

SCHICHTGEBUNDENE Pb-Zn-Cu ERZVORKOMMEN IN KAILIAS BEI DAFNOUDI (ZENTRALES MENIKIONGEBIRGE, NE-GRIECHENLAND)

V. Tzialidis*, K. Katirtzoglou**, P. Stefanidis, G. C. Amstutz*

Kurzfassung: Vorgestellt werden Ergebnisse mineralogisch-geochemischer Untersuchungen des Pb-Zn-Cu-Vorkommens Kailias (Menikiongebirge, NE-Griechenland). Die Erzführung ist an vermutlich jungmesozoische, nur schwach metamorphosierte Gesteine gebunden. Es handelt sich um geringmächtige, schichtgebundene Erz-anreicherungen, die durch niedrige Metallgehalte gekennzeichnet sind. Aufgrund unterschiedlicher pH- und Eh-Bedingungen erfolgte eine Zonierung in einen oberen, an karbonatisches Material gebundenen Pb-Zn-Horizont, und eine untere Cu-Zone, die mit silikatischem Nebengestein verknüpft ist. Für die Erze wird eine syngenetisch-sedimentäre Genese in einem flach-marinen Ablagerungsraum plausibel gemacht. Aufgrund der Analysen kann davon ausgegangen werden, daß die Metalle aus den umgebenden metamorphen Grundgebirgsgesteinen stammen.

Abstract: Mineralogical-geochemical investigations were carried out on a Pb-Zn-Cu-ore occurrence near Kailias (Menikion, N-Greece). The ore minerals are concentrated in anchimetamorphic rocks of probably mesozoic age. The ore deposits are strata-bound, showing only low metal contents. Due to different pH- and Eh-conditions during formation, two ore zones are to be distinguished: a lower Cu-zone, which is related to silicate rocks, and an upper Pb-Zn-zone, which is bound to carbonate rocks. Several aspects support a syngenetic-sedimentary mode of ore formation in a shallow water basin. The most probable source of the base metals are metamorphic basement rocks, leached by meteoric waters.

1. Einleitung

Die Rila-Rhodope-Masse ("RRM") ist bekannt für ihre zahlreichen kleinen und armen Erzvorkommen, zwischen denen sich nur vereinzelt größere Metallanreicherungen nachweisen lassen. In den letzten Jahren sind verschiedene dieser Vorkommen Gegenstand systematischer Untersuchungen gewesen.

Das in der südlichen RRM gelegene Menikiongebirge ist bis heute unvollständig geologisch kartiert und lagerstättenkundlich bearbeitet. Dennoch sind einige kleine Erzkörper bekannt (z.B. Kailias, Agriani, Alistrati), die im Rahmen eines Großprojekts des Griechischen Geologischen Dienstes (IGME) vor allem zur Erkundung von Au-Vorkommen untersucht wurden.

* Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld, 236, D-6900 Heidelberg.
** IGME, Frangon 1, GR-546 26 Thessaloniki.

Gegenstand vorliegender Untersuchungen war der zentrale Teil des Gebirges, das hier Erhebungen bis zu 1485 m erreicht. Das rund 250 km² große Arbeitsgebiet liegt in der Präfektur Serres, ca. 120 km NE Thessaloniki (Abb.1).

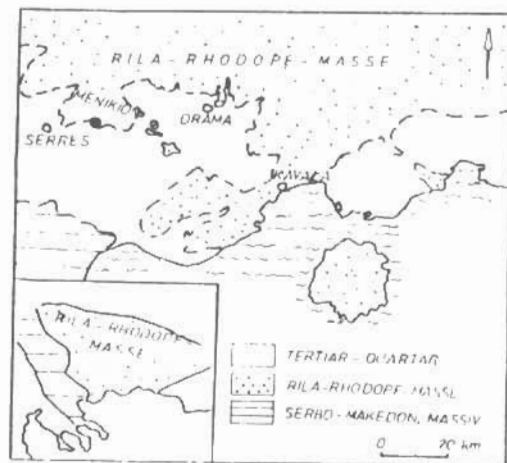


Abb. 1: Geographische Lage des Arbeitsgebietes.

Vorliegende Arbeit befaßt sich in erster Linie mit Problemen der Geochemie und Lagerstättenkunde - unter besonderer Berücksichtigung metallogenetischer Aspekte.

2. Geologischer Rahmen

In geologischer Hinsicht befindet sich das Arbeitsgebiet im Menkiongebirge, am S-Rand der RRM, deren geologische Neuaufnahme durch DE BOER (1970) und KRONBERG et al. (1970) zu folgender Dreigliederung des auf insgesamt rund 12000 m Mächtigkeit geschätzten RRM-Kristallins führte:

- Untere Schiefergneis-Folge
- Marmor-Folge
- Obere Schiefergneis-Folge.

