

**Zeitschrift:** Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen = Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie  
**Band:** 64 (1984)  
**Heft:** 1-2  
  
**Artikel:** Untersuchung einiger Spurenelemente in alpinen Kluftpyriten mit der Ionenmikrosonde  
**Autor:** Dillen, H. / Gijbels, R. / Stalder, H.A.  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-49533>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

**Download PDF:** 22.01.2026

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

## **Untersuchung einiger Spurenelemente in alpinen Kluftpyriten mit der Ionenmikrosonde**

von *H. Dillen*<sup>1</sup>, *R. Gijbels*<sup>1</sup>, *H.A. Stalder*<sup>2</sup> und *A. Edenharter*<sup>3</sup>

### **Abstract**

19 Pyrite samples from Swiss alpine fissures were examined with secondary ion mass spectrometry (SIMS). The concentrations of Co, Ni, Pb, Cu, As, Tl, V, Cr and Mn were determined.

On the one side semi-quantitative spot analyses were performed on areas of 250 µm diameter, on the other side qualitative distribution patterns were photographically recorded with a lateral resolution of 1–2 µm.

In the discussion of the analytical results a distinction was made between the regional distribution of the trace elements and the distribution pattern within a single crystal.

### *Regional distribution of trace elements*

A trend was established in which the cobalt-concentration increases with increasing formation temperature of pyrites. Apparently, the thallium-concentration in the pyrites depends on the nature of the country rock.

### *Distribution of trace elements within one single crystal*

The distribution pattern of cobalt and nickel represents primary growth structures; this can also be the case for thallium. This element more often shows a secondary distribution pattern which agrees with the oxidation of the pyrite crystal.

Cobalt and nickel mostly show an antipathetic relation, in which the pyrite-nucleus is cobalt-rich, and the edges nickel-rich.

In a pyrite crystal from the dolomite of the Binna valley a cobalt- and arsenic-rich outer rim was related to the activity of younger hydrothermal phases.

A paragraph was dedicated to the formation circumstances of pyrite crystals in alpine fissures (in relation to the trace element analyses).

**Keywords:** pyrite, ion probe data of pyrite, trace elements in pyrite, alpine fissure mineral

### **Zusammenfassung**

19 Pyritproben aus Mineralzerrklüften der Schweizer Alpen sind mit Hilfe der Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) untersucht worden. Bestimmt wurden die Gehalte der folgenden Elemente: Co, Ni, Pb, Cu, As, Tl, V, Cr, Mn. Einerseits wurden semiquantitative Punktanalysen über

<sup>1</sup> Département de Chimie, Université d'Anvers, Universiteitsplein 1, B-2610 Wilrijk, Belgique

<sup>2</sup> Naturhistorisches Museum, Bernastrasse 15, CH-3005 Bern

<sup>3</sup> Donnerbühlweg 37, CH-3012 Bern

eine Fläche von 250 µm Durchmesser gemacht, andererseits qualitative Verteilungsbilder über eine entsprechende Fläche mit einer lateralen Auflösung von 1–2 µm aufgenommen. Bei der Diskussion der Analysenergebnisse wird zwischen der regionalen Verteilung der Spurenelemente und jener innerhalb eines einzelnen Kristalls unterschieden.

#### *Regionale Verteilung der Spurenelemente*

Es ist eine Tendenz festzustellen, wonach mit den Pyritbildungstemperaturen auch der Co-Gehalt steigt. Der Tl-Gehalt in den Pyriten ist offensichtlich abhängig von der Art des Nebengesteins.

#### *Verteilung der Spurenelemente innerhalb eines einzelnen Pyritkristalls*

Die Verteilungsmuster der Elemente Co und Ni bilden primäre Wachstumsstrukturen ab, dies kann auch bei Tl der Fall sein. Tl zeigt aber häufiger ein sekundäres Verteilungsmuster, das der Oxidation des Pyritkristalls entspricht. Co und Ni zeigen meist ein antipathetisches Verhalten, wobei der Pyrit-Kern Co-reich, der Rand Ni-reich ist. Bei einem Pyritkristall aus dem Dolomit des Binn-tals wird eine Co- und As-reiche Randzone mit der Wirksamkeit von jüngern hydrothermalen Phasen in Zusammenhang gebracht.

Ein Kapitel ist den Bildungsbedingungen der Pyritkristalle in den alpinen Zerrklüften (im Lichte der Spurenanalysen) gewidmet.

## **1. Einleitung**

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, mit den analytischen Möglichkeiten der Ionenmikrosonde einen Beitrag zum bessern Verständnis der Gehalte und der Verteilung von Spurenelementen sowie der Bildungsbedingungen von alpinen Kluftmineralien zu leisten. Als günstigstes Untersuchungsobjekt bot sich die Mineralart Pyrit an. Pyrit ist relativ hart, lässt sich gut polieren, ist elektrisch leitfähig und muss für die Analyse nicht mit einem leitfähigen Element bedampft werden. Zudem ist in bezug auf die Spurenelemente von Pyrit schon ein relativ grosses Datenmaterial erarbeitet worden (z. B. CAMBEL und JARKOVSKÝ, 1967).

Die Untersuchungen sind mit der Ionenmikrosonde IMS-300 von Cameca

*Tabelle 1* Analysenbedingungen

|                               |   |
|-------------------------------|---|
| Apparatur                     | Cameca IMS-300  |
| Dichte des Primärstromes      | 12,5 µA/mm <sup>2</sup>   |
| Primärionen                   | Ar <sup>+</sup> , 6 keV   |
| Extraktions-Potential         | 4,35 kV für V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu<br>4,43 kV für As, Tl, Pb, Bi |
| Extraktions-Fenster           | 200 µm Durchmesser  |
| Eintritts-Fenster des         |   |
| Spektrometers                 | 4 mm  |
| Gemessenes energetisches Band | 20 eV   |
| Vakuum                        | 10 <sup>-7</sup> Torr   |
| Massenbereich                 | bis 300 A.M.U.  |

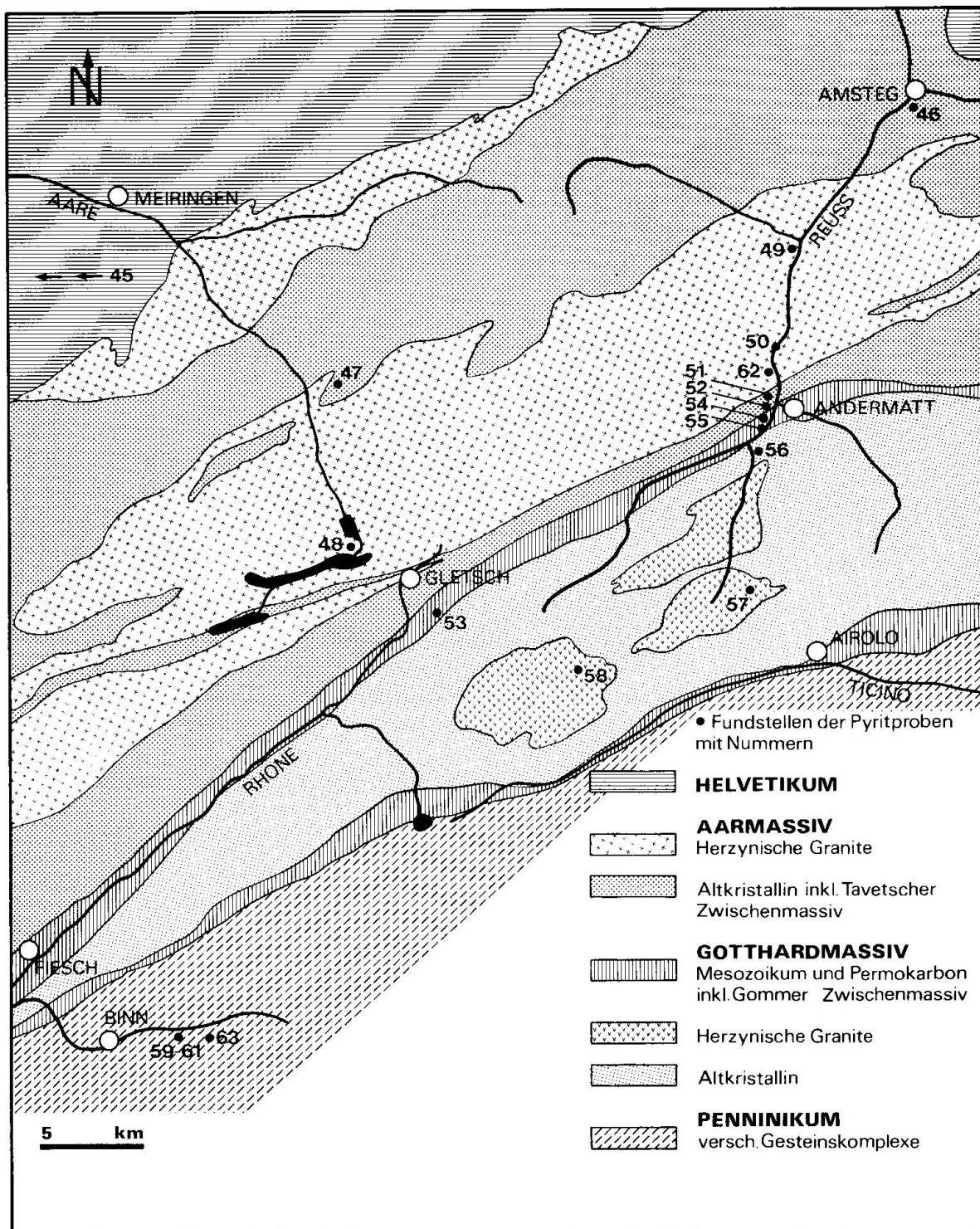


Fig. 1 Herkunft der Pyritproben. Beschreibung der einzelnen Pyritfundstellen siehe Tab. 2.

an der Universität von Antwerpen (Dept. Chemie) durchgeführt worden. Die Analysetechnik ist 1981 von DILLEN und GIJBELS beschrieben worden. Deshalb soll eine tabellarische Zusammenstellung der Analysenbedingungen genügen (Tabelle 1).



Die Analysenergebnisse sind als semi-quantitativ zu bezeichnen. Jede Probe wurde zum voraus auf die Homogenität der Schwefel- und Eisenverteilung hin untersucht, um grössere Einschlüsse von fremden Phasen erkennen und ausschliessen zu können.

Die Ergebnisse betreffen einerseits Punktanalysen über eine Fläche von 250  $\mu\text{m}$  Durchmesser, andererseits sind es qualitative Verteilungsbilder über eine entsprechende Fläche mit einer lateralen Auflösung von 1 bis 2  $\mu\text{m}$ . Von den Punktanalysen werden die minimalen, mittleren (nicht Mittelwerte!) und maximalen Werte angegeben (Tab. 3 a–c).

