**Nagra**
Nationale
Genossenschaft
für die Lagerung
radioaktiver Abfälle

**Cédra**
Société coopérative
nationale
pour l'entreposage
de déchets radioactifs

**Cisra**
Società cooperativa
nazionale
per l'immagazzinamento
di scorie radioattive

# TECHNISCHER BERICHT 88-30

## GENESE, ALTERATION UND REZENTES FLIESS-SYSTEM DER URANLAGERSTÄTTE KRUNKELBACH (MENZENSCHWAND, SÜDSCHWARZWALD)

Beda Hofmann FEBRUAR 1989

Mineralogisch-petrographisches Institut
der Universität Bern
Baltzerstrasse 1, 3012 Bern

Parkstrasse 23 5401 Baden/Schweiz Telephon 056/20 55 11

**Nagra**
Nationale
Genossenschaft
für die Lagerung
radioaktiver Abfälle

**Cédra**
Société coopérative
nationale
pour l'entreposage
de déchets radioactifs

**Cisra**
Società cooperativa
nazionale
per l'immagazzinamento
di scorie radioattive

# TECHNISCHER BERICHT 88-30

## GENESE, ALTERATION UND REZENTES FLIESS-SYSTEM DER URANLAGERSTÄTTE KRUNKELBACH (MENZENSCHWAND, SÜDSCHWARZWALD)

Beda Hofmann FEBRUAR 1989

Mineralogisch-petrographisches Institut
der Universität Bern
Baltzerstrasse 1, 3012 Bern

Parkstrasse 23 5401 Baden/Schweiz Telephon 056/20 55 11

Der vorliegende Bericht wurde im Auftrag der Nagra erstellt. Der Autor hat seine eigenen Ansichten und Schlussfolgerungen dargestellt. Diese müssen nicht unbedingt mit denjenigen der Nagra übereinstimmen.

Le présent rapport a été préparé sur demande de la Cédra.
Les opinions et conclusions présentées sont celles de l'auteur et ne correspondent pas nécessairement à celles de la Cédra.

This report was prepared as an account of work sponsored by Nagra. The viewpoints presented and conclusions reached are those of the author(s) and do not necessarily represent those of Nagra.

## VORWORT

Die vorliegende Arbeit wurde im Herbst 1985 unter Leitung von Prof. Tj. Peters begonnen. Es ist mir ein Bedürfnis, all jenen zu danken, die mir im Laufe meiner Arbeit geholfen haben und ohne deren Unterstützung diese Arbeit nicht in dieser Form zustande gekommen wäre.

Herrn Prof. Tj. Peters danke ich für die Überlassung des interessanten Themas und die Betreuung.

Diese Arbeit wurde von der Nagra finanziell und logistisch unterstützt, insbesondere bin ich den Herren Dr. A. Gautschi, Dr. P. Baertschi und Dr. U. Frick für Unterstützung und Diskussionen zu Dank verpflichtet.

Der Konzessionsinhaberin der Grube Krunkelbach, Gewerkschaft Brunhilde (Uetze/Hannover), insbesondere deren Geschäftsführer, Dr. W. Hamma, danke ich für die grosszügige Erlaubnis, mehrfach in der Grube Krunkelbach Proben entnehmen und untersuchen zu können sowie für die Überlassung von Bohrkernmaterial. Herrn W.D. Bültemann danke ich für Hilfe bei der Probenahme und für viele Auskünfte. Herrn Dr. H.W. Bültemann danke ich für Diskussionen und Literaturhinweise.

Diese Arbeit wurde parallel zu einer Dissertation von J.P.L. Dearlove (AERE Harwell und CCAT Cambridge) durchgeführt. Für die Zurverfügungstellung alphaspektrometrischer Daten der Wasserproben und für Diskussionen möchte ich ihm und Dr. D. Green (CCAT) danken.

Die stabilen Isotopen an Mineralien wurden von Dr. A.E. Fallick im Scottish Universities` Research and Reactor Centre (SURRC) in Glasgow gemessen. Ich danke ihm für die Messungen und für hilfreiche Diskussionen. Dr. A.B. Mackenzie (SURRC) und Dr. R. Alexander (SURRC, jetzt PSI) danke ich für alphaspektroskopische resp. INAA-Messungen.