Neuere Arbeiten unterteilen das Kristallin in zwei Einheiten: eine untere, sog. Pangäon-Einheit und eine obere, sog. Sidironeron-Einheit (PAPANIKOLAOU & PANAGOPOULOS 1981). Die Sidironeron-Einheit wird von Orthogneisen, Glimmerschiefern, Amphibol-

ten, geringmächtigen Marmorlagen sowie Magmatiten aufgebaut. Die Pangäon-Einheit läßt sich in drei Stufen gliedern: eine untere Stufe mit Paragneisen, Glimmerschiefern und Amphiboliten, eine mittlere Marmorserie und eine obere Stufe, gekennzeichnet durch eine Marmor-Glimmerschiefer-Wechselagerung. Beide Einheiten werden durch eine NW-SE verlaufende tektonische Linie getrennt. Entlang dieser Linie wurde die Sidironeron-Einheit nach Süden auf die Pangäon-Einheit aufgeschoben (PAPANIKOLAOU 1986).

Geologisch gehört das untersuchte Gebiet zur "Unteren Schiefergneis-Folge" bzw. zur "Pangäon-Einheit". Der geologische und tektonische Aufbau des Arbeitsgebietes weist die typischen Merkmale der RRM auf. Die Grundgebirgsgesteine, die letztmals unter grünschiefer-faziellen Bedingungen metamorphosiert wurden, sind sekundär mehr oder weniger stark umgewandelt (chloritisiert, serizitisiert, kaolinitisiert).

Von besonderer Bedeutung ist ein im Gebiet zwischen Dafnoudi und Anastasia lückenhaft aufgeschlossener, geringmächtiger (max. 1.50 m), niedrigmetamorpher Grünschiefer/Marmor-Horizont, der stratigraphisch zwischen Grund- und Deckgebirge vermittelt. Er zeichnet sich durch erhöhte Erzgehalte aus (s. Kap. 5).

3. Metallogenese im südostmediterranen Raum

Nach PETRASCHECK (1960, 1963, 1982) sind alle sulfidischen Pb-Zn-Vorkommen Südosteuropas, wengleich durchaus verschiedener Alters und ungleicher Entstehung, Produkte der alpidischen Metallogenese und bilden in ihrer Gesamtheit eine Pb-Zn-Erzprovinz. In der RRM unterscheidet er einen "rhodopischen" Pb-Zn-(Sb-) Erzbezirk und einen "ägäischen" Pb-Zn-(Ba-) Bezirk, wobei die wichtigsten Erzführungen mit dem eozänen bis pliozänen, synorogenen bis subsequenten, sauren Magmatismus verknüpft sind. Die wichtigsten Pb-Zn-Erzkörper der Rhodopen-Region sind von BITZIOS et al. (1981) und NESBITT et al. (1988) beschrieben worden.

CHALKIAS et al. (1988) gehen in Griechenland von mehreren Erzbildungsphasen mit einem Schwerpunkt ab der Jura/Kreide-Grenze aus. Aufgrund Pb-isotopischer Untersuchungen unterscheiden sie ebenfalls einen "rhodopischen oder nordgriechischen" und einen "ägäischen" Bezirk, wobei die Erzvorkommen der RRM zur "rhodopischen" Gruppe gehören.

In der RRM sind neben größeren, reicheren, magmatogenen Lagerstätten auch kleinere, ärmere Erzkörper bekannt, die keine eindeutigen Beziehungen zu plutonischen oder vulkanischen Aktivitäten aufweisen. Derartige Erzvorkommen sind in der Regel schichtförmig bzw. schichtgebunden. Derartige Pb-Zn-Erze in Karbonatgesteinen werden heute als "Mississippi Valley-Type" (MVT) bezeichnet (z.B. SCHNEIDER & WALTHER 1988).

Unter Berücksichtigung verschiedener Kriterien lassen sich zwei Haupttypen schichtgebundener Pb-Zn-Erzvorkommen in Karbonaten unterscheiden (Tab.1):

Tab. 1: Merkmale schichtgebundener Pb-Zn-Vorkommen in Karbonatgesteinen (nach AMSTUTZ & FONTBOTE 1983).

	TYP A	TYP B
Paläogeographische Position	im Kontakt zum Grundgebirge	innerhalb einer Karbonatserie
Muttergestein	Dolomit, Sandstein, seltener: Konglomerat, Mergel, Kalk, Pelit	Dolomit, Kalk
Paragenese	relativ komplex	relativ einfach
Pb/Zn-Verhältnis	≈ 1	< 1
Spurenelementführung	höhere Gehalte an Cu, Co, Ag, Au, Ni	sehr niedrig
Beispiele	Laisvall/Schweden	Bleiberg

4. Erzvorkommen im Menikiongebirge

MACK (1964) war der Erste, der Hinweise auf Erzvorkommen gab. ZACHOS & MARATOS (1965) bzw. MARATOS & ANDRONOPOULOS (1966) haben erstmals die Erzanreicherung in Kailias bei Dafnoudi sowie kleine Erzgänge in Agio Pneuma, Emmanouil Papas, Alistrati und Kallithea beschrieben. Neuere Untersuchungen wurden von BITZIOS et al. (1981), NESBITT et al. (1988), STEFANIDIS (1988; 1989), KATIRTZOGLU et al. (1989) und CHATZIKIRKOU (in Vorb.) durchgeführt.

