

Holger Lüschen<sup>(1)</sup>, Josef Paul<sup>(2)</sup>, Bernhard Schnetger<sup>(1)</sup>, Hans-Jürgen Brumsack<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup>Institut für Chemie und Biologie des Meeres, ICBM, Oldenburg

<sup>(2)</sup>Institut für Geologie und Paläontologie, Göttingen

Email: Holger.Lueschen@icbm.de

## Einleitung

Der permische Kupferschiefer des mitteleuropäischen Zechsteinmeeres ist ein bituminöser Mergel. Zahlreiche Arbeiten beschäftigen sich mit den Mechanismen der Mineralisation der Buntmetalle, da Pb, Zn und z.T. Cu in für Schwarzschiefer untypischen Anreicherungen vorkommen. Zunächst wurde für die Anreicherungen das syngenetische Prinzip der Mineralisation favorisiert. Heute geht man davon aus, daß ein mehrstufiger Prozeß für die Anreicherung der Buntmetalle verantwortlich ist [1]. Die hochauflösende Untersuchung des Kupferschiefers soll eine weitere Differenzierung der Anreicherungsmechanismen ermöglichen.

Es wurde ein 2,19 m mächtiger Kupferschiefer (T 1) des niederrheinischen Beckens (Lintforter Staffel, Niederwald 1) in 1,5-2 cm Abständen beprobt (Abb.1) und bisher mit der Röntgenfluoreszenzanalyse, Verbrennungsanalyse (LECO) und Coulometrie (UIC) im Hinblick auf Haupt- und Spurenelementgehalte untersucht. Der Sedimentkern durchteuft weiterhin das liegende Zechsteinkonglomerat (S1) und den hangenden Zechsteinkalk (Ca 1). Ausgehend von einem Ablagerungszeitraum von 20.000 - 100.000 Jahren ergibt sich eine zeitliche Auflösung von ca. 200-1000 Jahren pro Probe.

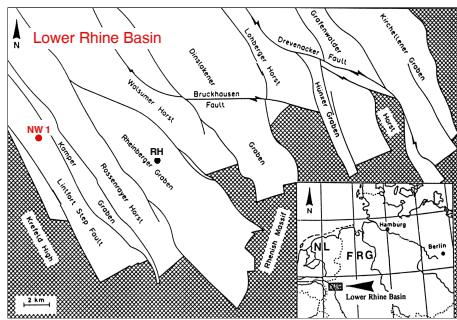


Abb. 1: Karte der Probenstandorte Niederwald 1 (NW 1) und Rheinberger Heide (RH) im niederrheinischen Becken.

## Diskussion

Die stärksten Anreicherungen im Kupferschiefer gegenüber dem mittleren Tonschiefer [5] treten mit Ausnahme von Ba im Abschnitt T1 I auf (Abb. 4). Zn zeigt im Abschnitt T1 III sogar ein geringeres Zn/Al-Verhältnis als der mittlere Tonschiefer.

Fe, Mo, As, V, U, Co, Ni, Mn und Cu wurden vermutlich hauptsächlich syngenetisch oder frühdiagenetisch im Kupferschiefer fixiert. Die Anreicherungen liegen in dem Bereich von rezenten anoxischen Systemen oder Kreide-Schwarzschiefern. Die Bildung von framboidalem Pyrit mit einer leichten Schwefelisotopie ( $\delta^{34}\text{S} = -35$  bis  $-45\%$ ) weist auf eine syngenetische Pyritbildung hin [6].

Die anomal starken Anreicherungen der Elemente Zn und Pb, welche nach Mo in T1 I am zweitstärksten angereichert sind, lassen sich nicht wie bei den CTBE-Schwarzschiefern mit einer niedrigen Sedimentationsrate und fluvialtem Eintrag (Pb) oder durch eine syngenetische Akkumulation von Zn aus angereichertem Meerwasser (hydrothermale Aktivität) erklären [7]. Zn und Pb wurden wahrscheinlich erst durch diagenetische Prozesse wie z.B. Ersatz von Fe im Pyrit oder durch spätdiagenetische Fällung der Sulfide fixiert.