## **2. Herkunft und Beschreibung der Pyritproben (Fig. 1)**

Alle untersuchten Pyritproben sind alpin, d.h. am Ende der alpinen Orogenese in Zerrklüften, auf klaffenden Kluftspalten oder in drusigen Hohlräumen als hydrothermale Bildungen entstanden. Die Kristallisation der Erstausscheidungen in den Klüften liegt etwa 10 bis 18 Millionen Jahre zurück; es existieren systematische regionale Unterschiede (vergleiche Zusammenstellung in POTY et al., 1974). Zwischen den Erst- und Letztausscheidungen in einer alpinen Kluft können Zeiträume in der Grössenordnung von Millionen Jahren liegen. Die Erstausscheidungen werden allgemein mit den pT-Bedingungen während der Klimax der alpinen Metamorphose in Zusammenhang gebracht. Die Kluftpyrite stehen den Erstausscheidungen (im allgemeinen) näher als den Letztausscheidungen. Die Bildungstemperaturen können vor allem aufgrund von Untersuchungen an fluiden Quarzeinschlüssen abgeschätzt werden (POTY et al., 1974, FREY et al., 1980); die entsprechenden Temperaturen sind in Tabelle 4 eingetragen. Zum grösseren Teil handelt es sich bei den Pyritkristallen um Kluftbildungen ohne ersichtlichen Zusammenhang mit dem unmittelbaren Nebengestein, z.T. sind es aber Rekristallisationen von älteren Pyritbildungen: z.B. Rekristallisationen von synsedimentärem Pyrit im Dolomit des Binntales oder Rekristallisationen älterer, nicht datierter, sulfidischer Vererzungen.

Die genaue Herkunft und Beschreibung der Pyrite ist in Tabelle 2 zusammengestellt.

## **3. Ergebnisse**

Die semiquantitativen Analysenergebnisse sind in den Tabellen 3 a–c und in den Figuren 2–4 zusammengestellt. Ergänzend dazu ergeben verschiedene Übersichtsbilder (Fig. 5, 7, 9) einen direkten Hinweis auf die Spurenelementverteilung in einzelnen Pyriten.

Das überraschendste Ergebnis besteht zweifellos in der Feststellung, dass die Spurenelementgehalte überaus stark variieren, und dies nicht nur von Fundort

Tabelle 2 Beschreibung und Herkunft der Pyritproben

| Nr.  | Referenz<br>NMBe  | Beschreibung der<br>Pyritkristalle  | Begleit-<br>mineralien                         | Nebengestein                               | Tektonische<br>Einheit                               | Alpine Meta-<br>morphose            | Fundort  |
|--|-------------------|---|--|--|--|-------------------------------------|--|
| 1  |                   |   |  | 5  | 6  | 7                                   | 8  |
| Schwach metamorphe Sedimente: Alpine Kluftpyrite   |                   |   |  |  |  |                                     |  |
| P 45   | A 3226            | T: (100), (210),<br>(111) u.a.m.<br>H: Würfel, st. Str.<br>3 mm           | Zbl, Qz, Cc,<br>Ank, Baryt                     | Toniger bis<br>sandiger dunk-<br>ler Kalk  | Flysch unsi-<br>cherer tek-<br>tonischer<br>Stellung | Anchizone                           | Krattighalde bei<br>Faulensee, BE<br>621.85/168.15 |
| Metamorphe Dolomite: Synsedimentäre Pyrite, alpin rekristallisiert   |                   |   |  |  |  |                                     |  |
| P 61   | P 5               | Kristalline<br>Aggregate  | Sulfosalze<br>(kein Real-<br>gar)              | Schiefriger<br>Dolomit, zuk-<br>kerkörnig  | Monte-Leone-<br>decke, Penni-<br>nikum               | Epizone<br>(unweit der<br>Mesozone) | Lengenbach,<br>Binntal, VS<br>660.15/135.15        |
| P 59   | B 432             | T: (100), (210),<br>(111)<br>H: Würfel, Str.<br>15 mm                     | Dol, Qz, Rut<br>u.a.m.<br>(Sulfosalze)         | Zuckerkörni-<br>ger Dolomit                | do.  | do.                                 | do.  |
| P 60   | P 4               | T: (100), (210)<br>H: Würfel, z.T. grob-<br>krist.-xenom. 1mm             | Sulfosalze,<br>Realgar<br>u.a.m.               | do.  | do.  | do.                                 | do.  |
| P 63   | (Coll.<br>Dillen) | T: (210), (100)<br>H: Pentagondod.,<br>Str. 10x6 mm                       | Qz, Dol, Geo-<br>kronit, Fahlg-<br>erz, u.a.m. | do.  | do.  | do.                                 | Weisse Fluh,<br>Binntal, VS<br>661.40/135.60       |
| Altkristallin des Aar- und Gotthardmassivs: Alpine Kluftpyrite (z.T. rekristallisierte ältere Vererzungen) |                   |   |  |  |  |                                     |  |
| P 46   | B 1925            | T: (100)<br>H: Würfel, sch.<br>Str. z.T.<br>stengelig ver-<br>zerrt, 2 mm | Qz, Ab, Ad,<br>Cc, Chl                         | Chlorit-Seri-<br>citgneis, fein-<br>körnig | Nördl. kristl.<br>Schiefer des<br>Aarmassivs         | Epizone                             | Sondierstollen<br>Bristenberg des<br>KW Amsteg, UR |
| P 47   | B 1926            | T: (100), (210)<br>H: Würfel, sch.<br>Str. 4 mm                           | Pyrrhotin,<br>Qz, Cc, Chl                      | Chlorit-Seri-<br>citgneis                  | do.  | do.                                 | KW-Stollen<br>Mittagfluh-Gut-<br>tannen/Trift, BE  |

Fortsetzung Seite 32 und 33

Fortsetzung von Seite 31

| Nr.<br>1  | Referenz<br>NMBe<br>2 | Beschreibung der<br>Pyritkristalle<br>3              | Begleit-<br>mineralien<br>4                                | Nebengestein<br>5  | Tektonische<br>Einheit<br>6                           | Alpine Meta-<br>morphose<br>7 | Fundort<br>8                                     |
|---|-----------------------|--|--|--|---|-------------------------------|--|
| P 51  | GNT 3326              | T:(100), (210)<br>H:Würfel, st. Str.<br>2 mm         | Qz, Ad, Chl,<br>Cc, Laumontit                              | Dichter grani-<br>tischer Gneis<br>Alte Vererzung<br>alpin rekri-<br>stallisiert | Südl. Gneise<br>des Aarmas-<br>sivs                   | do.                           | Gotthardstrassen-<br>tunnel,<br>3326 m ab NP, UR |
| P 52  | GNT 3718              | T:(100)<br>H:Würfel, sch.<br>Str. 1 mm               | Kupferkies,<br>Ad, Cc, Chl,<br>Tit                         | Chloritgneis,<br>pyrit- und<br>titanitreich                                      | do.   | do.                           | Gotthardstrassen-<br>tunnel<br>3718 m ab NP, UR  |
| P 56  | GNT 5900              | T:(100)<br>H:Würfel<br>2 mm                          | Qz, Rut, grü-<br>ner Hell-<br>glimmer, Ar-<br>senkies u.a. | Muskovitgneis<br>(Gurschen-<br>gneis)  | Nördl. krist.<br>Schiefer des<br>Gotthard-<br>massivs | do.                           | Gotthardstrassen-<br>tunnel,<br>5900 m ab NP, UR |
| Permokarbon des Gotthardmassivs: Alpine Klufthypyre                                 |                       |  |  |  |   |                               |  |
| P 53  | A 7869                | T:(100), (210)<br>H:Würfel, st.<br>Str. angew. 10 mm | Qz, Ab, Hell-<br>gl, Rut, Ap,<br>Mon                       | Glimmer-<br>schiefer   | Gotthard-<br>massiv                                   | Epizone                       | Hungerbärg, Ober-<br>wald, VS<br>571.65/154.65   |
| P 54  | GNT 5560              | T:(100), (111)<br>H:Würfel<br>4 mm                   | Qz, Cc, Chl<br>Ilmenit,<br>Rut (psm.n.ilm)                 | Chlorit-<br>Phengit-<br>schiefer   | do.   | do.                           | Gotthardstrassen-<br>tunnel,<br>5560 m ab NP, UR |
| P 55  | GNS 5654              | T:(100), (111),<br>(hkl)<br>H:Würfel<br>3 mm         | Qz, Hellgl,<br>Ank, Rut, Ap                                | Phyllit bis<br>Glimmer-<br>schiefer  | do.   | do.                           | Gotthardstrassen-<br>tunnel,<br>5654 m ab NP, UR |
| Herzynische Granite: Alpine Klufthypyre (z.T. rekristallisierte ältere Vererzungen) |                       |  |  |  |   |                               |  |
| P 48  | 8418                  | T:(100), (210)<br>H:Würfel, st.<br>Str. 15 mm        | Qz, Cc, Chl,<br>Fl   | Grimsel-<br>Granodiorit  | Aarmassiv   | Epizone                       | Juchlistock,<br>Grimsel, BE<br>668.3/158.5       |
| P 49  | A 6633                | T:(100), (210)<br>H:Würfel, st.<br>Str. 2 mm         | Blgl, Qz,<br>Chl u.a.m.                                    | Zentraler<br>Aaregranit.<br>Alte Verer-<br>zung, alpin<br>rekristalli-<br>siert  | do.   | do.                           | Steinbruch von<br>Wassen, UR<br>688.55/172.9     |

| Nr.<br>1 | Referenz<br>NMB<br>2 | Beschreibung der<br>Pyritkristalle<br>3                                   | Begleit-<br>mineralien<br>4                  | Nebengestein<br>5   | Tektonische<br>Einheit<br>6 | Alpine Meta-<br>morphose<br>7 | Fundort<br>8  |
|----------|----------------------|---|--|---|-----------------------------|-------------------------------|---|
| P 50     | GNT 184              | T:(100), z.T.<br>viele weitere<br>Flächen<br>H:Würfel, schw.<br>Str. 2 mm | Qz, Chl, Fl,<br>Blgl, Kupfer-<br>kies, Qz    | Zentraler<br>Aaregranit   | do.                         | do.                           | Gotthardstrassen-<br>tunnel,<br>184 m ab NP, UR       |
| P 62     | GNS 2139             | T:(100), z.T.<br>sehr formen-<br>reich, auch<br>derb, 3 mm                | Pyrrhotin,<br>Blgl, Kupfer-<br>kies, Qz, Chl | Zentraler<br>Aaregranit, al-<br>te Vererzung<br>alpin rekri-<br>stallisiert               | do.                         | do.                           | Gotthardstrassen-<br>tunnel,<br>2139 m ab NP, UR      |
| P 57     | GST 4200<br>B 938    | T:Formenreich<br>H:Oktaeder<br>50 mm                                      | Hämatit, Ad,<br>Chl, Ap, Tit                 | Fibbia-Granit-<br>gneis   | Gotthardmas-<br>siv         | Epizone nahe<br>der Mesozone  | Gotthardstrassen-<br>tunnel,<br>4200 m ab SP, TI      |
| P 58     | RF 4925<br>B 280     | T:(100), (210)<br>H:Würfel, tekt.<br>verformt<br>10-50 mm                 | Chl, Phen-<br>git, Magne-<br>tit             | Chloritschie-<br>fer (alpin) im<br>Rotondogranit<br>mit Porphyro-<br>blasten von<br>Pyrit | do.                         | do.                           | Furkabasistunnel<br>Roncofenster,<br>4925 m ab SP, TI |

Kolonne 2: Angegeben ist die Referenznummer der Mineralsammlung des Naturhistorischen Museums von Bern.