Heute sind in Menikion folgende Erzvorkommen bekannt:

- Die sulfidische Anreicherung in Kailias bei Dafnoudi
- Ein sekundärer Erzkörper sowie jüngere Gänge in Agriani

schiefern beim Chalasmenos Lakkos, 1,5 - 2 km nordwestlich von Agriani

- Gangförmige Fe-Oxidierze mit Pyritspuren im Gebiet zwischen Agio Pneuma und Emmanouil Papas
- Ein Fe-Oxidkörper im Gebiet zwischen Alistrati und Skopia
- Kleine, z.T. gangförmige, lokal Pyrit und PbS führende, z.T. als Erzkonglomerat auftretende Limonit-Siderit-Vorkommen in der Gegend von Kallithea.

Die schichtgebundene Anreicherung in Kailias bei Dafnoudi war Schwerpunkt dieser Untersuchung. Sie wird im nächsten Kapitel detailliert beschrieben.

Pb-Zn-Schlacken- sowie Cu-As-Speißhalden sind im Zentralmenikion weit verbreitet. Gehäufte Vorkommen finden sich nördlich von Agriani, zwischen Agriani und Charitomeni und bei Kallithea. Sie sind Dokumente früheren Bergbaus und Verhüttung.

5. Das Erzvorkommen Kailias bei Dafnoudi

Das Erzvorkommen "Kailias" befindet sich zwischen den Dörfern Dafnoudi und Anastasia, ca. 25 km östlich Serres (Abb.2).

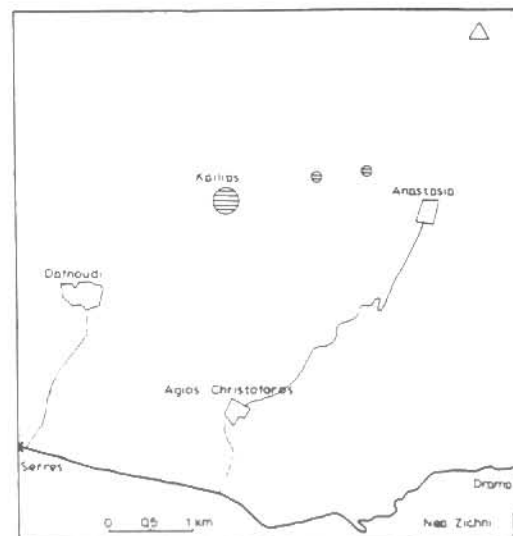


Abb. 2: Untersuchungsgebiet mit Lage des Erzvorkommens.

5.1. Geologie

Das Untersuchungsgebiet besteht aus Gneisen des Grundgebirges, einer diesen aufliegenden Grünschiefer-Karbonat-Einheit sowie neogenen und alluvialen Sedimentbildungen (Abb.3).

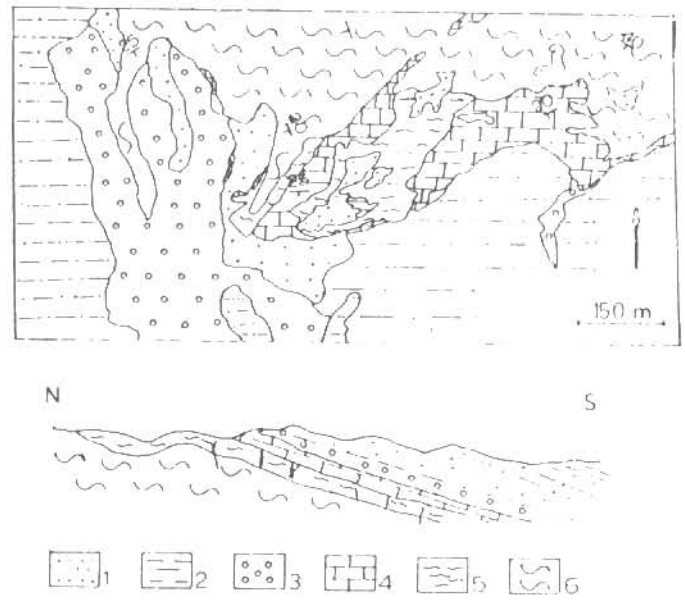


Abb. 3: Geologische Karte der Umgebung des Erzvorkommens Kailias mit schematischem N-S- Schnitt:

- 1: Quartär. 2: Sande, Tone, Mergel (Tertiär). 3: Konglomerat (Tertiär). 4: Karbonat-Zone (Pb-Zn). 5: Grünschiefer-Zone (Cu). 6: Grundgebirge.

Bei den Grundgebirgsgesteinen handelt es sich um stark alterierte, feinkörnige, teils dunkelgrün gefärbte Hornblende-gneise, teils um hellere Zweiglimmergneise, denen vereinzelt Amphibolitlinsen eingelagert sind.