Im niederrheinischen Becken wird das Karbon direkt vom Kupferschiefer bzw. vom wenig mächtigem Zechsteinkonglomerat überlagert. Das Rotliegende fehlt ganz. Eine Zufuhr von Zn-, Pb-, aber auch von Ba-Ionen konnte in aufsteigenden heißen, sauren, hypersalinen Lösungen, deren Zirkulation durch einen benachbarten Pluton im Krefelder Gewölbe angetrieben wurde, aus dem liegenden Karbon in den Kupferschiefer erfolgen. Ba wird erst im hangenden Kupferschiefer unter oxischen Bedingungen als Baryt fixiert [8]. Die typischen Cu-Anreicherungen findet man nur wenn dem Karbon das Rotliegende aufliegt.

## Danksagung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die diese Arbeit unter dem Zeichen BR 775/9-1 unterstützt.

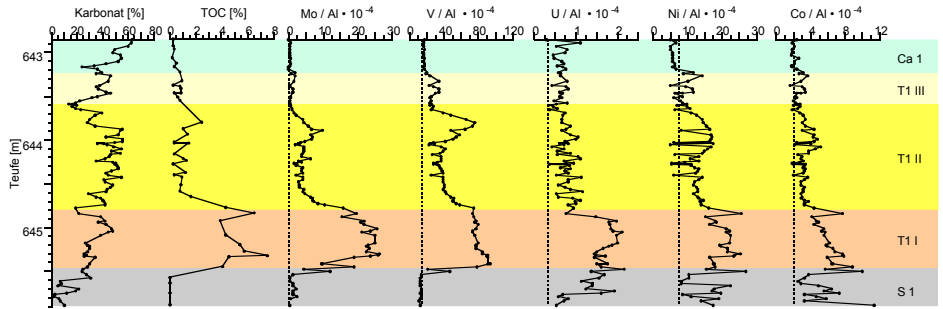


Abb. 2: Die Zyklizität des Kupferschiefers spiegelt sich im TOC- und Spurenelementgehalt wider (gestrichelt: mittlerer Tonschiefer).

## Zyklizität des Kupferschiefers

Anhand des Karbonat/Ton-Verhältnisses kann der Kupferschiefer überregional in die Einheiten T1 I-III eingeteilt werden (Abb. 2) [2]. Die Zyklen werden auf Schwankungen des Meeresspiegels des Zechsteinmeeres [3] oder auf die Variabilität der Chemokline [2] zurückgeführt.

Am Übergang von T1 I und T1 II ist der Kern NW 1 stark pyritisiert (Abb. 3) [4]. Die von Schwark (1992) vorgenommene Unterscheidung in die Abschnitte T1 Ila und T1 IIb anhand des Dolomitierungsgrads am Kern Rheinberger Heide (Abb. 1) kann nicht nachvollzogen werden [4]. Die Mn-, Mg-, und Ca-Konzentrationen des Kerns NW 1 korrelieren gut über die gesamte Länge des Kupferschiefers und das CaO/MgO-Verhältnis (1-1,75) ist dem von Dolomit (1.39) ähnlich.

Auch anhand der Mo/Al-, V/Al-, U/Al-, Ni/Al-, Co/Al-Verhältnisse erscheint eine Identifizierung der Zyklen T1 I-III möglich. Mo, V und z.T. U sind wegen der guten Korrelation mit TOC wahrscheinlich hauptsächlich an organisches Material gebunden. Die Elemente Ni und Co weisen zusätzlich eine hohe Affinität zu S (Pyrit) auf.