Kolonne 3: T = Tracht, H = Habitus; Str = Streifung auf Pyritwürfeläche parallel einer Kante, st = stark, angew = angewittert, schw = schwach. Aus drucktechnischen Gründen stehen die Formenindizes in runden statt in geschweiften Klammern.

Kolonne 4: Ab = Albit, Ad = Adular, Ank = Ankerit, Ap = Apatit, Blgl = Bleiglanz, Cc = Calcit, Chl = Chlorit, Dol = Dolomit, Fl = Fluorit, Helgl = Helglimmer, Mon = Monazit, Qz = Quarz, Rut = Rutil, Tit = Titanit, Zbl = Zinkblende.

Kolonne 5: In dieser Kolonne wird auch angegeben, wenn die alpinen Kluftpyrite im Zusammenhang mit einer älteren Vererzung stehen.

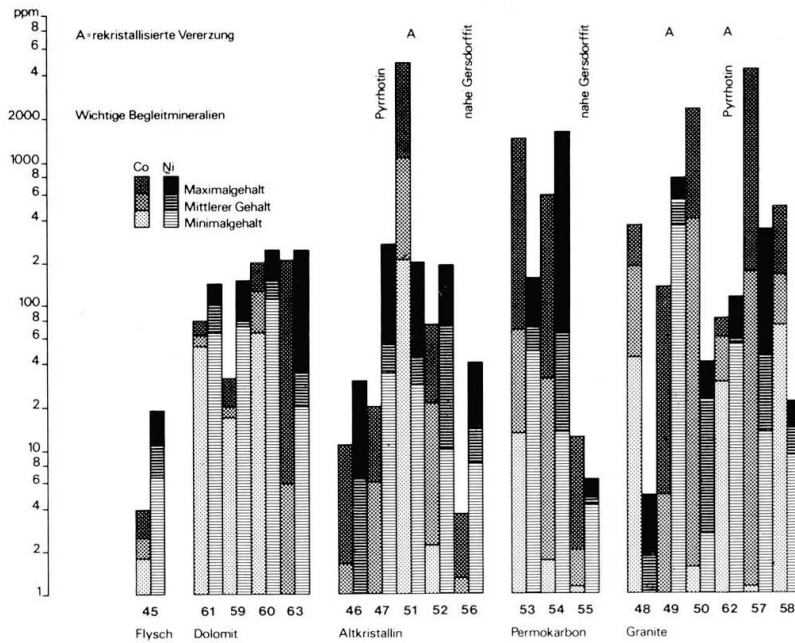


Fig. 2 Kobalt- und Nickel-Gehalte in Pyritkristallen aus alpinen Zerrklüften.

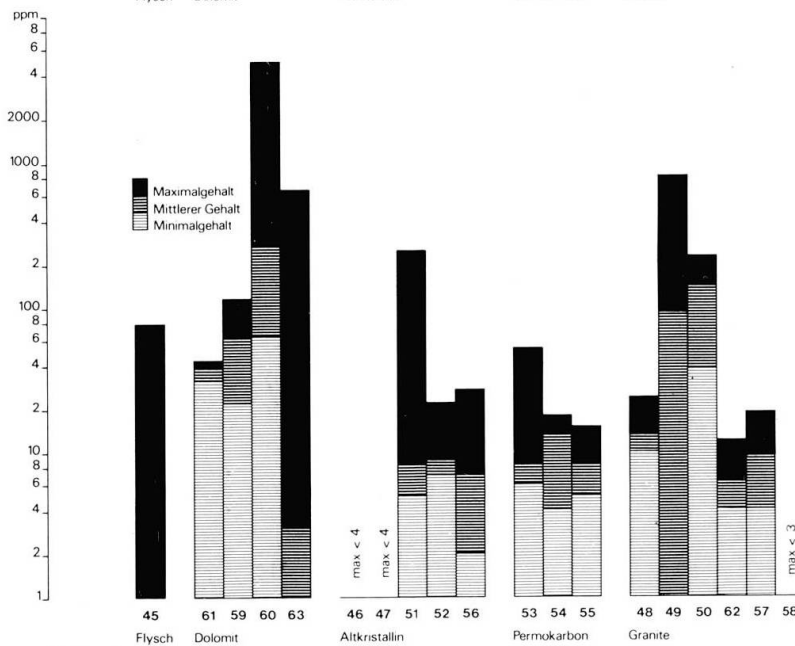


Fig. 3 Arsengehalte in Pyritkristallen aus alpinen Zerrklüften.

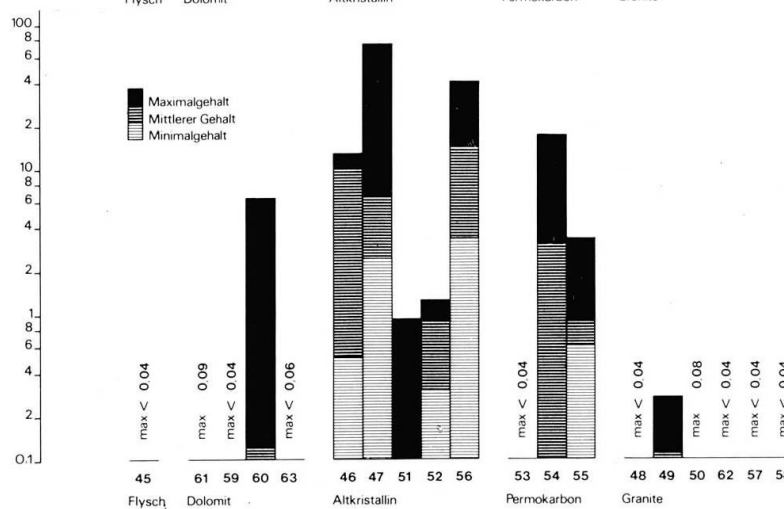


Fig. 4 Thalliumgehalte in Pyritkristallen aus alpinen Zerrklüften.

Tabelle 3a Kobalt- und Nickelgehalte in ppm der untersuchten Pyrite. N gibt die Anzahl der Messungen an.

|      | Co |       |        |        | Ni |       |       |        | Co/Ni |       |       |        |
|------|----|-------|--------|--------|----|-------|-------|--------|-------|-------|-------|--------|
|      | N  | min.  | med.   | max.   | N  | min.  | med.  | max.   | N     | min.  | med.  | max.   |
| P 45 | 8  | 1.8   | 2.5    | 3.9    | 8  | 6.5   | 11.0  | 19.0   | 8     | 0.1   | 0.1   | 0.48   |
| P 61 | 6  | 52.0  | 62.0   | 79.0   | 6  | 65.0  | 100.0 | 140.0  | 6     | 0.47  | 0.66  | 0.86   |
| P 59 | 7  | 17.0  | 20.0   | 31.0   | 7  | 72.0  | 77.0  | 150.0  | 7     | 0.21  | 0.26  | 0.3    |
| P 60 | 16 | 66.0  | 130.0  | 200.0  | 16 | 110.0 | 150.0 | 250.0  | 16    | 0.57  | 0.8   | 1.1    |
| P 63 | 31 | 0.3   | 5.9    | 210.0  | 31 | 20.0  | 35.0  | 250.0  | 31    | 0.01  | 0.18  | 4.7    |
| P 46 | 10 | 0.6   | 1.6    | 11.0   | 10 | <1.0  | 6.4   | 30.0   | 10    | 0.15  | 0.28  | 1.3    |
| P 47 | 15 | 0.7   | 6.0    | 20.0   | 16 | 34.0  | 54.0  | 270.0  | 16    | 0.1   | 0.06  | 0.21   |
| P 51 | 13 | 210.0 | 1100.0 | 4800.0 | 13 | 28.0  | 50.0  | 200.0  | 13    | 1.1   | 15.0  | 130.0  |
| P 52 | 4  | 2.2   | 21.0   | 73.0   | 4  | 10.0  | 70.0  | 190.0  | 4     | 0.21  | 0.28  | 0.39   |
| P 56 | 15 | 0.6   | 1.3    | 3.6    | 15 | 8.0   | 14.0  | 40.0   | 15    | 0.11  | 0.12  | 0.27   |
| P 53 | 16 | 13.0  | 68.0   | 1400.0 | 16 | 48.0  | 70.0  | 150.0  | 16    | 0.25  | 1.2   | 9.4    |
| P 54 | 15 | 1.7   | 31.0   | 590.0  | 15 | 13.0  | 65.0  | 1600.0 | 15    | 0.06  | 0.28  | 1.7    |
| P 55 | 5  | 1.1   | 2.0    | 12.0   | 5  | 4.1   | 4.6   | 6.2    | 5     | 0.24  | 0.49  | 2.1    |
| P 48 | 29 | 42.0  | 180.0  | 360.0  | 29 | <1.0  | 1.8   | 4.8    | 29    | 1.8   | 100.0 | >240.0 |
| P 49 | 5  | 0.8   | 4.8    | 130.0  | 5  | 360.0 | 500.0 | 760.0  | 5     | 0.001 | 0.01  | 0.26   |
| P 50 | 19 | 1.5   | 400.0  | 2300.0 | 19 | 2.6   | 22.0  | 40.0   | 19    | 0.58  | 19.0  | 230.0  |
| P 62 | 5  | 29.0  | 60.0   | 80.0   | 5  | 53.0  | 59.0  | 110.0  | 5     | 0.25  | 0.99  | 1.1    |
| P 57 | 28 | 1.1   | 170.0  | 4200.0 | 28 | 13.0  | 44.0  | 330.0  | 28    | 0.004 | 13.0  | 130.0  |
| P 58 | 12 | 72.0  | 160.0  | 480.0  | 12 | 9.1   | 14.0  | 21.0   | 12    | 6.1   | 12.0  | 30.0   |

Tabelle 3b Blei-, Kupfer-, Arsen- und Thalliumgehalte in ppm der untersuchten Pyrite. N gibt die Anzahl der Messungen an.