Herrn O. Antonsen vom PSI (Würenlingen) danke ich für die Uran- und Gasanalysen sowie für die Hilfe bei der Probenahme.

Für interessante Diskussionen über die U/Pb-Alterproblematik bin ich Dr. J. Eikenberg (ETHZ, jetzt PSI) dankbar.

Am Mineralogisch-petrographischen und am Geologischen Institut der Universität Bern ist mir von verschiedenster Seite Hilfe zugute gekommen:

Frau R. Maeder danke ich für die sorgfältigen B-, Li- und Na-Analysen. J. Megert und H. Huber für die Herstellung vieler An- und Dünnschliffe. C. Halmes möchte ich für die von ihm durchgeführten, zeitaufwendigen Arbeiten mit dem Programm PHREEQE danken. PD Dr. R. Oberhänsli und PD Dr. I. Mercolli danke ich für die Hilfe bei Mikrosonden- resp. XRF-Problemen.

Frau Prof. E. Jäger danke ich für die Möglichkeit, an der Abteilung für Isotopengeologie Ar-Messungen an Illiten messen zu lassen. Für die Messarbeit danke ich D. Baltzer und R. Caluori.

Frau H. Haas danke ich für Gesteinsdichtebestimmungen und Herrn F. Zweili für die REM-Aufnahmen.

Eine Reihe von am Mineralogisch-petrographischen Institut tätigen (oder tätig gewesenen) Personen haben mich bei der Probenahme, bei vielerlei Geräteproblemen und mit Hinweisen und Diskussionen unterstützt: PD Dr. T. Armbruster, Dr. C. Bläuer, C. Boehm, J. Bucher, D. Kurz, H. Horn, M. Hügi, Dr. P.C. Lichtner, Dr. M. Mazurek, F. Meyer, Dr. J. Meyer, Prof. Dr. E. Niggli, Dr. U. Raz, K. Schenk-Wenger, Dr. F. Schenker, N. Waber, Dr. C. Wenger.

Meinen Eltern danke ich für mit ihnen durchgeführte Exkursionen und für die Deutsch-Korrektur des Textes.

Irma Hofmann-Le Blanc möchte ich für die tatkräftige Unterstützung und Aufmunterung sowie für viel Verständnis während der dreijährigen Arbeit an meiner Dissertation besonders herzlich danken!

## ZUSAMMENFASSUNG

In der Uranerzgrube Krunkelbach im Südschwarzwald wurden Erzgänge, Granit in verschiedenen Umwandlungsstadien, wasserführende Zonen und Grundwasserproben mineralogisch und geochemisch untersucht und mit Gesteins- und Wasseranalysen aus der näheren und weiteren Umgebung verglichen. Diese Untersuchungen wurden durchgeführt, um die Genese und Geschichte der Lagerstätte abzuklären und um geochemische Prozesse zu untersuchen, die in einem Endlager radioaktiver Abfälle wichtig sein könnten.

Die Grube Krunkelbach liegt im Hochschwarzwald und somit im vermutlichen Einzugsgebiet eines Teils der Tiefengrundwässer im Kristallin der Nordschweiz. Das Studium der Grundwässer im Schwarzwaldkristallin kann somit wichtige Hinweise über die frühe Evolution der Tiefengrundwässer geben.

Das Wirtsgestein der Uranvererzungen ist der unterkarbonische Bärhaldegranit. Dieser hochdifferenzierte Zweiglimmergranit mit Affinität zu einem Zinngranit weist einen relativ hohen Urangehalt (14 ± 3 ppm) und einen tiefen Thoriumgehalt (12 ± 5 ppm) auf. Das Uran ist im frischen Granit vorwiegend an magmatischen Uraninit gebunden. Dieser gesteinsbildende Uraninit stellt die Quelle des in der Lagerstätte konzentrierten Urans dar.

Hochhydrothermale Umwandlungen (300 bis 400°C) im Bärhaldegranit führten zur Ausbildung von Greisen, von Arsenkies-Cassiteritäderchen und zur Chloritisierung von Biotit. Uran wurde dabei nicht mobilisiert.