Im Hinblick auf die Erzführung wichtig ist die Silikat-Karbonat-Einheit, die maximal nur 1,5 m mächtig wird und den Gneisen konkordant auflagert. Sie besteht aus zwei Teilen: einer unteren Zone, aufgebaut von einem feinstkörnigen, stark alterierten Chlorit-Hellglimmerschiefer, der bereichsweise eine erhöhte Karbonatführung aufweisen kann, und einem oberen Horizont aus fein- bis mittelkörnigem, weißem Calcitmarmor sowie feinkörnigem, bräunlichem dolomitischen Marmor (Verhältnis Calcit/Dolomit ca. 3:2). Beim Dolomit handelt es sich um eine frühdigenetische Bildung, da die Dolomitpartikel feinkristallin sind, die Mächtigkeit der Einheit gering ist und eine erhöhte Porosität fehlt. Beide Marmortypen sind lokal in variablem Ausmaß silifiziert.

Im Gegensatz zu den Gneisen und Amphiboliten des Grundgebirges zeigt diese Silikat-Karbonat-Folge eine nur sehr schwache ("anchi-") metamorphe Überprägung. Trotzdem sind in dieser Zone keine Fossilien oder Reste organischer Substanz gefunden worden. Sie ist auf regionaler Ebene nur in Form einzelner, der Abtragung entgangener Schollen überliefert.

Den Abschluß der stratigraphischen Abfolge bilden bis max. 80 m mächtige tertiäre, unter marinen bis brackischen Bedingungen abgelagerte Lockersedimente. Es handelt sich vorwiegend um Wechsellagerungen von sandigen Tonen und gipsführenden Mergeln, deren Basis ein etwa 50 m mächtiger Konglomerathorizont aus kalkig-tonig verkitteten Marmorgeröllen darstellt.

Der schichtförmig zwischen Grundgebirge und nicht-metamorphem Deckgebirge eingeschaltete silikatisch-karbonatische Horizont zeigt eine mehr oder weniger konstante Streichrichtung von 60 - 70° bei einem SE-Einfallen von 20 - 25°. Sämtliche geologische Einheiten des Untersuchungsgebietes sind bruchtektonisch beansprucht, wobei das Grundgebirge vergleichsweise am intensivsten zerklüftet ist. Während diese vorwiegend SW-NE-streichenden Klüfte jedoch nur untergeordnet vererzt sind, zeigt die Grünschiefer-Marmor-Zone durchweg SE-NW-orientierte Spaltenfüllungen von Fe-Oxiden/Hydroxiden.

5.2. Erzvorkommen

Im Gebiet von Kailias lassen sich phänomenologisch verschiedene Arten von Erzführung unterscheiden:

- An einen Karbonathorizont gebundene Pb-Zn-Anreicherungen

steinen

Im Vergleich dazu jüngere, geringmächtige (max. 1 cm) Fe-Oxid/Hydroxid-Gängchen, die überwiegend in den erzführenden Bereichen aufsetzen

Erzführende Quarzgänge, die in den kristallinen Nebengesteine auftreten.

5.3. Pb-Zn-Cu-Erzführung

Die untersuchte erzführende Schiefer-Marmor-Zone in Kailias hat eine flächenhafte Ausdehnung von 650 x 250 m. Die Pb-Zn-Erze treten ausschließlich im Karbonatbereich der Zone auf. Die Cu-Anreicherung ist dagegen auf die tieferliegenden Grünschiefer bzw. die obersten Abschnitte des Gneises beschränkt.

Die obere = Pb-Zn-Zone ist durch folgende Merkmale charakterisiert:

- a) Die Erzanreicherung ist schichtgebunden.
- b) Die Erzführung ist generell an dolomitische Partien gebunden, wobei eine dolomitische Zusammensetzung jedoch nicht notwendigerweise Voraussetzung für erhöhte Erzgehalte sein muß.
- c) Die sulfidische Primärparagenese besteht aus Galenit, Sphalerit, Pyrit, Markasit, untergeordnet Fahlerz und Chalkopyrit; als Sekundärphasen treten Galmei, Cerussit, Limonit und Hämatit auf. Gangarten sind Calcit, Dolomit und Quarz sowie geringe Mengen von Baryt und Fluorit.
- d) Das Erz erscheint vorwiegend in Form massiver Konkretionen, seltener feinverteilt im Muttergestein; mikroskopisch sind vereinzelt unregelmäßig geformte, µm-mächtige Adern diagenetischer Bildung nachweisbar. In allen Formtypen kommen die gleichen Erzminerale vor. Die Konkretionen sind überwiegend rundlich bis oval geformt und weisen unterschiedliche Größen auf: der Durchmesser bzw. die Längserstreckung beträgt im Schnitt 1-5 mm, seltener über 1 cm. Die feine Verteilung der Erze im Muttergestein ist durch die Anchimetamorphose bedingt.
- e) Auf diagenetische Prozesse zurückgehende Rissbildung und Brekzierung sind typische Gefügemerkmale. In mikroskopischer Hinsicht entspricht das Gefüge dem (makroskopischen) Typ "diagenetic intraformational breccia" (Gefügetyp 7 nach AMSTUTZ & FONTBOTE 1982).
- f) Die Erzgehalte nehmen von SW nach NE sukzessive ab. Der Calcitanteil nimmt zu und das Muttergestein wird immer erdiger.