|      | Pb |      |      |       | Cu |       |       |      | As |      |      |      | Tl |       |       |       |
|------|----|------|------|-------|----|-------|-------|------|----|------|------|------|----|-------|-------|-------|
|      | N  | min. | med. | max.  | N  | min.  | med.  | max. | N  | min. | med. | max. | N  | min.  | med.  | max.  |
| P 45 | 8  | <1.0 | 4.2  | 7.3   | 8  | 11.0  | 28.0  | 58   | 8  | <3   | <3   | 78   | 8  | 0.04  | 0.04  | 0.04  |
| P 61 | 6  | 1.0  | 10.0 | 36.0  | 6  | 4.4   | 11.0  | 70   | 6  | 32   | 38   | 45   | 6  | <0.06 | <0.06 | 0.09  |
| P 59 | 7  | <1.0 | <1.0 | <1.0  | 7  | <1.0  | 19.0  | 30   | 7  | 22   | 62   | 120  | 7  | <0.04 | <0.04 | <0.04 |
| P 60 | 16 | <0.2 | 1.3  | 31.0  | 16 | 1.7   | 18.0  | 400  | 16 | 64   | 270  | 5000 | 16 | <0.01 | 0.12  | 6.3   |
| P 63 | 8  | <1.0 | <1.0 | <1.0  | 31 | 0.6   | 1.6   | 34   | 31 | <3   | 3    | 650  | 8  | <0.06 | <0.06 | <0.06 |
| P 46 | 10 | 7.2  | 17.0 | 63.0  | 10 | 2.2   | 4.4   | 15   | 10 | <4   | <4   | <4   | 10 | 0.5   | 9.9   | 13.0  |
| P 47 | 16 | 4.0  | 12.0 | 48.0  | 16 | 1.7   | 7.8   | 320  | 16 | <4   | <4   | <4   | 16 | 2.4   | 6.5   | 70.0  |
| P 51 | 6  | <0.5 | <0.5 | 27.0  | 13 | 1.4   | 2.7   | 35   | 6  | 5    | 8    | 250  | 6  | <0.04 | <0.04 | 0.9   |
| P 52 | 4  | 0.5  | 2.2  | 4.2   | 4  | 3.3   | 11.0  | 17   | 4  | 7    | 9    | 22   | 4  | 0.3   | 0.9   | 1.2   |
| P 56 | 15 | <0.5 | 2.6  | 6.2   | 15 | 2.1   | 8.8   | 95   | 15 | 2    | 7    | 27   | 15 | 3.3   | 14.0  | 40.0  |
| P 53 | 8  | <0.5 | <0.5 | 39.0  | 16 | 1.3   | 2.6   | 58   | 8  | 6    | 8    | 52   | 8  | <0.04 | <0.04 | <0.04 |
| P 54 | 15 | 1.2  | 7.2  | 100.0 | 15 | 5.1   | 19.0  | 110  | 15 | <1   | 4    | 18   | 15 | 0.1   | 1.3   | 17.0  |
| P 55 | 5  | <0.4 | 1.1  | 3.3   | 5  | 7.3   | 12.0  | 34   | 5  | 5    | 8    | 15   | 5  | 0.6   | 0.9   | 3.2   |
| P 48 | 8  | 1.9  | 2.1  | 2.4   | 29 | 0.4   | 2.2   | 18   | 8  | 10   | 13   | 24   | 8  | <0.04 | <0.04 | <0.04 |
| P 49 | 5  | 5.7  | 14.0 | 56.0  | 5  | 300.0 | 570.0 | 700  | 5  | <3   | 93   | 800  | 5  | 0.05  | 0.11  | 0.27  |
| P 50 | 5  | 4.6  | 7.0  | 52.0  | 19 | 1.4   | 4.9   | 15   | 5  | 38   | 140  | 220  | 5  | <0.04 | <0.04 | 0.08  |
| P 62 | 5  | <0.5 | 0.9  | 2.6   | 5  | 2.8   | 14.0  | 640  | 5  | 4    | 6    | 12   | 5  | <0.04 | <0.04 | <0.04 |
| P 57 | 5  | <0.5 | 1.9  | 4.2   | 28 | 2.5   | 11.0  | 55   | 5  | 4    | 8    | 18   | 5  | <0.04 | <0.04 | <0.04 |
| P 58 | 12 | <1.0 | <1.0 | <1.0  | 12 | 5.5   | 6.6   | 46   | 12 | <3   | <3   | <3   | 12 | <0.04 | <0.04 | <0.04 |

Tabelle 3c Vanadium-, Chrom- und Manganengehalte in ppm der untersuchten Pyrite. N gibt die Anzahl der Messungen an.

|      | V  |       |       |       | Cr |      |      |      | Mn |      |      |      |
|------|----|-------|-------|-------|----|------|------|------|----|------|------|------|
|      | N  | min.  | med.  | max.  | N  | min. | med. | max. | N  | min. | med. | max. |
| P 45 | 8  | <0.08 | <0.08 | <0.08 | 8  | 0.4  | 0.6  | 1.0  | 8  | 4.5  | 5.7  | 7.2  |
| P 61 | 6  | <0.03 | <0.03 | 0.18  | 6  | 0.4  | 0.6  | 1.0  | 6  | 2.1  | 3.6  | 4.9  |
| P 59 | 7  | <0.03 | <0.03 | <0.03 | 7  | 0.2  | 0.5  | 0.6  | 7  | 1.9  | 3.2  | 4.2  |
| P 60 | 8  | <0.03 | <0.03 | <0.05 | 8  | 0.4  | 0.7  | 3.8  | 8  | 1.6  | 2.3  | 12.0 |
| P 63 | 8  | <0.03 | <0.03 | 0.24  | 31 | 0.2  | 0.4  | 3.0  | 31 | 0.3  | 0.7  | 8.7  |
| P 46 | 10 | <0.03 | 0.05  | 9.3   | 10 | 0.2  | 0.4  | 4.8  | 10 | 3.6  | 4.7  | 73.0 |
| P 47 | 16 | <0.02 | 0.02  | 0.24  | 16 | 0.2  | 0.6  | 7.6  | 16 | 0.8  | 2.2  | 34.0 |
| P 51 | 13 | <0.01 | 0.03  | 1.0   | 13 | 0.1  | 0.2  | 1.5  | 13 | 0.5  | 1.5  | 31.0 |
| P 52 | 4  | <0.03 | 0.09  | 11.0  | 4  | 0.3  | 0.5  | 5.9  | 4  | 32.0 | 36.0 | 53.0 |
| P 56 | 5  | <0.03 | <0.03 | 3.7   | 5  | 0.4  | 1.0  | 2.5  | 5  | 4.0  | 5.5  | 7.7  |
| P 53 | 8  | <0.03 | <0.03 | 0.9   | 8  | 0.2  | 0.4  | 2.5  | 16 | 1.5  | 2.5  | 16.0 |
| P 54 | 5  | <0.03 | 0.1   | 0.4   | 5  | 0.3  | 0.6  | 1.1  | 5  | 7.2  | 11.0 | 17.0 |
| P 55 | 5  | <0.03 | 0.03  | 1.3   | 5  | 0.3  | 0.6  | 0.7  | 5  | 2.7  | 3.6  | 5.2  |
| P 48 | 8  | <0.03 | <0.03 | <0.03 | 8  | 3.5  | 4.4  | 8.2  | 8  | 3.0  | 3.7  | 4.3  |
| P 49 | 5  | <0.03 | <0.03 | <0.03 | 5  | 2.2  | 5.7  | 6.8  | 5  | 1.8  | 2.7  | 4.1  |
| P 50 | 5  | 0.7   | 2.2   | 2.4   | 19 | 0.2  | 0.5  | 9.1  | 19 | 3.9  | 15.0 | 63.0 |
| P 62 | 5  | <0.03 | <0.03 | 0.1   | 5  | 0.2  | 0.4  | 0.6  | 5  | <1.0 | 1.9  | 2.4  |
| P 57 | 5  | <0.03 | <0.03 | <0.03 | 5  | 0.4  | 0.5  | 0.6  | 5  | 1.5  | 2.0  | 3.7  |
| P 58 | 12 | <0.03 | <0.03 | 1.6   | 12 | 0.3  | 0.5  | 0.8  | 12 | 2.0  | 2.7  | 3.7  |

zu Fundort, sondern auch innerhalb eines einzelnen Pyritkristalls. Obwohl alle Pyrite hydrothermal kristallisiert sind, ist es überaus schwierig, allgemeine Zusammenhänge zwischen Spurenelementgehalten und Bildungsbedingungen zu erkennen. Es ist aber zu bedenken, dass nur die hydrothermale Entstehung allen Pyriten eigen war. Die chemische Zusammensetzung der Mutterlauge (vor allem Salz- und  $\text{CO}_2$ -Gehalte), die chemischen und mineralogischen Zusammensetzungen des Nebengesteins sowie Bildungstemperatur und -druck waren an allen Pyritfundstellen etwas verschieden. Es ist deshalb nicht verwunderlich, wenn nur ausnahmsweise gewisse Relationen aufgezeigt werden können.

Überaus wichtig ist die Feststellung, dass in den Pyritkristallen die Spurenelementverteilung zwar meist Wachstumsstrukturen abbildet, dass aber gewisse Elemente (z. B. Thallium) auch eine Verteilung aufweisen, die nur mit der fast überall festzustellenden Oxidation des Pyrits in Zusammenhang gebracht werden kann.

### *3.1. Kobalt und Nickel (Fig. 5-7)*

Im Pyritgitter kann das Eisen durch Kobalt oder Nickel in einem begrenzten Umfang isomorph vertreten werden (CAMEL und JAROVSKÝ, 1967). Dabei ist die Kompatibilität des Co zum Pyrit grösser als diejenige des Ni, was auch beim Vergleich der drei isotypen Mineralarten Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ) mit  $a_0 = 5,41 \text{ \AA}$ , Cattiit ( $\text{CoS}_2$ ) mit  $a_0 = 5,65 \text{ \AA}$  und Vaesit ( $\text{NiS}_2$ ) mit  $a_0 = 5,75 \text{ \AA}$  zum Ausdruck kommt. Bei  $700^\circ \text{C}$  (Normaldruck) bestehen zwischen den drei isotypen Verbindungen weitgehende Mischbarkeiten, einzig zwischen  $\text{FeS}_2$  und  $\text{NiS}_2$  existiert eine Mischungslücke. Unterhalb  $400^\circ \text{C}$  kann Pyrit theoretisch nur noch einige Prozent Co und Ni aufnehmen (VAUGHAN und CRAIG, 1978). In der Natur konnten Maximalwerte von etwa 2,5% Kobalt und 2,5% Nickel im Pyrit nachgewiesen werden (FLEISCHER, 1955). Die Co- und Ni-Gehalte der untersuchten Kluftpyrite liegen alle weit unterhalb dieser Maxima.

Die Stabilitätsverhältnisse einer nicht stöchiometrisch definierten kobalthaltigen  $(\text{Ni,Co,Fe})\text{S}_2$ -Verbindung mit Pyritstruktur (Bravoit) sind nicht genau bekannt. Die Bravoite sind immer stark zoniert, wobei sich Ni und Co gegeneinander sympathetisch, aber antipathetisch gegenüber Fe verhalten (VAUGHAN und CRAIG, 1978).

In den Mineralparagenesen der untersuchten Kluftpyrite konnten nie Mineralphasen mit Ni und/oder Co als Hauptelemente nachgewiesen werden. Bedeutungsvoll sind aber vermutlich die Funde von Gersdorffit  $(\text{Co,Ni,Fe})\text{AsS}$  und Ullmannit  $(\text{Ni,Co})\text{SbS}$ , 5717 und 5730 m ab Nordportal im Gotthardstrassentunnel.