Die Uranmineralisation in der Lagerstätte Krunkelbach ist an hydrothermale Erzgänge mit Quarz, Baryt, Fluorit, Pyrit, Pechblende, Hämatit (sogenannte Eisen-Barium-Formation) gebunden. Die Erzgänge weisen hohe Konzentrationen von U, Ba, Sr, Cu, Pb (radiogen), W, Y, V, Co, As, Se, S und Li (gebunden an Cookeit) auf. Das Nebengestein der Erzgänge ist hydrothermal stark umgewandelt: Plagioklas, Kalifeldspat und Biotit wurden illitisiert.

Die Entstehung der Lagerstätte im Oberkarbon wird auf die Wechselwirkung von aufsteigenden, reduzierenden Hydrothermen mit relativ oberflächennahen, oxidierenden, tiefthermalen Lösungen erklärt. Die Uranmineralisation bildete sich durch Mischung der beiden Lösungen oder durch Reaktion der oxidierten Lösungen mit sulfidischem Erz. Die Bildungstemperaturen lagen nach mikrothermometrischen Untersuchungen an fluiden Einschlüssen und nach Sauerstoffisotopenwerten hydrothermaler Mineralien zwischen 100 und 300°C. Die Salinität lag bei 0 bis 7.9 eq.% NaCl und das aufsteigende Fluid hatte ein $\partial^{18}O$ von +7 bis +10‰ (relativ zu SMOW) und ein $\partial D$ von -60 bis -100‰ . Starke Schwankungen von Temperatur und Fluidzusammensetzung werden durch tektonisch bedingte, episodische Aktivität des hydrothermalen Systems, verbunden mit schnellem Aufsteigen und Kochen der Hydrothermen, erklärt. Während tektonisch ruhiger Phasen war das hydrothermale System wenig aktiv, und es gibt Anzeichen dafür, dass die Oxidation von Sulfiden im Erz während hydrothermal inaktiver Phasen durch Mikroorganismen unterstützt worden sein könnte.

Zu einem späteren Zeitpunkt wurde die Lagerstätte durch hochsaline Na-Ca-Cl-Lösungen (>20 eq.% NaCl, 150 bis 200°C, $\partial^{18}O$ 0 bis +5‰, $\partial D$ -40 bis -52‰) überprägt. Dieses Ereignis ist altersmässig mit dem tertiären Pb-Verlust von Pechblenden und mit der ebenfalls alttertiären Intrusion von Olivinnephelinitgängen zu korrelieren und steht wahrscheinlich im Zusammenhang mit der Bildung des Oberrheingrabens.

K/Ar-Altersbestimmungen an Illiten ergaben Alter von 120 bis 208 Ma. Diese Werte sind als Mischalter zwischen dem oberkarbonischen Primäralter der Lagerstätte, der tertiären Überprägung und Einflüssen des rezenten Fliesssystems zu interpretieren. Die K/Ar-Alter korrelieren positiv mit den $\partial D$-Werten der Illite. Die K-Ar-Alter sind in diesem Fall nicht geeignet, das Primäralter der Lagerstätte zu eruieren.

Die Oxidation der Lagerstätte mit der Bildung von Eisenhydroxiden, Uranylmineralien, Kaolinit, Beidellit und dem Ba-Al-Phosphat Gorceixit ist nach Datierungen an cogenetischen sekundären Uranmineralien mindestens 260 bis 340 ka alt. Kaolinit, Beidellit und Goethit der Oxidationsphase weisen stabile Isotopenwerte auf, die für eine Bildung in Wasser sprechen, welches gegenüber dem heutigen Grundwasser schwerer war (wärmeres Klima).

Der Haupturanträger der Lagerstätte, Pechblende ($UO_2$), wurde durch die tertiäre hydrothermale Überprägung und die Lagerstättenoxidation beeinflusst. Die hydrothermale Beeinflussung bewirkte bevorzugt bei faserig ausgebildeter Pechblende einen starken Verlust von radiogenem Pb und eine Aufnahme von Ca. Bei der Oxidation der Pechblende entwickelt sich eine Mikroporosität, und es findet eine Neubildung von Uranylphasen statt. Im Gegensatz zur hydrothermalen Überprägung ist Pb während der Oxidation weitgehend immobil; die Pechblenden nehmen sogar noch Pb aus der Umgebung auf.