## Epigenetische Mineralisation

Die deutlichsten Anreicherungen zeigen Zn und Pb (Abb. 3). Cu ist mit Konzentrationen unter 80 mg/kg nur wenig angereichert. Die stärksten Cu-Anreicherungen findet man parallel zum Auftreten von Pyrit im Zechsteinkonglomerat, dem T1 I und an dem Übergang zwischen T1 III und dem hangenden Zechsteinkalk. Zn zeigt die stärksten Anreicherungen (bis zu 2%) nicht im Kupferschiefer selbst, sondern knapp unterhalb im liegenden Zechsteinkonglomerat in einer Pyritkonzentration. Die Einheit T1 III weist Zn-Gehalte bis zu 0,5 % auf. Pb ist im hangenden Kupferschiefer T1 I am stärksten angereichert. Hohe Pb-Anreicherungen findet man auch in den Abschnitten T1 II und T1 III. Dies steht im Gegensatz zu der gewöhnlichen Zonierung Cu-Pb-Zn, wie sie in Polen oder der hessischen Senke auftritt. Das Ba/Al-Verhältnis ist über große Strecken konstant. Im Abschnitt T1 III tritt mit einem Ba/Al-Verhältnis von ca.  $200 \cdot 10^{-4}$  ein deutlich ausgeprägtes Maximum auf.

Cu, Zn, Pb, Fe und S zeigen keinen Zusammenhang mit dem Gehalt an organischem Material. As weist wie Co und Ni eine starke Affinität zum S (Pyrit) auf.

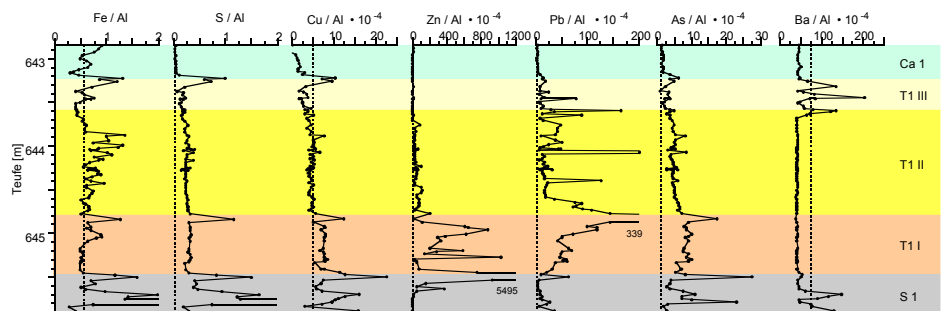


Abb. 3: Verteilung von Fe und S, den Buntmetallen, As und Ba im Kern Niederwald 1 (gestrichelt: mittlerer Tonschiefer).

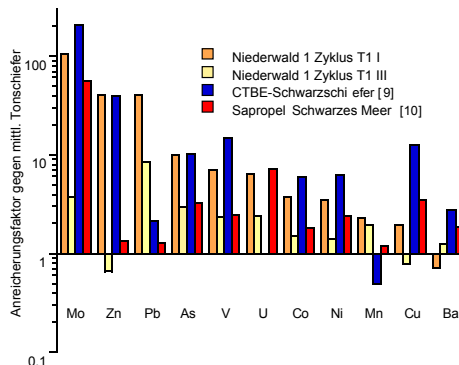


Abb. 4: Vergleichende Darstellung der Anreicherungs-faktoren gegenüber mittlerem Tonschiefer in den Kupferschieferzyklen T1 I und T1 III sowie im Kreide-Schwarzschiefer und dem Schwarzen Meer.

## Literatur

- [1] Sun und Püttmann (1997), Applied Geochemistry 12: 577-592
- [2] Paul (1982), Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft 133: 771-605
- [3] Gerlach und Knitzschke (1978), Zeitschrift für Angewandte Geologie 24: 214-221
- [4] Schwark (1992), Dissertation, RWTH Aachen: 186
- [5] Wedepohl (1971), Physics and Chemistry of the Earth 8: 307-333
- [6] Marowsky (1969), Contributions to Mineralogy and Petrology 22: 290-334
- [7] Brumsack (1990), Cretaceous Resources, Events and Rhythms, 75-119
- [8] Vaughan et al. (1989), Economic Geology 84: 1003-1027
- [9] Arthur (1986), North Atlantic Palaeoceanography, Geological Society Special Publication No. 21: 447-462
- [10] Lüschen (1998), Diplomarbeit: 134