THESEN

zu der an der Fakultät für Geowissenschaften, Geotechnik und Bergbau der Technischen Universität Bergakademie Freiberg eingereichten Dissertation:

"EPR-Untersuchungen an Quarz, Scheelit und Fluorit aus hochthermalen Seltenmetallvererzungen"

von Dipl.-Min. Michael Plötze

Gutachter:
Prof. Dr. rer. nat. habil. D. Wolf, Freiberg
Prof. Dr. rer. nat. habil. S.S. Hafner, Marburg
Dr. S.M. Sukharzhevski, St. Petersburg

Die Arbeit ordnet sich in die Untersuchungen zu Seltenmetallagerstätten u.a. des Erzgebirges/Vogtlandes ein. Diese Lagerstätten werden als Typuslagerstätten seit langem bearbeitet und sind unter minerogenetischen Gesichtspunkten sehr gut erforscht. Detailkenntnisse über genesekritische Eigenschaften von typischen Mineralen dieser Vererzungen sind - von klassischen Spurenelement- sowie Einschlußuntersuchungen abgesehen - dagegen weitaus seltener. Um diese Lücke zu verringern, die konkrete Anwendbarkeit moderner spektroskopischer Methoden zu erproben sowie zu einem tieferen Verständnis der Spurenelementgeochemie solcher Minerale durch die Klärung der Art des Spurenelementeinbaus (Einschlüsse, substituierend oder interstitiell, Valenzzustand) beizutragen, wurden mit der Methode der EPR-Spektroskopie der Bestand, die Konzentration und das Verhalten paramagnetischer Zentren in Quarz, Scheelit und Fluorit aus hochthermalen Bildungen der Sn-W-Paragenese im Gebiet des Erzgebirges/Vogtlands charakterisiert und unter Einbeziehung spurenelementgeochemischer Daten genetische Aussagemöglichkeiten überprüft.

Folgende genetische Typen von Sn-W-Vererzungen sind in der betrachteten Region bekannt:

- Mineralisationen in Gang-Greisen-Systemen (Sn-W-Vererzungen im Endo- und im Exokontakt kleiner Li-F-Granitintrusionen sowie W-Vererzungen ohne sichtbare Beziehung zu Li-F-Graniten),
- schichtgebundene Mineralisationen (Scheelit in Ca-Skarnen, in Skarnoiden, sowie in Fluorit-Quarz-Metasomatiten bzw. Gängen mit Quarz und tw. mit Karbonaten und Fluorit als Gangarten).

Am Beispiel der Zinnerzlagerstätte Ehrenfriedersdorf wurden die Auswirkungen untersucht, die verschiedene geologische Faktoren auf Zentreninventar und -konzentration sowie den Spurenelementgehalt in Quarzen aus Quarz-Kassiterit-Wolframit-Gängen haben.
In den Quarzen konnten u.a. die Spektren von $[AlO_4]^0$-, $[TiO_4/M^+]^0$-, $[TiO_4]^-$- und O_2^{3-}-Zentren registriert werden. Die Untersuchungsergebnisse zeigen, daß die Al-Zentrenkonzentration von der Dosisleistung und Energiedosis der natürlichen Bestrahlung bestimmt wird. Die chemische Zusammensetzung der Fluida sowie ihre durch unterschiedliches Nebengestein hervorgerufenen Veränderungen und spätere hydrothermale Überprägungen der Gangmineralisation wirken sich in entscheidendem Maße auf den Anteil zentrenbildend bzw. modifizierend als Kompensatoren eingebauter Spurenelemente aus. So

konnte mit Annäherung im Gangprofil an kalkige Nebengesteinshorizonte eine Zunahme der $[AlO_4]^0$-Zentrenkonzentration im Quarz festgestellt werden.
In der Kinetik der $[AlO_4]^0$- bzw. $[TiO_4/Li^+]^0$- Zentren in gesteinsbildenden Quarzen aus der Tiefbohrung GS-1 im Eldzhurtinskij Granit im Großen Kaukasus (Rußland) widerspiegelt sich das metastabile Gleichgewicht der Prozesse der Zentrenbildung durch Bestrahlung und ihrer Zerstörung durch das thermische Regime. Die Temperaturen von 70°C bzw. 100°C, bei der die $[AlO_4]^0$- bzw. $[TiO_4/Li^+]^0$-Zentren noch registrierbar sind, werden als die Schwellentemperaturen TT unter den konkreten natürlichen Bestrahlungsverhältnissen interpretiert. Sobald die in situ-Temperatur im Profil unterhalb dieser Werte liegt, werden mehr Zentren gebildet als zerstört. Die Zunahme der Zentrenkonzentration im Bohrprofil wird dann durch die Zeit nach Unterschreiten von TT und die mit sinkender Temperatur immer schwächer werdende Ausheizung (fading) charakterisiert.