Die Kompatibilität von Co und Ni in der hydrothermalen Lösung (die zur Ausscheidung der Kluftminerale führte) war im allgemeinen gegenüber Pyrit grösser als gegenüber irgendeinem anderen Mineral, mit Ausnahme von Pyr-



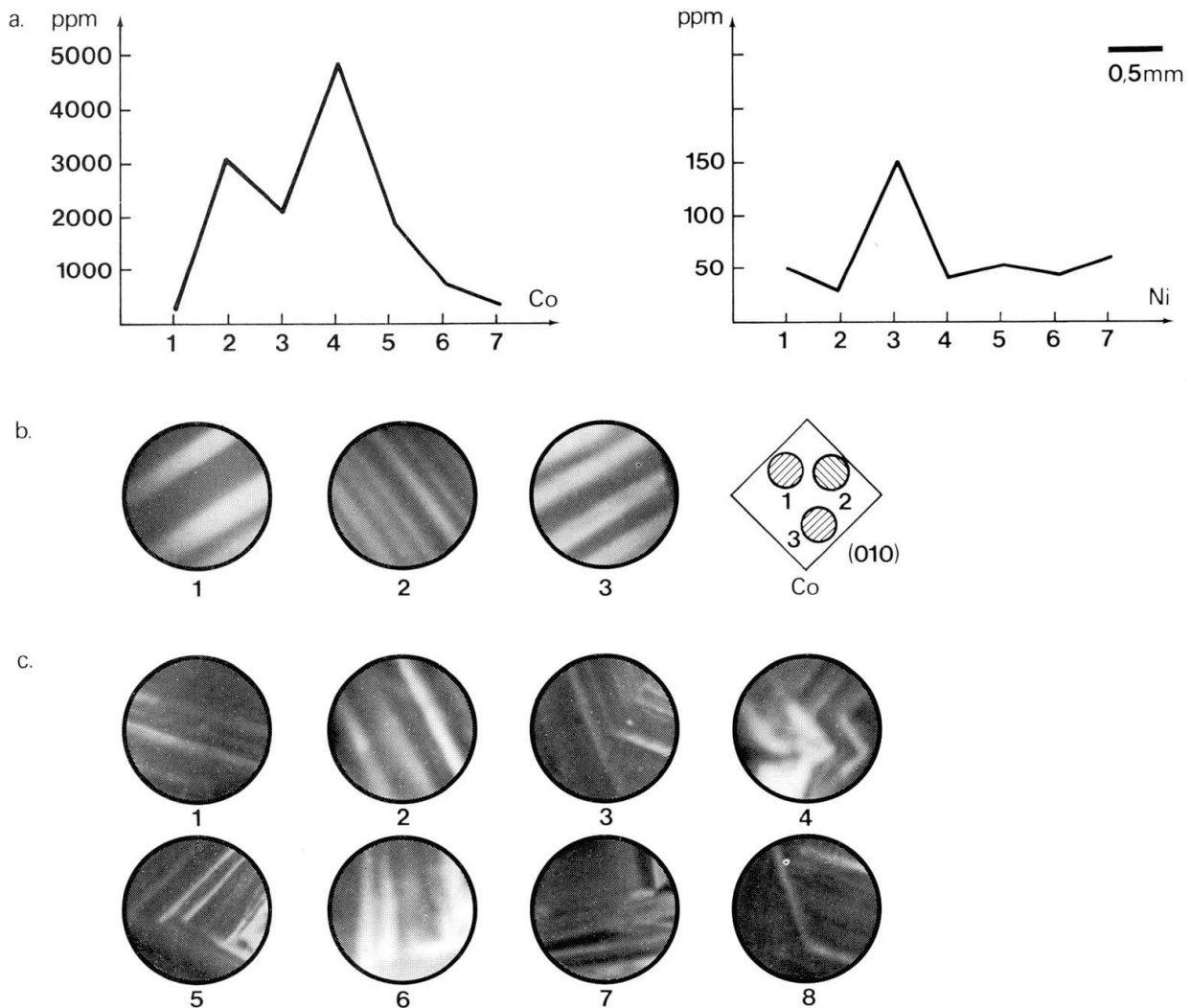


Fig. 5 Verteilung der Co-Gehalte in verschiedenen Pyritkristallen. Dunkel: Niedrige Konzentration. Hell: Höhere Konzentration.  
 a. Co- und Ni-Gehalte entlang eines Profils. Kristall P 51: Gotthardstrassentunnel, 3326 m ab NP.  
 b. Kristall P 48: Juchlistock, Grimsel. Abbildung von Wachstumszonen, die durchwegs Würfelflächen entsprechen.  
 c. Kristall P 57: Gotthardstrassentunnel, 4200 m ab SP. Abbildung von Wachstumszonen, meist parallel (100)-Flächen, teilweise auch parallel (210)- oder (111)-Flächen.

rhotin, dessen Aufnahmebereitschaft für Ni noch grösser ist als diejenige des Pyrits.

### 3.1.1. REGIONALE VERTEILUNG DER SPURENELEMENTE Co UND Ni (Tab. 3a und 4, Fig. 2)

Die auffälligste Abhängigkeit besteht zweifellos darin, dass die Kluftpyrite in den Graniten sehr viel mehr Co enthalten als in allen andern Gesteinen. Weil die entsprechenden Ni-Gehalte eher gering sind, wird der relativ hohe Co-Gehalt in den Graniten durch die Werte des Co/Ni-Verhältnisses noch akzentuierter angegeben.

Werden die Co-Gehalte der Pyrite aus Graniten ausgeklammert, ergibt sich beim Vergleich aller andern Pyrit-Co-Gehalte eine Abhängigkeit nach der Bildungstemperatur. Sowohl der absolute Co-Gehalt als auch der Wert für das Co/Ni-Verhältnis nehmen mit steigender Bildungstemperatur zu. Die gemeinsame Betrachtungsweise der Co-Gehalte in den Kluftpyriten aller nichtgranitischen Gesteine rechtfertigt sich dadurch, dass (auch) die altkristallinen Gesteine durchwegs Paragneise sind. Die Abhängigkeit der Co-Gehalte von der Bildungstemperatur ist am besten in Tabelle 4 abzulesen. Hier sind die Kluftpyrite, die als Rekristallisationen von alten Erzadern aufzufassen sind (P 49, 51 und 62), nicht berücksichtigt (wie in Tab. 3a und Fig. 1).

Im einzelnen tritt die Temperaturabhängigkeit der Co-Gehalte von der Pyrit-Bildungstemperatur oft nicht klar zutage. Gründe für ein aberrantes Verhalten können aber z. T. aufgezeigt und diskutiert werden: In den Pyritproben 55 und 56 sind relativ niedrige Co- und Ni-Gehalte festzustellen. Dies könnte damit zusammenhängen, dass in ihrer näheren Umgebung (60 bis 170m) kobaltreiche Gersdorffite nachgewiesen wurden. Gersdorffit ist gegenüber Co und Ni bedeutend kompatibler als Pyrit, und es wäre durchaus möglich, dass die Kluftlösungen, die zur Auskristallisation der Proben 55 und 56 führten, auch mit Gersdorffit im Gleichgewicht standen.

Auch die Mineralart Pyrrhotin kann auf die Spurenelemente Co und Ni im Pyrit einen Einfluss ausüben, denn die Kompatibilität von Pyrrhotin zu Ni ist grösser als von Pyrit zu Ni, wogegen diejenige von Pyrrhotin zu Co geringer ist als von Pyrit zu Co. Pyrrhotin ist an den Fundstellen der Pyritproben Nr. 47

Tabelle 4 Durchschnittswerte der mittleren und maximalen Co- und Ni-Gehalte in den Kluftpyriten.

|   | P-Nr.                | Co ppm<br>med. max.        | Ni ppm<br>med. max. | Co/Ni<br>med. max.      | Bildungs-<br>temperatur in<br>°C (Schätzung)<br>5 |
|---|----------------------|----------------------------|---------------------|-------------------------|---|
|   | 1                    | 2                          | 3                   | 4                       |   |
| <u>Alpine Mineral-Zerrklüfte</u>                            |                      |                            |                     |                         |   |
| Nördliche Kalkalpen   | 45                   | 2.5 3.9                    | 11 19               | 0.26 0.48               | 240   |
| Aarmassiv, Altkristallin,<br>Granite                        | 46,48,52<br>48,50    | 0.5 35.0<br>290.0 1300.0   | 43 160<br>12 22     | 0.21 0.63<br>60.0 240.0 | 380<br>400  |
| Gotthardmassiv, Permokarbon<br>und Altkristallin<br>Granite | 53,54,55,56<br>57,58 | 26.0 500.0<br>160.0 2300.0 | 38 450<br>29 180    | 0.52 3.4<br>12.0 80.0   | 430<br>480  |
| <u>Pyrit im Triasdolomit des<br/>Binntales</u>              |                      |                            |                     |                         |   |
| Alpine Zerrklüfte (in syn-<br>sedimentär vererzt. Dol)      | 59,61,63(med)        | 29 55                      | 71 140              | 0.37 0.58               | ~400  |
| Alpine As-Vererzung   | 60,63 (max)          | 130 200                    | 150 250             | 0.8 2.9                 | >350  |

Kolonne 1: Die Proben Nr. P 51 und P 62 sind nicht berücksichtigt, da bei den entsprechenden Fundorten jeweils eine Beziehung mit einer älteren Vererzung nachzuweisen ist.

Kolonne 5: Die Bildungstemperaturen sind Schätzungen, die sich vorwiegend auf Untersuchungen von fluiden Einschlüssen in Quarzkristallen stützen (POTY et al., 1974; FREY et al., 1980).

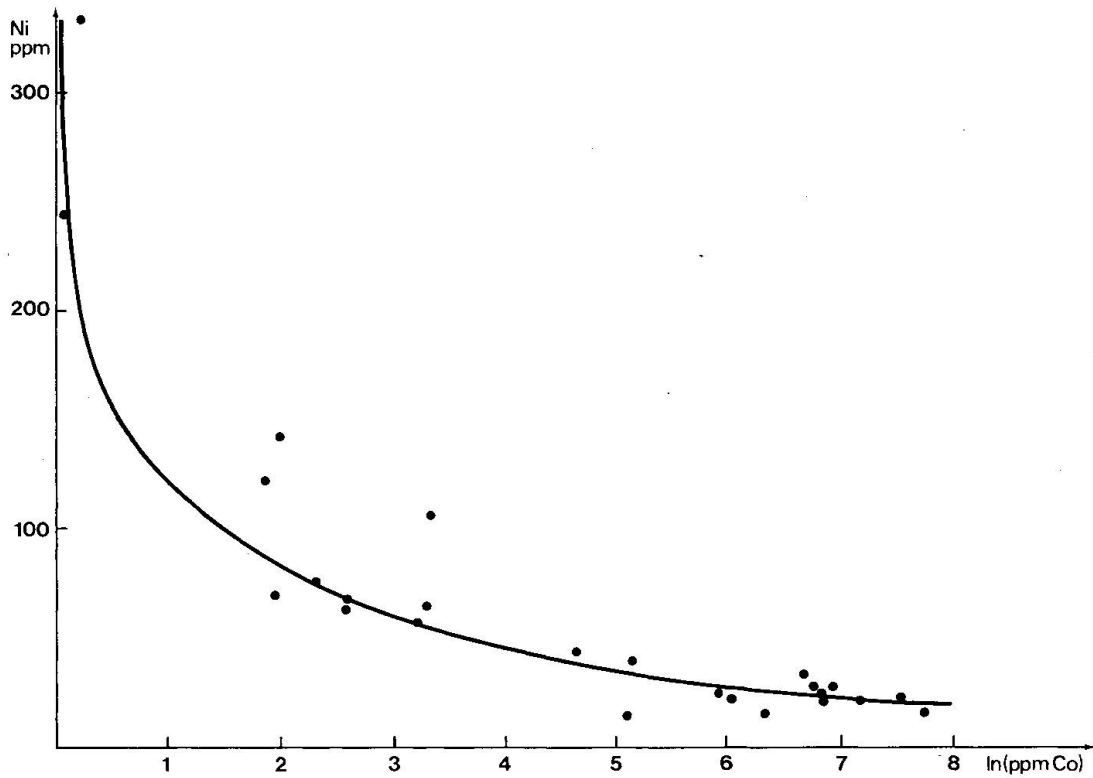


Fig. 6 Antipathetisches Verhalten der Ni- und Co-Gehalte im Pyritkristall P 57: Gotthardstrassentunnel, 4200 m ab SP.