Erzgehalt des Karbonathorizontes schwankt zwischen 0 und 7% (Durchschnittskonzentration: 0.5% PbS, 0.4% ZnS, 0.2% CuFeS₂); der Gehalt an PbS und ZnS in den erzreicheren Abschnitten liegt bei durchschnittlich 4%.

g) Die Erze (vor allem ZnS) sind im Süden stärkeren Oxidationsprozessen unterworfen worden.

Die untere = Cu Zone zeigt folgende Besonderheiten:

- a) Sie ist ebenfalls schichtgebunden. Muttergestein der Erze ist silikatisches Material der Grünschiefer Zone und der obersten Bereiche des Grundgebirges.
- b) Die Erzparagenese besteht aus Kupferkies (vorherrschend) sowie Pyrit und wenig Bleiglanz; daneben erscheinen Chalkosin, Covellin und sekundäre Oxide.
- c) Das Erz tritt ader- bis gangförmig auf; die Gängchen sind im Schnitt 10 cm lang und 1 cm mächtig; die Anzahl der Gänge ist gering. Die längeren und mächtigeren Spalten treten im Bereich des Grundgebirges auf.
- d) Die Risse sind diagenetisch bedingt. Mikroskopisch entspricht das Gefüge dem (megaskopischen) Typ "diagenetic veining and brecciation" (Typ 8 nach AMSTUTZ & FONTBOTE 1982).
- e) Chalkopyrit ist intensiv verwittert und tektonisch beansprucht. Es findet sich fast kein Kristall ohne mit sekundären Cu-Sulfiden und Oxiden gefülltem Rissen und Spalten.
- f) Erzreichere Partien enthalten Cu-Gehalte > 0.5%; in einer Probe wurde eine Cu-Konzentration von 3% bestimmt; die mittleren Erzgehalte (gemessen mit AAS) betragen: 1.3% CuFeS₂, 0.09% PbS, 0.06% ZnS.
- g) Die mit Fe Oxiden belegten Trennflächen sind jünger. Es handelt sich um die gleichen Spaltbildungen, die auch in der Pb-Zn Zone auftreten.

5.4. Geochemie

Die geochemische Untersuchung der Proben erfolgte mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) und Atomabsorptionsspektrometrie (AAS). Die Ag- und Au-Konzentration mancher Proben wurde mit der Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) bestimmt. Der Karbonatgehalt wurde mit der Karbonatbombe, der S-Gehalt mit dem LECO-Gerät gemessen. Die Ergebnisse der Haupt- und Spurenelementanalysen sind in Tabelle 5.4.111t. Die As- und Sb-Gehalte lagen stets unter der

Nachweisgrenze des jeweils angewandten Verfahrens.

Die Karbonat-Zone zeigt hinsichtlich der Hauptelemente eine wechselhafte Zusammensetzung, wobei vor allem die Si-, Ca-, Fe- und Mg- Gehalte starken Schwankungen unterworfen sind. Die Spurenelementgehalte schwanken ebenfalls deutlich. Erzführende Partien weisen im Unterschied zu erzfreien Bereichen eine abweichende Spurenelementführung auf (Tab.2).

Tab. 2: Elementgehalte der erzführenden Einheit¹⁾

	Karbonat-Zone		Silikat-Zone	
	a	b	a	b
SiO ₂	11.46	0.50 - 31.02	49.09	36.38 - 55.62
TiO ₂	0.07	0.02 - 0.14		
Al ₂ O ₃	1.08	0.26 - 12.30	11.71	3.78 - 15.12
Fe ₂ O ₃	1.81	0.20 - 5.82	5.99	2.20 - 21.53
FeO	2.62	0.21 - 7.61	2.49	0.93 - 6.34
MnO	0.36	0.03 - 1.05	0.27	0.10 - 1.09
MgO	9.96	0.12 - 19.90	2.18	0.45 - 3.15
CaO	34.04	17.22 - 56.00	8.15	4.62 - 17.50
Na ₂ O	0.08	Sp. - 0.47	2.14	0.05 - 2.80
K ₂ O	0.28	0.03 - 0.80	2.84	1.44 - 3.78
P ₂ O ₅	0.11	0.01 - 0.50	0.90	0.55 - 1.58
Pb	4528	6 - 40402	750	14 - 5850
Zn	2898	15 - 22573	436	55 - 3000
Cu	538	4 - 5407	4644	19 - 30000
Ag	6.6	Sp. - 46	15.3	Sp. - 44
Co	17	Sp. - 130	16	10 - 30
As	0.7	Sp. - 24	1.3	Sp. - 4
V	3	Sp. - 9		
Ba	295	Sp. - 1286		
Cr	220	1 - 1688		
Ni	22	1 - 297	8	5 - 10
Sr	170	62 - 346		
Zr	43	8 - 69		

¹⁾ Hauptelemente in [%], Spurenelemente in [ppm]

a = arithmetischer Mittelwert, b = Variationsbereich

(Anzahl der Analysen: Karbonat-Zone: 37, Silikat-Zone: 9)

Erzreiche Proben zeigen stets höhere Pb/Zn-Verhältnisse als erzarme bzw. -freie. (durchschnittlich 4.3 vs. 1.1). Die größten nachgewiesenen Pb-, Zn- bzw. Cu-Konzentrationen betragen

