmassivs
- M schwarze, z. T. stark korrodierte Kristalle von oktaedrischem Habitus, mit verschiedenen Verwitterungsprodukten. FG vermutlich 6d

18. Fieschergletscher

- F an der „Burg“, unterhalb des Fieschergletschers
- N südliche Gneise des Aarmassivs
- M kleiner schwarzer, korrodierter Zinkblendekristall (ca. 3 g), mit Sekundärmineralien. Unweit dieser Kluft liegen die Fundstellen von Milarit und Bavenit. FG vermutlich 5d

19. Goppenstein

- F Blei-Zink-Lagerstätte Goppenstein, Schönbühl 1870 m ü. M.
- N kristalline Schiefer des Aarmassivs
- M braun-schwarze, xenomorphe Zinkblende-Körner in Erzgang, hier nicht als Zerrkluft-Mineral vorliegend
- L HUTTENLOCHER (1931)

LITERATURVERZEICHNIS

SMPM = Schweiz. Mineralogische und Petrographische Mitteilungen

EPSL = Earth and Planetary Science Letters

- BAMBAUER, H. U., BRUNNER, G. O., LAVES, F. (1962): Wasserstoffgehalte in Quarzen aus Zerrklüften der Schweizer Alpen und die Deutung ihrer regionalen Abhängigkeit. SMPM 42/1, 221–236.
- BRUNNER, R. (1971): A Logic Controlled Mass Spectrometer. *J. Mass Spectrometry and Ion Physics* (im Druck).
- CAHEN, L., EBERHARDT, P., GEISS, J., HOUTERMANS, F. G., JEDWAB, J., SIGNER, P. (1958): On a correlation between the common lead model age and the trace element content of galenas. *Geochim. Cosmochim. Acta* 14, 134–149.
- CANNON, R. S., PIERCE, A. P., DELEVAUX, M. H. (1963): Lead isotope variation with growth zoning in a galena crystal. *Science* 142/3592, 574–576.
- CATANZARO, E. J. (1967): Absolute isotopic abundance ratios of three common lead reference samples. *EPSL* 3, 343–346.
- CRAIG, J. R. (1967): Phase relations and mineral assemblages in the Ag-Bi-Pb-S system. *Mineral. Deposita* 1, 278–306.
- CRAIG, J. R. and KULLERUD, G. (1968): Phase relations and mineral assemblages in the Cu-Pb-S system. *Amer. Mineralog.* 53, 145–161.
- DOE, B. R. (1962): Distribution and composition of sulfide minerals at Balmat, New York. *Geol. Soc. Amer. Bull.* 73, 833–854.
- FRUTH, I. und MAUCHER, A. (1966): Spurenelemente und Schwefel-Isotope in Zinkblendenden der Blei-Zink-Lagerstätte von Gorno. *Mineral. Deposita* 1, 238–250.
- GRAESER, S. und HAGER, O. (1961): Über einige neue Fundstellen seltener Mineralien. SMPM 41/2, 481–484.
- (1965): Die Mineralfundstellen im Dolomit des Binnatales. SMPM 45/2, 597–795.
- (1968): Lead isotopes and minor elements in galenas and sulphosalts from Binnatal. *EPSL* 4, 384–392.
- (1969): Isotopic composition of lead in some basic and ultrabasic rocks from the Alps. *EPSL* 6, 491–497.
- (1969): Minor elements in sphalerite and galena from Binnatal (Relations to coloration problems, isotopic compositions, etc.). *Contr. Mineral. Petrol.* 24, 156–163.
- HOLENWEIG, H. (1967): Mineralparagenesen im Schweizer Jura. *Natf. Ges. Baselland* 25, 135–159.
- (1968): Zinkblende im Schweizer Jura. *Uerner Mineralienfreund* 6/3, 25–28.
- (1969): Mineralparagenesen im Schweizer Jura. „Schweizer Strahler“ 4, 303–308.
- HOUTERMANS, F. G. (1960): Die Blei-Methoden der geologischen Altersbestimmung. *Geol. Rdsch.* 49/1, 168–196.
- HÜGI, TH. (1956): Vergleichende petrologische und geochemische Untersuchungen an Graniten des Aarmassivs. *Beitr. geol. Karte Schweiz, N. F.* 94, 86 pp.
- HUTTENLOCHER, H. (1931): Die Blei-Zinklagerstätten von Goppenstein (Wallis). *Beitr. Geol. Schweiz, geotechn. Ser.* XVI, 47 pp.
- KULLERUD, G. (1953): The FeS-ZnS-system. A geological thermometer. *Norsk geol. tidsskr.* 32, 61–147.
- LEUTWEIN, F. und HERRMANN, A. G. (1954): Kristallchemische und geochemische Untersuchungen über Vorkommen und Verbreitung des Wismuts im Bleiglanz der kiesigblendigen Formation des Freiburger Gangreviers. *Geologie* 3/8, 1039–1056.
- LUSSMANN, F. (1968): Anglesitfunde im Urserntal. *Uerner Mineralienfreund* 6/2, 19–21.