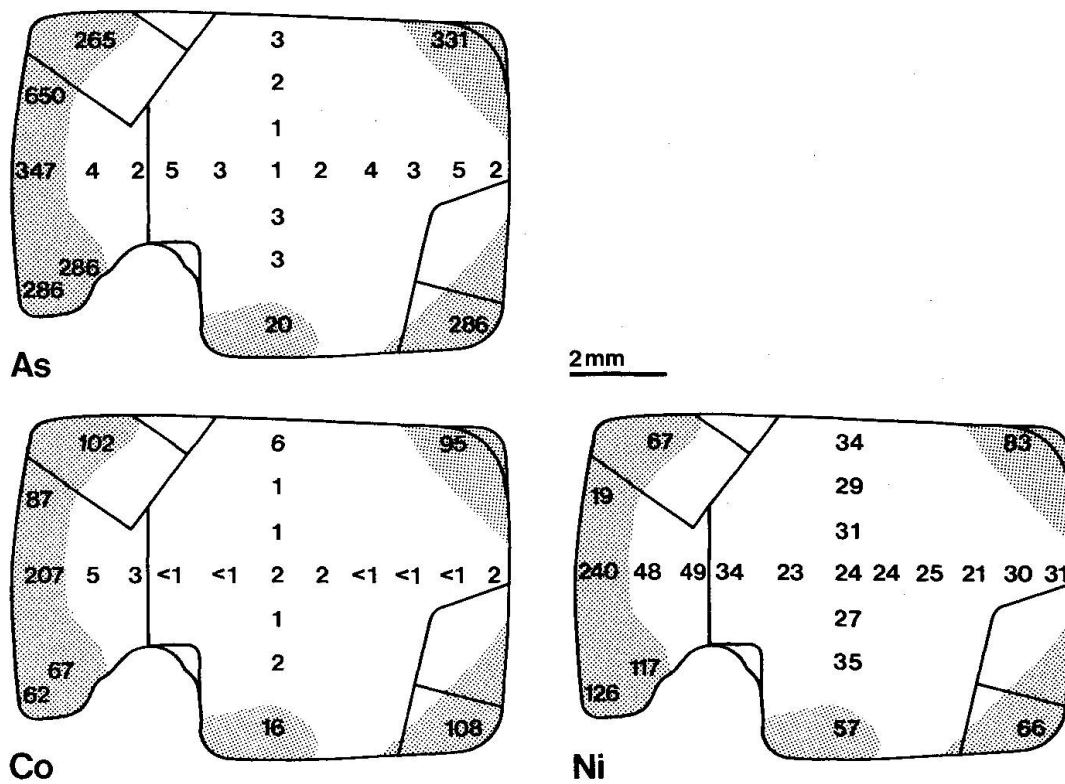


Fig. 7 Co-, Ni- und As-Gehalte in ppm im Kristall P 63: Weisse Fluh, Binntal.

und 62 nachgewiesen. Eine Verschiebung des Co/Ni-Verhältnisses im Pyrit zugunsten von Co ist aber nicht ersichtlich, wie dies theoretisch zu erwarten wäre. Dies hängt wohl damit zusammen, dass an beiden Fundstellen Pyrit erst nach dem Pyrrhotin ausgeschieden worden ist.

### 3.1.2. VERTEILUNG DER SPURENELEMENTE Co UND Ni INNERHALB EINES EINZELNEN KRISTALLS

Die Co- und Ni-Gehalte können innerhalb eines einzelnen Kristalls überaus stark schwanken (Fig. 2). Die Verteilungsmuster der Spurenelemente entsprechen den Abbildungen primärer Wachstumsebenen, wobei das Wachstum nach dem Würfel am häufigsten auftritt (Fig. 5b). Vielfach waren aber mehrere Formen am Aufbau eines Kristalls beteiligt (Fig. 5c). Leider war eine genaue Interpretation der Ebenen im Einzelfall oft unmöglich, weil die exakte kristallographische Orientierung des Pyritkristalls in der Sonde nicht mehr rekonstruierbar war. Durch einige Kristalle (P-Nr. 48, 50, 51, 53 und 57) sind Co- und Ni-Profile gelegt worden. Als allgemeiner Trend kann eine Anreicherung von Co im Pyritkern abgelesen werden, wobei aber das rhythmisch stark schwankende Verteilungsmuster dies oft verwischt. Der Ni-Gehalt verhält sich zum Co-Gehalt meist gegenläufig (Fig. 5a, 6). In den ausgesprochen Co-reichen Pyritzonen erreicht auch das Co/Ni-Verhältnis immer relativ hohe Werte: 5 bis über 200! In den Co-armen Pyritproben ist kaum eine systematische Co-Ni-Verteilung festzustellen.

Beim Angebot von relativ viel Co und Ni durch die hydrothermale Lösung kommt es offensichtlich zuerst zu einem bevorzugten Einbau von Co ins Pyritgitter. Erstaunlich ist die Erkenntnis, dass während der Pyritkristallisation die Zusammensetzung der hydrothermalen Lösung rhythmisch änderte. Es ist wahrscheinlich, dass kleintektonische Ereignisse in der Kluft zu diesen geochemischen Änderungen führten, wobei durch jede neue Rissbildung neues Nebengestein in den Reaktionsbereich der hydrothermalen Lösung gerückt wurde. Von geochemischen Untersuchungen der hydrothermal veränderten Granite rings um eine Zerrkluft aus dem Gotthardstrassentunnel (MERCOLLI et al., in diesem Heft) ist bekannt, dass Co und Ni Spurenelemente sind, die durch die Kluftlösungen systematisch aus dem Nebengestein herausgelöst werden.

### 3.2. Arsen (Fig. 3 und 7)

Das Pyritgitter kann Arsen in isomorphen Beimengungen bis zu 5% aufnehmen (CAMBEL und JARKOVSKÝ, 1967 u. a.). Der Einbau von Arsen hat im Pyrit eine Gitteraufweitung zur Folge, was zu einer Änderung von  $a_0 = 5,411 \text{ \AA}$  zu  $a_0 = 5,442 \text{ \AA}$  (5 Gew.-% As) führt.

In den Mineralarten Cobaltit ( $\text{CoAsS}$ ) und Gersdorffit ( $\text{NiAsS}$ ), die Pyritstruktur aufweisen, sind 50% der Schwefelplätze von Arsen besetzt. In der Nähe der Pyritproben P 54, P 55 und P 56 sind kobaltreiche Gersdorffite gefunden worden. Die Kompatibilität von As zu Cobaltit und Gersdorffit ist natürlich viel grösser als zu Pyrit (vgl. 3.1.1.).

Auch andere Arsenmineralien, die keine Pyritstruktur besitzen, sind an verschiedenen Pyritfundstellen nachgewiesen worden:

P 56 Arsenkies

P 61, P 59 und P 60 Tennantit, Arsenkies und verschiedene Arsensulfosalze

P 63 Fahlerz, Geokronit

Auch hier war die Kompatibilität von As zu all diesen Arsenmineralien grösser als zu Pyrit.

### 3.2.1. REGIONALE VERTEILUNG DES SPURENELEMENTES As

Eine allgemeine regionale Verteilung der As-Gehalte in Pyrit, in Übereinstimmung mit dem Metamorphosegrad oder der Lithologie des Nebengesteins, ist nicht festzustellen. Es fällt aber auf, dass As vor allem dort etwas reichlicher im Pyrit nachgewiesen ist, wo die Mineralfundstelle mit einem rekristallisierten sulfidischen Erzvorkommen in Zusammenhang gebracht werden kann. Dies gilt aber nur dann, wenn kein Arsensulfid (oder Arsensulfosalz) Teil der Mineralparagenese ist. |

### 3.2.2. VERTEILUNG DES SPURENELEMENTES As INNERHALB EINES EINZELNEN KRISTALLS

Auch innerhalb eines Pyritkristalls konnten kaum systematische, interpretierbare Verteilungsmuster des As-Gehaltes festgestellt werden. Allgemein kann festgehalten werden, dass die As-Gehalte innerhalb eines Pyritkristalls meist nicht so stark schwanken wie verschiedene andere Elemente, z. B. Co, Ni, Tl.

Von besonderem Interesse ist das As-Verteilungsmuster in P 63 (Weisse Fluh, Binntal). Der Kristallkern ist arsenarm, die Kristallschale aber arsenreich. Auch Kobalt und Nickel sind im Kristall in der gleichen Art verteilt wie das Arsen (Fig. 7). Der Pyrit P 63 stammt von einer Mineralfundstelle im zuckerkörnigen Triasdolomit des Binntales (GRAESER, 1965). Das Besondere an diesen Fundstellen ist das Auftreten von Arsen-(und Antimon-)Sulfosalzen. Nach der Theorie von GRAESER (1965) enthielten die Triasdolomite stellenweise eine synsedimentäre Pyrit-Bleiglanz-Zinkblende-Vererzung. Die Sulfosalze entstanden erst, als während der alpinen Metamorphose As-, Ag-, Cu- und Tl-haltige Lösungen von Süden her in den zuckerkörnigen Dolomit einfließen und (vor allem) mit dem Bleiglanz zusammen reagierten. Die Spurenanalyse des

Kristallkerns von P 63 kann durchaus mit einem synsedimentären Pyrit in Übereinstimmung gebracht werden. Der arsenreiche Rand aber könnte auf die zufließenden hydrothermalen Lösungen hinweisen. Nach den Analysenergebnissen kann nicht entschieden werden, ob der As-reiche Pyritmantel einer späten Pyritgeneration, die aus der As-haltigen Lösung entstanden ist, entspricht – oder ob As nachträglich in den Pyrit hineindiffundiert ist.

In der Probe P 60 vom Lengenbach, wo die eben erwähnte Dolomitvererzung weitaus am vielfältigsten auftritt, variieren die As-Gehalte überaus stark. Es handelt sich hier aber nicht um einen Einkristall, sondern um einzelne z. T. xenomorphe Pyritkörner, die jeweils einheitliche As-Gehalte aufweisen. Auch der Maximalwert von 5000 ppm As scheint  $\pm$  homogen im Pyritkorn verteilt zu sein (es sei denn, es existieren Fremdeinschlüsse von weniger als 10  $\mu$ m Durchmesser). Jedenfalls sind die hohen As-Gehalte mit den zugeflossenen As-haltigen hydrothermalen Phasen in Zusammenhang zu bringen.

### 3.3. Thallium (Fig. 4, 8 und 9)

Die Aufnahmefähigkeit des Pyritgitters gegenüber Thallium ist infolge der Grösse der Tl-Ionen beschränkt. Als Maximalwert werden 2300 ppm Tl angegeben (BERNARD, 1968). In welcher Art und Weise das Tl im Pyritgitter eingebaut wird, ist nicht bekannt. Die Tl-Gehalte der analysierten Pyrite schwanken überaus stark. In vielen Proben war der Nachweis von Tl nicht möglich, dies bei einer Nachweisgrenze von 0,04 bis 0,01 ppm.