4.1, 2.3 bzw. 0.5%. Die Pb- und Zn Gehalte sind mit dem Ca/Mg Verhältnis streng negativ korreliert. Erzreichere Proben sind immer an höheren MgO-Führung (> 40% Dolomit) gebunden; das durchschnittliche Ca/Mg-Verhältnis dieser Proben liegt bei 2.9. Erzarme Proben dagegen sind durch sehr hohe Ca/Mg Verhältnisse gekennzeichnet; das mittlere Verhältnis beträgt 64.1. Cu tritt i.a. zurück, Cu-Konzentrationen sind in den erzreichen Partien stets höher als in den erzarmen. Es besteht eine positive Korrelation zwischen Cu und Ca, wobei Ca überwiegend an Calcit gebunden ist. Mit AAS sind in manchen Proben Ag-Gehalte bis zu 46 ppm, im Mittel: 5.9 ppm bestimmt worden. Die Verteilung des Ag ist unregelmäßig, z.T. ist Ag mit Cu positiv korreliert.

Die untere erzführende (= Silikat) Zone kann Ca reich oder -arm sein, wobei der Ca-Gehalt stets von unten nach oben zunimmt. Die Pb- und Zn-Führung ist vergleichsweise niedrig (mittleres Pb/Zn-Verhältnis ca. 1). Proben mit einem Ca/Mg-Verhältnis über 5 führen höhere Pb-, Mg-reiche dagegen (Ca/Mg Verhältnis unter 5) höhere Zn-Mengen. Der Cu-Anteil ist gegenüber der Karbonat-Zone stark erhöht: die höchste Konzentration betrug 3%. Die höchsten Cu-Gehalte treten in CaO-reichen Partien auf. Zwischen Cu-Konzentration und Ca/Mg-Verhältnis besteht eine positive Korrelation. Ag tritt in der Silikat-Zone mit Gehalten bis zu 44 ppm (im Schnitt: 12.2 ppm) auf. In erzreichen Partien sind Ag und Cu wie in der Karbonat-Stufe gut korreliert.

Die Neutronenaktivierungsanalyse eines Bleiglanzes und Pyrits aus der oberen Zone erbrachte die in Tab. 3 dargestellten Werte. Diese Probe unterscheidet sich geochemisch deutlich von anderen, nachweislich hydrothermal-epigenetisch ausgefallten Bleiglanzen Nordgriechenlands (vgl. CHALKIAS 1989).

5.5. Pb- und S-Isotopie

Pb- und S-Isotopenanalysen nordostgriechischer Erze wurden im Rahmen archäometallurgischer Untersuchungen am Max Planck Institut für Kernphysik in Heidelberg durchgeführt. Die Altersabschätzung beruhte auf dem Pb-Entwicklungsmodell von STACEY & KRAMERS (1975), die geochemische Eingrenzung des Pb-Lieferreservoirs auf dem Ansatz von ZARTMANN & DOE (1979). Die Auswertung der S-Isotopendaten orientierte sich an OHMOTO & RYE (1979). Eine ausführlichere Diskussion dieser Problematik findet sich in CHALKIAS et al. (1988).

Tab. 3: Ausgewählte Elementgehalte [ppm] eines Pyrits und Bleiglanzes aus der Karbonat-Zone (CHALKIAS 1989).

	PYRIT	BLEIGLANZ
Fe	430000	8300
Cu	120	945
Zn	265	31200
Ag	9	148
Au	0,09	0,70
As	4	313
Sb	171	165
Sn	358	884
Co	4	12
Ni	10	33

Die Pb-Analysen zeigen, daß 1) alle ägäischen und nordgriechischen Erze ähnliche Pb-Isotopenverhältnisse aufweisen, die mit nur wenigen Ausnahmen auf derselben Pb-Entwicklungslinie liegen, und 2) das Erzvorkommen in Kailias ein Pb Modellalter von 140 Ma (etwa Grenze Jura/Kreide) aufweist. Die Lage der Pb-Isotopenverhältnisse im $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ Diagramm deutet auf eine überwiegende Herkunft des Bleis aus der Oberkruste.

Die S-Isotopieuntersuchung eines Bleiglanzes des Kailias ergab einen $\delta^{34}\text{S}$ -Wert von +6,22 ‰ ein gewisser Hinweis darauf, daß der Schwefel des Erzvorkommens aus den umgebenden Gesteinen oder aus älteren Bildungen stammt bzw. unter Mitbeteiligung sulfatreduzierender Bakterien fraktioniert wurde.