Neben Pechblende sind Schichtsilikataggregate aus Illit und Cookeit im primären Erz Uranträger. Im oxidierten Erz ist Uran an Uranylmineralien, Eisen- und Manganhydroxide und an Tonmineralien gebunden.

Die Hydrogeologie der Grube Krunkelbach ist durch die bergmännischen Arbeiten gestört. Das ausgepumpte Wasser (20 bis 30 l/s) entspricht rund 14% des im oberflächlichen Einzugsgebiet von 3.7 $km^2$ gefallenen Niederschlags. Anhand der Wassertemperaturen und der Tritiumgehalte ist anzunehmen, dass alle beprobten Wässer Mischungen von vor 1953 infiltriertem mit rezentem Oberflächenwasser darstellen. Die stabilen Isotope der Grundwässer sind im Einklang mit der regionalen mittleren Jahrestemperatur von 4 bis 5°C. Die $N_2$- und Ar-Gehalte deuten auf eine Infiltration auf 1300 bis 1500 m Höhe auf dem Feldberghochplateau.

Die wichtigsten Wasserfliesswege sind hydrothermal verkieselte, tektonische Störungen. Diese entsprechen dem auch im Kristallin der Nordschweiz am häufigsten angetroffenen Typ von Wasserfliesswegen. Die am stärksten wasserführende Zone ist die Krunkelbachstörung, welche nur wenige Meter nordöstlich parallel neben dem grössten Uranerzkörper (Gang 2) liegt.

Die wichtigsten gelösten Stoffe im Grundwasser sind $Ca^{2+}$, $Na^{+}$, $HCO_3^{-}$ und $SiO_2$. Diese Stoffe machen im Mitel 86% des Analysentotals aus. Der Hauptelementchemismus kann im wesentlichen durch die Hydrolyse von Plagioklas und durch Calcitlösung erklärt werden. Calcitlösung muss auch aufgrund der $^{13}C$- und $^{14}C$-Werte der Wässer angenommen werden. Die Grundwässer sind oxidierend (8.2 bis 9.4 ppm $O_2$). Die jüngeren (tritiumreicheren) Wässer sind generell weniger mineralisiert als die älteren (tritiumärmeren). Der Hauptteil der beprobten Grundwässer ist nicht mit dem Erz im Kontakt und weist relativ niedrige Urangehalte von 4-80 ppb (Mittel 18 ppb) und gleichbleibend tiefe Sulfatgehalte von Niederschlagsniveau auf. Im Erz fliessende Wässer haben Urangehalte von einigen 1000ppb und deutlich erhöhte Sulfatgehalte.

Radium ($^{226}Ra$) wird bei der heutigen Erzoxidation nicht mobilisiert, sondern durch Copräzipitation an Baryt gebunden. Junge Baryte weisen eine gegenüber Pechblende bis 4fach höhere Alphaaktivität auf.

Die mit dem Programm PHREEQE berechneten Sättigungsindizes der häufigsten Mineralien stimmen mit den beobachteten Oberflächenbeschaffenheiten der Mineralien überein. Die Wässer sind an Baryt und Chalcedon gesättigt. Die Untersättigung an sekundären Uranmineralien auch in den Wässern der Erzzone dürfte mit der Anwesenheit von rezent ausgeschiedenem, die U-Löslichkeit kontrollierendem amorphem U-Al-Si-Hydroxid zusammenhängen.

Eine erhöhte Löslichkeit von Baryt und eventuell von Ra während einer früheren Phase der Erzoxidation wird durch Korrosionsphasen in sekundärem (Oxidations)-Baryt und durch das Überwiegen von Ba-reichen Endgliedern der Autunitreihe sowie durch das häufige Auftreten des Ba-Al-Phosphates Gorceixit belegt. Die erhöhte Barytlöslichkeit könnte durch bei der Pyritoxidation freigewordenes Thiosulfat bedingt sein.