Durch die komplexe Untersuchung der Scheelite unter kombinierter Anwendung verschiedener Methoden sollten Kriterien und Abhängigkeiten gefunden werden, um z.B. auch für Proben a priori unbekannter Zuordnung den genetischen Bildungsbereich feststellen zu können. Die an exemplarischen Vertretern unterschiedlicher Typen von Scheeliten aus Vorkommen im Gebiet des Erzgebirges/Vogtlandes durchgeführten festkörperspektroskopischen (Fotolumineszenz, EPR) und spurenelementgeochemischen (AES, PIXE) Untersuchungen haben ergeben, daß die kristallchemischen Besonderheiten des Scheelits eine klare genetische Zuordnung zulassen.
Die Scheelite zeigen EPR-Spektren von Mn^{2+}- und $[MnF_4]^{2-}$-Zentren. Weiterhin konnten tetragonale und durch zusätzliche Aufspaltungen erkennbare rhombischen Gd^{3+}- Zentren sowie durch Bestrahlungsprozesse gebildete $[SiO_4]^{3-}$- Defektelektronenzentren identifiziert werden. Erstmals wurden an natürlichen Scheeliten Tieftemperaturmessungen durchgeführt und die Signale von Ce^{3+}-Zentren gefunden.
Nach der Charakteristik der Zentren können durch die EPR Gangscheelite und solche aus Skarnoiden von Scheeliten aus Skarnen und Metasomatiten unterschieden werden: Die Proben aus Skarnoiden zeichnen sich durch intensive und z.T. sehr scharfe Spektren des Mn^{2+}-Zentrums und das Fehlen von $[MnF_4]^{2-}$- oder anderen EPR-Zentren in vergleichbarer Intensität aus. Die EPR-Spektren der Scheelite aus Skarnen und Metasomatiten sind komplex aufgebaut. Außerdem kann bei ihnen eine, durch Wechselwirkungen lokal stark angereicherter paramagnetischer Zentren (Clusterung) hervorgerufene hohe Linienbreite beobachtet werden. Gangscheelite werden durch Mn2+-Zentren in einem breiten Konzentrationsbereich charakterisiert. Die Scheelite aus der Lagerstätte Zinnwald heben sich durch ein spezifisches Zentreninventar ab. Dieser Scheelit, der aufgrund der z.T. extrem hohen Konzentrationen von U und Th einer stärkeren natürlichen Bestrahlung ausgesetzt war, zeigt trotz mittlerer Gehalte an Mn und Ce deutlich niedrigere Mn^{2+}- und Ce^{3+}-Zentrenkonzentrationen als alle anderen untersuchten Proben, was auf Valenzzustandsänderungen durch natürliche Bestrahlungsprozesse zurückgeführt werden kann. Das intensive Auftreten durch Bestrahlung gebildeter Defektelektronenzentren $[SiO_4]^{3-}$ ist ein weiteres wichtiges Indiz für die hohe Strahlenbelastung dieser Scheelite.

Als drittes Mineral wurden rosa-braun bis braun gefärbte Fluorite EPR-spektroskopisch, spurenelementanalytisch (INAA, ICP-MS) sowie lumineszenzspektroskopisch (optische Absorption, Fotolumineszenz) untersucht. Diese Fluorite sind durch die Anwesenheit paramagnetischer Zentren von schweren REE^{3+} und Mn^{2+}, ein charakteristisches Absorptionsspektrum, eine lichtempfindliche Mn^{2+}-Fotolumineszenz und hohe Gehalte an Mn und REE (besonders der schweren) charakterisiert. Die ungewöhnliche Färbung ist auf den gleichzeitigen Einbau von schweren REE und Mn und eine natürliche Bestrahlung durch hohe Th-Gehalte zurückzuführen. Rosa-braun bis braun gefärbte Fluorite sind typomorph für

hochthermale, in Zusammenhang mit Li-F-Graniten stehende Sn-W-Lagerstätten, wo es im Dachbereich der Intrusionen zu der für die Farbeffekte notwendigen Anreicherung von F, Mn, REE und Th im mineralbildenden Milieu kommt.

Die EPR-Spektroskopie liefert aufgrund ihrer hohen Empfindlichkeit und spezifischen Untersuchungsergebnisse zusätzliche über geochemische Aussagemöglichkeiten hinausgehende Kriterien zur Trennung genetisch unterschiedlicher Typen. Als die wichtigsten Faktoren haben sich die natürlichen Bestrahlungsprozesse sowie der Einfluß geochemischer Parameter bei der Mineralbildung herausgestellt.