6. Genese des Erzvorkommens Kailias

Aufgrund der vorliegenden Befunde zeichnet sich im Hinblick auf die Genese des Kailias Erzkörpers folgender Ablauf ab:

a) Die Erze wurden syngenetisch auf dem Grund eines flachmarinen Beckens gebildet. Erz und Muttergestein haben die gleiche geologische Geschichte erlebt. Eine erste Metallanreicherung im Muttergestein erfolgte diagenetisch durch wässrige Lösungen erhöhter Temperatur, wobei die Erzfällung eng mit frühdiagenetischem Dolomit verknüpft ist. Die Metamorphose bewirkte nicht nur keine nennenswerte Anreicherung, sondern vielmehr eine Zerstreuung gewisser Erzmengen.

b) Die Ausscheidung erfolgte unter schwach reduzierenden Bedingungen, welche in einzelnen, lokal isolierten Teilen der Senke geherrscht haben. In diesen Beckenteilen wurde der vorhandene Sauerstoff zur Oxidation der organischen Substanz aufgebraucht. Da in der Karbonat-Silikat-Zone Fossilien fehlen, kann davon ausgegangen werden, daß sämtliches evtl. vorhandenes organisches Material unter Freisetzung von S abgebaut worden ist.

c) Da vom Cu über Pb zum Zn die Affinität zum S abnimmt, kam es zuerst zur Fällung des Cu-Sulfids im unteren Teil der heutigen Erzzone. Die Ausscheidungsreihe der oberen Zone ist aufgrund mikroskopischer Untersuchungen folgende: Pyrit/Markasit, Kupferkies, Zinkblende, Bleiglanz.

d) Die Metalle stammen aus den umgebenden Kristallingesteinen, die relativ hohe Buntmetallgehalte führen; meteorische Wässer stellten das Lösungs- und Transportmedium der Metallionen dar. S könnte auch durch die Tätigkeit sulfatreduzierender Bakterien gebildet worden sein; die so entstandenen S-Mengen dürften im Vergleich zum Gesamtschwefelangebot jedoch klein gewesen sein.

e) Die Bildungstemperatur der Erzminerale dürfte relativ niedrig sein, da der Ag-Gehalt des Galenits kleiner als die Sb-Konzentration ist (SCHROLL 1975/76).

f) Außer Karbonaten fehlen in der erzführenden Zone Evaporite bzw. Hinweise auf das Vorhandensein hochsaliner Fluide sowie Reste organischer Substanz, die eine verstärkte Stofflaugung und Migration bewirken.

Gegen eine magmatische Herkunft der Metalle spricht:

- 1) In der Umgebung von Kailias sind keinerlei magmatische Aktivitäten belegbar.
- 2) Geophysikalisch ist in der Region kein subvulkanischer Körper erkennbar.
- 3) Magmatisch-derivierte Anreicherungen weisen komplexere Erzparagenesen auf.
- 4) Der Spurenelement-Gehalt magmatischer bzw. hydrothermalen Erze ist im allg. höher als die hier bestimmten Werte.

Indizien einer syngenetisch-sedimentären Genese des Erzvorkommens sind dagegen:

- a) Das schichtgebundene Auftreten der Erze in einer anchimeta-

- b) Die enge Beziehung der Erzführung mit frühdiagenetischer Dolomitisierung.
- c) Die relativ einfache Paragenese bzw. die z.T. extrem geringen Begleit- und Spurenelementgehalte: sedimentärer Bleiglanz ist stets arm an Fe, Co, Cu, Ag und Sb (z.B. SCHROLL 1975/76); für hydrothermales PbS sind höhere Durchschnittswerte und größere Streubreiten charakteristisch. Sedimentärer Pyrit führt sehr wenig Cu, Co und Ni; das Co/Ni-Verhältnis ist kleiner 1 (FLEISCHER 1955).
- d) Im Dreiecksdiagramm Cu-Pb-Zn und Ag-Cu-Pb+Zn fallen die meisten Proben ins Feld der Sediment-Hosted-Pb-Zn-, keine aber ins Feld der vulkanogenen Massivsulfiderzvorkommen (GUSTAFSON & WILLIAMS 1981).
- e) Das Gefüge ist typisch für sedimentär-diagenetische Bildung.

7. Resume

- 1) Neben vielen, z.T. größeren Lagerstätten in der RRM, die genetisch mit magmatischen Prozessen korreliert werden können, treten vereinzelt auch kleine, ärmere Vorkommen auf, die im sedimentären Milieu entstanden sein könnten; beide Typen von Erzvorkommen gehören zwar zur selben metallogenetischen Provinz, unterscheiden sich jedoch deutlich in geometrischer, geochemischer und isotopengeochemischer Hinsicht.
- 2) Bei regional ähnlichen Pb-Verhältnissen weicht das Erzvorkommen Kailias mit einem Pb-Modellalter von 110 Ma deutlich von anderen, in der Regel hydrothermal gebildeten Sulfidangericherungen des nordgriechischen Raumes ab.
- 3) Muttergestein und Erze dürften jungmesozoischen Alters und während der alpidischen Orogenese nur schwach metamorph überprägt worden sein.
- 4) Das Auftreten der Pb-Zn-Erze in Dolomit, ihre Paragenese und die relativ geringen Metallgehalte sprechen für ein Erzvorkommen vom "Mississippi Valley"- (B)- Typ.
- 5) Die Zonierung in eine obere Pb-Zn- und eine untere Cu-Zone erfolgte aufgrund der unterschiedlichen Affinität der Buntmetalle zum S.
- 6) Die Metalle sind aus dem metamorphen Grundgebirge abzuleiten. Ihre Anreicherung in der erzführenden Zone erfolgte im Zusammenhang mit deren frühdiagenetischer Dolomitisierung.