Im Grundwasser der Grube Krunkelbach werden Tonmineralien und amorphe Fe-Hydroxide (Fraktion >0.2µ) in Mengen von typischerweise 1 bis 2 ppm in Suspension transportiert. Gegenüber den in der Lagerstätte gebildeten Tonmineralien weisen diese suspendierten Tonmineralien erhöhte Ti- und Mg-Gehalte auf. Dies ist mit einem Transport der suspendierten Feinfraktion aus den angrenzenden Ti- und Mg-reichen Gneisen über 1 bis 2 km erklärbar.

## SUMMARY

In the Krunkelbach uranium pilot-mine near Menzenschwand in the Black Forest massif (Southern Germany), U-ore veins, variably altered granite, waterbearing fractures and groundwater samples have been investigated mineralogically and geochemically and compared with rocks and groundwaters of the region. These investigations were performed in order to clarify the genesis and history of the deposit and to test the suitability of this natural accumulation of radioisotopes for the study of natural analogues of potential mobilization/retardation processes in radioactive waste repositories.

The Krunkelbach mine is situated in the higher part of the Black Forest which is a probable infiltration area for some of the deep groundwaters in the crystalline basement of Northern Switzerland. The study of groundwaters in the Black Forest can therefore give valuable information on the early evolution of the deep groundwaters in Northern Switzerland.

The host rock of the mineralizations is the Lower Carboniferous Bärhalde granite. This highly differentiated two-mica granite has affinities to tin granites. Its uranium content (14 ± 3 ppm) is quite high, while the thorium content is low (12 ± 5 ppm). Uranium in the unaltered granite occurs predominantly as magmatic uraninite. This rock-forming uraninite most probably was the source for the uranium concentrated in the ore deposit.

High-temperature (300-400°C) hydrothermal alterations in the granite led to the formation of greisens and of arsenopyrite-cassiterite veinlets and to the chloritization of biotite. Uranium was not mobilized during this alteration stage.

The uranium mineralization in the Krunkelbach deposit is bound to hydrothermal veins containing mainly quartz, baryte, fluorite, pyrite, pitchblende and hematite (so-called iron-barium-formation). The ore veins also contain high concentrations of Ba, Sr, Cu, Pb (radiogenic), W, Y, V, Co, As, Se, S and Li (bound in cookeite). The host rocks bordering the veins are highly altered; feldspars and biotite are illitized.

The genesis of the Krunkelbach deposit in the Upper Carboniferous is due to the interaction of ascending, reducing hydrothermal waters with near-surface, more oxidizing solutions of lower temperature. The uranium mineralization must have formed either due to mixing of both solutions or through the reaction of the oxidized solutions with sulfidic ore. From fluid-inclusion investigations, formation temperatures of 100 to 300°C were derived with salinities ranging from 0 to 7.9 eq% NaCl. The ascending fluid had a $\partial^{18}O$ of +7 to +10‰ and a $\partial D$ of -60 to -100‰. Strong fluctuations in temperature and fluid composition were caused by an episodic activity of the hydrothermal system triggered by tectonic events. There are indications that oxidation of the sulfidic ore during tectonically quiet phases was catalyzed by microorganisms.

Highly saline Na-Ca-Cl-brines (>20 eq% NaCl, 150 to 200°C, $\partial^{18}O$ 0 to +5‰, $\partial D$ -40 to -52‰) overprinted the deposit at a later stage. This event can be correlated with a Pb-loss of pitchblendes in the Early Tertiary and with the intru-

sion of olivine-nephelinite dykes at the same time, probably related to the formation of the Rhine Graben.

K/Ar-dating of illites yielded ages of 120 to 208 Ma. These values are most probably mixing ages produced by a partial overprinting of the Hercynian illites by the Early Tertiary event and by interaction with Quarternary groundwaters. The K/Ar-ages show a positive correlation with $\partial D$-values. The formation age of the deposit cannot be deduced from the illite ages in this case.