Auf den Fundstellen der untersuchten Pyrite sind einzig im Lengenbach (P 59, P 60 und P 61) Mineralien bestimmt worden, die Tl als eine der chemischen Hauptkomponenten aufweisen: Es handelt sich dabei durchwegs um überaus seltene Tl-haltige Arsensulfosalze wie Hutchinsonit, Lorandit, Imhofit usw.

Die Kluftparagenesen enthalten mehrfach Sulfide, deren Affinität zu Tl grösser ist als jene des Pyrits zu Tl. Es geht dabei vor allem um die Arten Bleiglanz und Zinkblende, die auf den Fundstellen der Proben P 45, P 49, P 50, P 62 und P 63 vorkommen.

#### 3.3.1. REGIONALE VERTEILUNG DES SPURENELEMENTES Tl (Fig. 4)

Kaum bei einem andern Spurenelement ist eine so klare Beziehung zur Lithologie festzustellen wie beim Tl: Relativ Tl-reich sind die Pyritkristalle aus dem Altkristallin und aus dem Permokarbon im nördlichen Gotthardmassiv. Sehr wenig Tl (meist nicht nachweisbar) enthalten die Pyrite aus den herzynischen Graniten. Auch in den Pyriten des Lengenbachs ist fast kein Tl festzustellen.

len; der Maximalwert von 6,3 ppm in der Probe P 60 ist, ähnlich wie beim As, wohl auf die Wirkung der zugeflossenen hydrothermalen Phasen zurückzuführen. Im Pyrit der Fundstelle Krattighalde (P 45) konnte ebenfalls kein Tl nachgewiesen werden.

Systematische Beziehungen zwischen Tl und andern Spurenelementen können kaum abgeleitet werden, weder sympathetische noch antipathetische. Eine Ausnahme bildet vielleicht das Verhältnis zu Mangan. Beide Elemente verhalten sich angenähert sympathetisch, die Schwankungen des Tl-Gehaltes sind allerdings grösser, und ein relativ hoher Wert von Mn bedeutet nicht gleichzeitig auch einen höhern Wert an Tl.

### 3.3.2. VERTEILUNG DES SPURENELEMENTES Tl INNERHALB EINES EINZELNEN KRISTALLS (Fig. 8 und 9)

Die Art der Verteilung des Tl in den einzelnen Pyritkristallen ist verschieden. Übersichtsbilder zeigen z. T. recht gute Zonierungen, die mit der Kristallogra-

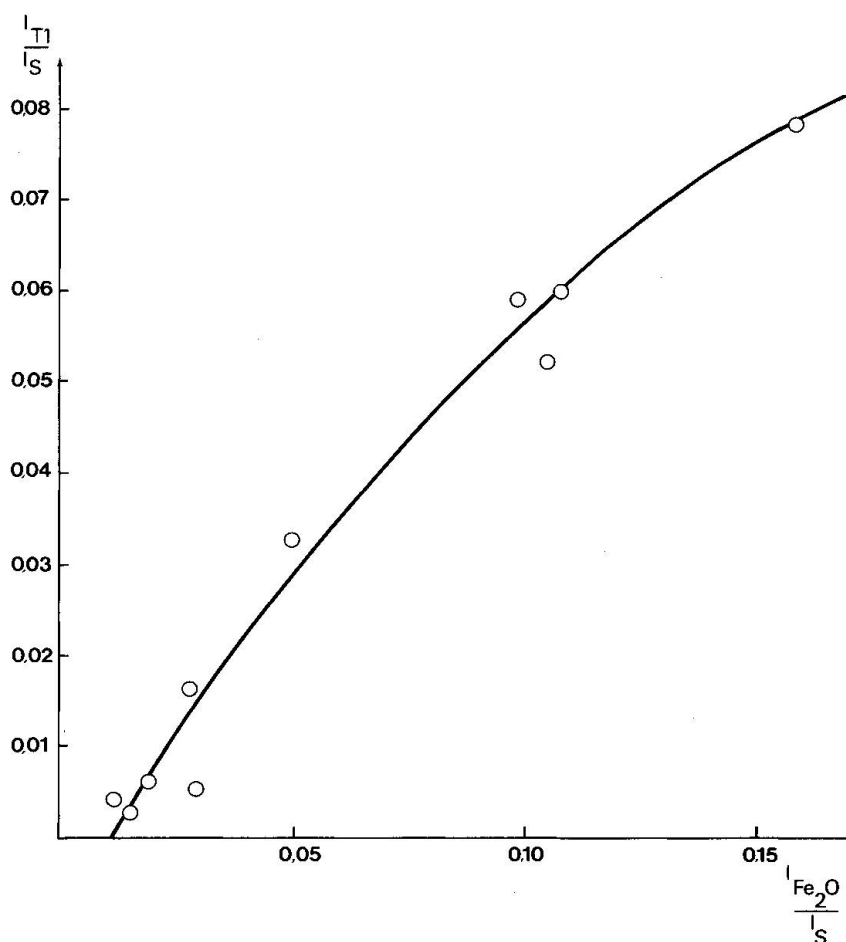


Fig. 8 Vergleich des Thalliumgehaltes mit dem Oxidationsgrad im Pyritkristall P 47: Mittagfluh, Guttannen.



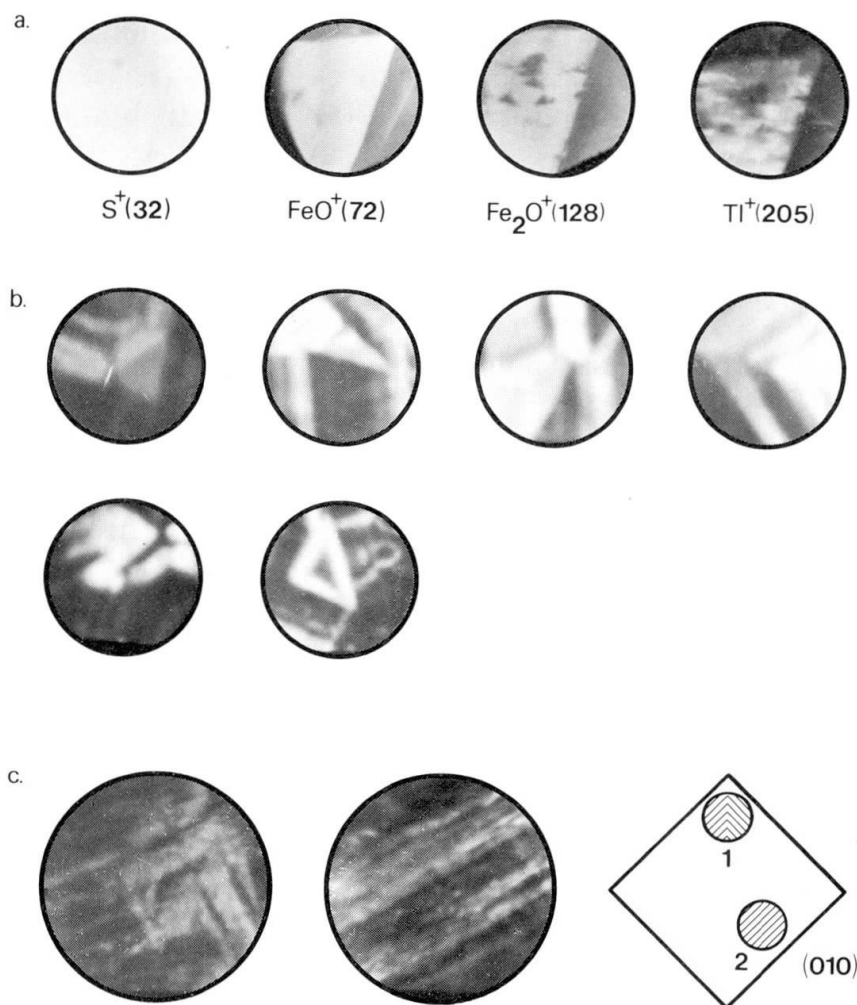


Fig. 9 Verteilung des Thalliums in Pyritkristallen. Dunkel: Niedrige Konzentration. Hell: Höhere Konzentration.

- a. Die Verteilung von Tl kann mit den Ionen FeO (72) und Fe<sub>2</sub>O (128) korreliert werden. Kristall P 47: Mittagfluh, Guttannen.
- b. Zonierung von Tl im Kristall P 47: Mittagfluh, Guttannen. Mindestens z. T. haben die Strukturen mit der Porosität des Kristalls etwas zu tun; im FeO-Bild ergeben sich ähnliche Strukturen.
- c. Zonierung des Tl nach Wachstumszonen im Kristall P 56: Gotthardstrassentunnel, 5900 m ab NP.

phie des Wirtminerals in Übereinstimmung gebracht werden können (Fig. 9c). Die Tl-Verteilungsmuster sind aber auch diffus und lassen nur andeutungsweise parallele Strukturen erkennen, schliesslich existieren Übersichtsbilder mit Tl-Anreicherungen, die kristallographische Wachstumsstrukturen des Wirtkristalls schneiden (Fig. 9a). Dies alles zeigt, dass Tl (im Unterschied zu den bis jetzt besprochenen Spurenelementen) im Pyritgitter offenbar leicht diffundieren kann. Wie im SIMS festgestellt werden kann, sind einzelne Pyritkristalle etwas oxidiert, kann doch die Masse [Fe<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> verschiedentlich nachgewiesen werden. Es fällt nun auf, dass in P 47 die Verteilung von [Fe<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> weitgehend identisch ist mit jener von Tl (Fig. 8). Dies bedeutet, dass die heutige Verteilung des

Tl mit der Verwitterung des Wirtkristalls etwas zu tun hat. Es ist allerdings nicht gelungen, in jedem Fall einen Zusammenhang zwischen  $[\text{Fe}_2\text{O}]^+$  und Tl nachzuweisen. Diesbezüglich könnte die Absenz von Tl in der Probe P 53 bedeutungsvoll sein. P 53 stammt aus der Probenserie (Pyrite aus Klüften des Altkristallins und des Permokarbons), die sich durch einen deutlich nachweisbaren Tl-Gehalt auszeichnet, P 53 ist diejenige Pyritprobe, die weitaus am stärksten oxidiert ist. Es wäre also möglich, dass hier das Tl durch die Verwitterung bis unter die Nachweisgrenze herausgelöst ist.

### *3.4. Andere Elemente*

In Tabelle 3b und c sind auch die Analysenergebnisse für die Spurenelemente Pb, Cu, V, Cr und Mn angegeben. Zwar sind auch für diese Elemente einige Profile erarbeitet worden, Übersichtsbilder aber können keine vorgelegt werden.

#### 3.4.1. BLEI UND KUPFER

Die gemessenen Spurenelementgehalte sind im allgemeinen nicht sehr gross.

Vom Lengenbach sind drei Pyritproben untersucht worden: P 59, P 60 und P 61. Zwei Pyrite (P 59, P 61) sind eher mit der synsedimentären Vererzung, eine Probe (P 60) mit den jüngern (alpinen) Sulfosalz-Bildungen in Beziehung zu setzen. Die letztere Probe enthält denn auch mehr Kupfer und Blei (vor allem aber Arsen) als die ersten zwei Proben.

In den Graniten liegen im Durchschnitt die Kupfergehalte der Pyrite etwas höher als im Altkristallin und im Permokarbon; für Blei ist ein derartiger Unterschied nicht vorhanden.