- MARSHALL, R. R. and JOENSUU, O. (1961): Crystal habit and trace element content in some galenas. *Econ. Geol.* 56, 558–571.
- NIGGLI, E. (1960): Mineral-Zonen der alpinen Metamorphose in den Schweizer Alpen. *Int. Geol. Congr. XXI. Sess. Norden*, 132–138.
- NOWACKI, W. und STALDER, H. A. (1969): Zwei Wismutsulfosalze von Sta. Maria, Val Medel, Kt. Graubünden, Schweiz. *SMPM* 49/1, 97–102.
- PARKER, R. L. (1954): Die Mineralfunde der Schweizer Alpen. Wepf & Co., Basel.
- RAMDOHR, P. (1938): Über Schapbachit, Matildit und den Silber- und Wismutgehalt mancher Bleiglanze. *Abh. preuss. Akad. Wiss. Math.-Nat. Kl. Nr. 6*.
- (1960): Die Erzminerale und ihre Verwachsungen. Akad. Verlag Berlin, 3. Aufl.
- (1969): The ore minerals and their intergrowths. Pergamon Press, Oxford.
- RAO, A. B. (1957): Fissure minerals of the Simplon Tunnel, northern part. Unveröffentlichte Diss. Universität Bern.
- SALANCI, B. und MOH, G. H. (1969): Die experimentelle Untersuchung des pseudobinären Schnittes $\text{PbS-Bi}_2\text{S}_3$ -Systems in Beziehung zu natürlichen Blei-Wismut-Sulfosalzen. *N. Jb. Mineral. Abh.* 112/1, 63–95.
- SKINNER, B., BARTON, P., KULLERUD, G. (1959): Effect of FeS on the unit cell edge of sphalerite. A revision. *Econ. Geol.* 54/6, 1040–1046.
- SPICHER, A. (1971): Tektonische Karte der Schweiz 1 : 500 000. Schweiz. geol. Komm.
- STALDER, H. A. (1964): Petrographische und mineralogische Untersuchungen im Grimselgebiet (Mittleres Aarmassiv). *SMPM* 44/1, 187–398.
- STANTON, R. L. (1970): Experimental modification of naturally deformed galena crystals and their grain boundaries. *Miner. Mag.* 37/291, 852–857.
- STRUNZ, H. (1966): Mineralogische Tabellen. Akad. Verlagsges. Leipzig, 4. Aufl.
- WEIBEL, M. und KÖPPEL, V. (1963): Bleiglanz von der Grimsel und Zinkblende von Sedrun. *SMPM* 43/1, 339–344.
- WENK, E. (1962): Plagioklas als Indexmineral in den Zentralalpen. Die Paragenese Calcit-Plagioklas. *SMPM* 42/1, 139–152.

Manuskript eingegangen am 30. Juni 1971.