During the oxidation of the deposit, iron oxyhydroxides, uranyl-minerals, the clay minerals kaolinite/halloysite and beidellite and the Ba-Al-phosphate gorceixite were formed. Dating of cogenetic secondary U-minerals indicates that the oxidation phase started at least 260 to 340 ka ago and continues to the present day. Kaolinite, beidellite and goethite have stable isotopic compositions indicating that the formation of these minerals took place in water significantly heavier than to-day due to a warmer climate at that stage.

The main U-carrier in the deposit is pitchblende ($UO_2$). This mineral was affected by both the Tertiary hydrothermal event and the low-temperature oxidation. The hydrothermal event caused a loss of radiogenic Pb, especially from fibrous pitchblende, combined with an uptake of Ca. During oxidation, pitchblende alteration starts with the development of micropores and the neoformation of uranyl phases. In contrast to the hydrothermal alteration, Pb is immobile during the oxidation. Pitchblende actually takes up lead during alteration.

In addition to pitchblende, illite-cookeite-aggregates are U-carriers in the unaltered ore. In the oxidized ore, U is bound to uranyl minerals, iron- and manganese-hydroxides and clay minerals.

The hydrogeology of the Krunkelbach mine is disturbed by the mining activities. The water pumped out of the mine (20 to 30 l/s) equals about 14% of the precipitation in the surficial catchment area (3.7 $km^2$) of the mine. Water temperatures and tritium contents indicate that the groundwaters in the mine represent mixtures of pre-1953 water with recent water. The stable isotopic composition of the groundwaters is in agreement with the measured mean annual temperature of 4 to 5°C. The $N_2$- and Ar-contents of the groundwaters indicate that infiltration takes place at an altitude of 1300 to 1500 m on the nearby Feldberg.

The most important waterbearing structures are hydrothermally silicified tectonic faults. This corresponds to the type of flow-paths most commonly encountered in the basement of Northern Switzerland. The most strongly waterbearing structure is the Krunkelbach fault, situated a few m apart from, and parallel to, the largest U-ore body (vein 2).

The dominant dissolved species in the groundwater are $Ca^{2+}$, $Na^{+}$, $HCO_3^{-}$ and $SiO_2$ making up an average 86% of the totals. The main element chemistry of the groundwaters can essentially be explained as being due to plagioclase hydrolysis and calcite dissolution. Calcite dissolution must also be advocated to explain $^{13}C$- and $^{14}C$-values of the groundwaters. The groundwaters are oxidizing with $O_2$-contents of 8.2 to 9.4 ppm. The younger (tritium-rich) waters

are generally less mineralized than the older waters (with lower tritium content). Most groundwaters are not in contact with the uranium ore and show U-concentrations of 4 to 80 ppb (mean 18 ppb) and uniformly low sulphate levels. Waters flowing in the ore have U-concentrations of several 1000ppb and elevated sulphate levels.

Radium ($^{226}Ra$) is not mobilized during the current ore-body oxidation due to coprecipitation with secondary baryte. Such young barytes have alpha-activities up to 4 times as high as pitchblende.

Saturation indices of common minerals calculated with the program PHREEQE are in agreement with the surface texture (corroded/uncorroded) of these minerals in the waterbearing fractures. Chalcedony and baryte are the only minerals which are saturated. Undersaturation of secondary uranium minerals even in the ore-zone waters may be due to the presence of freshly precipitated U-Al-Si-hydroxide as a U-solubility-limiting phase.

Enhanced solubility of baryte and possibly of Ra during an earlier stage of the ore-body-oxidation is evidenced by the presence of corrosionstages in secondary barytes, the prevalence of Ba-rich members of the autunite-family and the abundance of the Ba-Al-phosphate gorceixite. Enhanced solubility of baryte might be caused by the presence of thiosulphate as a product of pyrite-oxidation.

In the Krunkelbach-mine groundwaters, clay minerals and amorphous Fe-oxyhydroxides (size $>0.2\mu$) are carried in suspension in concentrations of (typically) 1 to 2 ppm. High Ti- and Mg-contents of these suspended clay materials indicate that they have been carried in suspension from Ti-, Mg-rich gneisses over a distance of 1 to 2 km.