#### 3.4.2. VANADIUM, CHROM UND MANGAN

Geochemisch sind die drei Elemente sehr verschieden. Regionale Abhängigkeiten können kaum festgestellt werden. Auf eine gewisse Ähnlichkeit der Mn- und Tl-Verbreitung ist schon unter 3.3.1. hingewiesen worden.

## **4. Diskussion**

### *4.1. Die alpinen Kluftpyrite*

Die untersuchten Pyrite stammen aus alpinen Mineral-Zerrklüften. Die Mineralien dieser Fundstellen besitzen ihren Ursprung im wesentlichen im unmittelbaren Nebengestein.

Die hydrothermalen Lösungen, die für den Transport der einzelnen Elementen-

te aus dem Nebengestein in die Klüfte verantwortlich waren, bewegten sich wohl nur sehr langsam oder stagnierten. Dies ist unter anderem aus dem Argon-Überdruck zu schliessen, der sich in den Klüften des Aar- und Gotthardmassivs aufbauen konnte (PURDY und STALDER, 1973). Die Entstehung der heutigen geometrischen Form der Klüfte war ein lange andauernder Prozess; dies zeigen die verbreiteten Fadenquarzbildungen im Aarmassiv (vgl. LAEMMLEIN, 1946 und MULLIS, 1976). Mechanisches Aufreissen der Kluft und Auskristallisation der einzelnen Mineralarten in den Klüften waren gleichzeitige Ereignisse (STALDER in PARKER, 1973). Zwischen Nebengestein, fluider Phase und Kluftmineralien kam es immer wieder zu neuen Gleichgewichtseinstellungen. Die langsam absinkende Temperatur war eine weitere kontinuierlich sich verändernde Rahmenbedingung für die Gleichgewichtseinstellungen in der Kluft. Auch bei konstanter Zusammensetzung der hydrothermalen Lösung, bei konstanter Geometrie des Kluft Hohlräum und bei konstanter Temperatur konnte der Auslaugungsprozess im Nebengestein und das Wachstum der Kluftmineralien andauern, und zwar dank dem Phänomen der ungleichen Sättigungskonzentration kleiner und grosser Kristalle: Im Nebengestein wurden langsam kleine Mineralkörner aufgelöst, während grosse Kristalle der gleichen Mineralart in der Kluft weiterwachsen konnten. Dieses Phänomen (das dem Gesetz von Ostwald-Freundlich entspricht) dürfte vor allem für die Bildung der grossen Quarzkristalle eine entscheidende Rolle gespielt haben (RYKART, 1984).

Die hydrothermalen Lösungen, aus welchen die Kluftmineralien der Pyritfundstellen auskristallisierten, besaßen sehr unterschiedliche Zusammensetzungen. Immerhin ist festzuhalten, dass es sich durchwegs um Chloridlösungen (mit 3 bis über 10 Äquivalent-Gewichtsprozent NaCl) handelte, wobei andere Anionen kaum eine Rolle spielten (STALDER et al., 1980, POTY et al., 1974). Der CO<sub>2</sub>-Gehalt ist mikrothermometrisch oft nicht nachweisbar, kann aber auch Werte bis etwas über 25 Gewichtsprozent erreichen (im Permokarbon des Gotthardmassivs und im Dolomit des Binntals).

Die untersuchten Pyrite sind alpine Kluftmineralien, und ihre Bildung muss als Teilgeschehen bei der Entstehung ganzer Kluftparagenesen verstanden werden. Leider ist wenig bekannt über das geochemische Verhalten des Schwefels in den alpinen Mineralklüften, dagegen sind über das Verhalten des Eisens (und der anderen Hauptelemente) sowie einiger Spurenelemente Untersuchungen durchgeführt worden; sie beschränken sich aber vorläufig weitgehend auf Mineralklüfte im zentralen Aaregranit des Aarmassivs (STALDER et al., 1980, MERCOLLI et al., dieses Heft, Tabelle 5). So widerspiegeln die Co- und Ni-Gehalte im Pyrit das Geschehen in der Kluft während der Auskristallisation der Kluftmineralien. Dabei sind zwei Beobachtungen von grundsätzlicher Bedeutung:

1. Bevorzugter Einbau von Co gegenüber Ni bei hohen Temperaturen. Diese Beobachtung gilt sowohl grossregional als auch für eine einzelne Kluft.

2. Das Verteilungsmuster der Spurenelemente Co und Ni im Pyrit widerspiegelt ein episodisch-rhythmisches Geschehen in der Kluft. Dies dürfte wohl am ehesten mit dem diskontinuierlichen Öffnungsmechanismus der Kluft in Zusammenhang gebracht werden.

Die zweite Beobachtung kann, soweit erarbeitet, auch durch die Verteilungsmuster der andern Spurenelemente bestätigt werden.

Die Spurenelementgehalte im Pyrit sind in erster Linie abhängig von der Lithologie der Kluftmuttergesteine. Diese Tatsache verwischt leider zum grossen Teil alle andern eventuell vorhandenen Interdependenzen.

Das Verhalten des Thalliums zeigt, dass spätere Einwirkungen auf den Pyrit (z. B. Oberflächenverwitterung) zu neuen Verteilungen der Spurenelementgehalte führen können. Tl erweist sich damit als ein sehr bewegliches Element.

#### 4.2. Alpine Kluftpyrite mit speziellen Bildungsbedingungen

Die Pyrite aus dem zuckerkörnigen Triasdolomit des Binntales entstammen einer syngenetischen Vererzung, sie sind alpin aber rekristallisiert und werden entweder in eigentlichen alpinen Zerrklüften gefunden (Beispiele P 59, P 63) oder in alpin neu entstandenen Sulfosalz-Vererzungen (P 60, P 63 – hier sind beide Zusammenhänge gegeben). Mittels der Spurenelemente können beide Pyritkristallisationen recht gut voneinander unterschieden werden (Tab. 4, Fig. 7).

*Tabelle 5* Mittlere Spurenelementgehalte im Kluftmuttergestein und ihre Veränderungen durch die Kluftlösungen (berechnet für konstantes Volumen). Zentraler Aaregranit, Gotthardstrassentunnel, Mittelwerte aus fünf Analysenpaaren (MERCOLLI et al., dieses Heft).

| Element                        | Unveränderter<br>Zentr. Aaregranit<br>ppm | Veränderter<br>Zentr. Aaregranit<br>ppm | Prozentuale<br>Abnahme |
|--------------------------------|---|---|------------------------|
| Co                             | 19  | ~7                                      | >60                    |
| Pb*                            | 23  | 12                                      | ~50                    |
| V                              | 15  | ~7                                      | ~50                    |
|                                | %   | %                                       |                        |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1.05                                      | 0.38                                    | 64                     |
| FeO                            | 0.70                                      | 0.12                                    | 83                     |
| MnO                            | 0.05                                      | ~0.01                                   | ~80                    |

\* Nur ein Analysenpaar verwendbar. Pb meist unter der Nachweisgrenze von 6 ppm.

As wurde nicht gemessen. Die Gehalte von Ni, Cu und Cr liegen durchwegs unter den Nachweisgrenzen.

In der Nähe einiger untersuchter Kluftpyrite befanden sich kleinere, ältere sulfidische Vererzungen. Der Einfluss solcher Lagerstätten auf den Spurenelementgehalt der Kluftpyrite ist mehrfach betont worden.

### 4.3. Schlussbemerkungen

Es ist evident, dass die SIMS wichtige Analysenergebnisse über die Spurenelementverteilungen im Pyrit liefern kann. Diese stehen vor allem mit der Genese des Wirtkristalls in Beziehung, können aber auch spätere Veränderungen aufzeigen.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit zeigen deutlich, dass integrierende Spurenanalysen (sogenannte «Bulk-Analysen») von Pyriten oft nur zufällige Werte ergeben können.

Wahrscheinlich wären SIMS-Analysen geeignet, auch andere Mineralarten sinnvoll zu untersuchen.

### Literaturverzeichnis

- BERNARD, J.H. et al. (1968): Hydrothermal ore deposits of the Bohemian Massif. Intern. Geol. Congress, XXIII session, Prag 1968, Guide to Excursion 22 AC.
- CAMBEL, B. und JARKOVSKÝ, J. (1967): Geochemie der Pyrite einiger Lagerstätten der Tschechoslowakei. Vydavatelstvo Slovenskej akadémie vied Bratislava, CSSR.
- DILLEN, H. und GIJBELS, R. (1981): Etude de la distribution de quelques éléments en traces dans la pyrite par analyseur ionique. J. Microsc. Spectrosc. Electron. 6, 179-194.
- DILLEN, H. (1983): Ionenmicroscopische studie van de verdeling van spurenelementen in laaggeleerde staalsoorten en pyriet. Dissertation Universität Antwerpen.
- FLEISCHER, M. (1955): Minor elements in some sulphide minerals. Econ. Geol. 50, 970-1024.
- FREY, M., BUCHER, K., FRANK, E. und MULLIS, JOS. (1980): Alpine metamorphism along the Geotrasverse Basel-Chiasso - a review. Eclogae geol. Helv. 73/2, 527-546.
- GRAESER, S. (1965): Die Mineralfunde im Dolomit des Binnntales. Schweiz. mineral. petrogr. Mitt., 45/2, 597-795.
- HEGEMAN, F. (1943): Die geochemische Bedeutung von Kobalt und Nickel im Pyrit. Zeitschr. angew. Mineral., 4, 122-239.
- LAEMMLEIN, G.G. (1946): Über die Entstehung flacher Kristalle mit «weissen Streifen». Aus dem Russischen übersetzt; Schweizer Strahler (1972), 2/12, S. 430-440.
- MERCOLLI, I., SCHENKER, F. und STALDER, H.A. (1984): Geochemie der Veränderungen von Granit durch hydrothermale Lösungen. Schweiz. mineral. petrogr. Mitt., 64, 67-82.
- MULLIS, JOS. (1976): Das Wachstumsmilieu der Quarzkristalle im Val d'Illeiez (Wallis, Schweiz). Schweiz. mineral. petrogr. Mitt., 56, 219-268.
- PARKER, R.L. (1973): Die Mineralfunde der Schweiz. Neubearbeitung durch H.A. Stalder, F. de Quervain, E. Niggli und St. Graeser. Verlag Wepf & Co. Basel.
- POTY, B.P., STALDER, H.A. und WEISBROD, A.M. (1974): Fluid Inclusion Studies in Quartz from fissures of Western and Central Alps. Schweiz. mineral. petrogr. Mitt., 54, 717-752.
- PURDY, J.W. und STALDER, H.A. (1973): K-Ar Ages of fissure minerals from the Swiss Alps. Schweiz. mineral. petrogr. Mitt., 53/1, 79-98.
- RYKART, R. (1984): Zum Quarzwachstum in einer zentralalpiner Kluft. Schweizer Strahler, 6/10, 417-421.
- STALDER, H.A., SICHER, V., LUSSMANN, L. und SCHENKER, F. (1980): Die Mineralien des Gotthardbahntunnels und des Gotthardstrassentunnels N2. Verlag Repof AG, Gurnellen.
- VAUGHAN, D.J. und CRAIG, J.R. (1978): Mineral chemistry of metal sulfides. Cambridge University Press.