Weitere Untersuchungen (Gesteins- und Erzmikroskopie, Geochemie), die die bisher vorliegenden Erkenntnisse vertiefen und die Argumentation auf eine breitere Basis stellen sollen, sind im Gange.

8. Literatur

- AMSTUTZ, G.C. & FONTBOTE, L. (1982): Diagenetic behaviour and crystallization sequences of sulfides and ore minerals in sediments. - *Estudios geol.*, 38, 313-321, Madrid.
- AMSTUTZ, G.C. & FONTBOTE, L. (1983): Observations on the genesis of strata-bound Pb-Zn (F-Ba-) deposits in carbonate rocks. *Int. Conf. on Mississippi Valley Type Lead-Zinc Deposits (Proc. Vol. Univ. Missouri, Rolla)*, 536-545.
- BITZIOS, D., CONSTANTINIDES, D., DEMADES, E., DEMETRIADES, A., KATIRTZOGLU, C. & ZACHOS, S. (1981): Mixed sulphide mineralization of the Greek Rhodope. - IGME, 118 p., Athens (unpubl. internal report)
- CHALKIAS, S. (1989): Geochemische und isotope-geochemische Untersuchungen an Mischsulfidvorkommen PbS-ZnS-FeS-CuFeS (Ag-Au) aus Zentralmakedonien und Thrakien, NE-Griechenland. - Diss. Univ. Heidelberg.
- CHALKIAS, S., VAVELIDIS, M., SCHMITT-STRECKER, S. & BEGEMANN, F. (1988): Geologische Interpretation der Blei-Isotopen-Verhältnisse von Erzen der Insel Thasos, der Agäis und Nordgriechenlands. In: G.A. WAGNER & G. WEISGERBER (eds): *Antike Edel- und Buntmetallgewinnung auf Thasos*, 59-74, Bochum.
- DE BOER, H.U. (1970): Geologisch-petrographische Untersuchungen im Rhodopen-Massiv Griechisch-Ostmazedoniens. Der Menikion-Bergzug nordöstlich Serrai. - *Beih. Geol. Jb.* 88, 43-79, Hannover.
- FLEISCHER, B.v. (1957): Spurenelemente in einigen Sulfiden. *Z. Ang. Geol.* 3:183-186, Berlin.
- GUSTAFSON, L.B. & WILLIAMS, N. (1981): Sediment-hosted stratiform deposits of copper, lead and zinc. - *Econ. Geol.*, 75th Anniversary Vol: 139-178, New Haven.
- KRONBERG, P., MEYER, W. & PILGER, A. (1970): Geologie der Rila-Rhodope-Masse zwischen Strimon und Nestos (N-Griechenland). - *Beih. Geol. Jb.*, 88, 133-180, Hannover.
- NESBITT, R.W., BILLET, M.F., ASHWORTH, K.L., DENIEL, C., CONSTANTINIDES, D., DEMETRIADES, A., KATIRTZOGLU, C., MICHAEL,

- C., MPOSKOS, E., ZACHOS, S. & SANDERSON, D. (1988): The geological setting of base metal mineralisation in the Rhodope region, northern Greece. - In: BOISSONNAS, J. & OMENETTO, P. (eds): Mineral deposits within the European Community, 499-514, Brüssel.
- PAPANOKOLAOU, D. (1986): Geologie von Griechenland. - 240 S., Athen (Griechisch)
- PAPANIKOLAOU, D. & PANAGOPOULOS, A. (1981): Observations on the structural style of Southern Rhodope, Greece. - *Geol. Balk.*, 11, 13-22, Sofia.
- PETRASCHECK, W.E. (1960): Die alpin-mediterrane Pb Zn-Provinz. - *Erzmetall.*, 13, 199-204, Stuttgart.
- PETRASCHECK, W.E. (1963): Die alpin-mediterrane Metallogenese. - *Geol. Rdsch.*, 53, 376-389, Stuttgart.
- PETRASCHECK, W.E. (1982): Introduction. In: DUNNING, F.W., MYKURA, W. & SLATER, D. (eds): Mineral deposits of southeast Europe, 1-12, London.
- SCHNEIDER, H.-J. & WALTHER, H.W. (1988): Erzlagerstätten in Sedimenten. In: H.FUCHTBAUER (ed.): *Sedimente und Sedimentgesteine*, II, 569-681, Stuttgart.
- SCHROLL, E. (1975/76): Analytische Geochemie. Bd. I, 292 u. Bd. II, 374p, Stuttgart.
- SCHROLL, E. (1985a): Blei Zink Lagerstätten in Sedimenten. *Arch. Lagerst.forsch.*, 6, 157-165, Wien.
- SCHROLL, E. (1985b): Geochemische Parameter der Pb Zn Vererzung in Karbonatgesteinen und anderen Sedimenten. *Arch. Lagerst.forsch.*, 6, 167-178, Wien.
- STEFANIDIS, P. (1989): Bericht über die geologisch-lagerstättenkundliche Kartierung der Gebiete um Agriani und Dafnoudi, Serres-Präfektur. 34p, Thessaloniki (IGME, unveröff.).