## RESUME

Dans la mine d'uranium de Krunkelbach, proche de Menzenschwand dans le massif de la Forêt-Noire (Allemagne du Sud), des filons de minerai d'uranium, des granites diversement altérés, des fractures aquifères et des échantillons d'eaux souterraines ont été étudiés sur le plan minéralogique et géochimique et comparés aux roches et eaux souterraines de la région. Ces investigations ont été réalisées afin de clarifier la genèse et l'histoire de ce gisement. Elles ont également pour but d'évaluer l'aptitude de cette accumulation naturelle de radioisotopes à l'étude, par analogies naturelles, des phénomènes potentiels de mobilisation et de retard dans des dépôts pour déchets radioactifs.

La mine de Krunkelbach est située dans une partie élevée de la Forêt-Noire constituant probablement une zone d'infiltration pour une partie des eaux souterraines profondes du socle cristallin du nord de la Suisse. L'étude des eaux souterraines de la Forêt-Noire peut par conséquent livrer des informations précieuses quant à l'évolution précoce des eaux souterraines profondes du nord de la Suisse.

La roche d'accueil de ces minéralisations est du granite de Bärhalde du Carbonifère inférieur. Ce granite fortement différencié à deux micas présente des affinités avec les granites à étain. Sa teneur en uranium est élevée (14±3 ppm) alors que celle en thorium est faible (12±5 ppm). L'uranium dans le granite inaltéré se présente essentiellement sous forme d'uraninite magmatique. Ce minéral constitutif de la roche représente vraisemblablement l'origine de l'uranium concentré dans le gisement.

Des altérations hydrothermales à haute température (300-400°C) dans le granite ont mené à la formation de greisens et de filonnets d'arsenopyrite-cassitérite ainsi qu'à la chloritisation de la biotite. L'uranium n'a pas été mobilisé à ce stade d'altération.

La minéralisation de l'uranium dans le gisement de Krunkelbach est liée à des veines hydrothermales contenant principalement du quartz, de la barytine, fluorine, pyrite, pechblende et de l'hématite (dite formation de fer-baryium). Les filons de minerai présentent en outre de fortes concentrations de Ba, Sr, Cu, Pb (radiogénique), W, Y, V, Co, As, Se, S et Li (lié à de la cookéite). Les roches d'accueil voisines sont fortement altérées: les feldspaths et la biotite sont illitisés.

La genèse du gisement de Krunkelbach lors du Carbonifère supérieur est due à l'interaction d'eaux hydrothermales ascendantes réductrices avec des solutions proches de la surface plus oxydantes et de température inférieure. La minéralisation de l'uranium a été engendrée par le mélange des deux solutions ou par réaction de la solution oxydante avec un minerai sulfuré. Sur la base d'études microthermométriques d'inclusions fluides et des valeurs isotopiques de l'oxygène de minéraux hydrothermaux, on déduit des températures de formation situées entre 100 et 300°C. La salinité se situait alors entre 0 à 7.9% éq. NaCl. Le fluide ascendant avait un $\delta^{18}O$ de +7 à +10‰ et un $\delta D$ de -60 à -100‰. De fortes fluctuations de température et de composition des fluides sont expliquées par une activité épisodique du système hydrothermale engendrée par des phénomènes tectoniques. Il y a

des indices que durant les périodes tranquilles sur le plan tectonique et hydrothermal l'oxydation des minerais sulfurés a été favorisée par des micro-organismes.

Lors d'une période ultérieure le gisement a été marqué par des solutions très salines de Na-Ca-Cl (>20% éq. NaCl, 150 à 200°C, $\delta^{18}O$ 0 à +5‰, $\delta D$ -40 à -52‰). Cet événement peut être correlé avec une perte de Pb des pechblendes au début du Tertiaire et avec l'intrusion à la même époque des veines d'olivine-néphélinite, probablement en relation avec la formation du Graben du Rhin.

Des datations d'illites par K/Ar ont livré des âges de 120 jusqu'à 208 Ma. Ces valeurs sont probablement le résultat de mélanges d'âges produits par une empreinte partielle de l'événement du début du Tertiaire sur les illites hercyniennes et l'interaction avec des eaux souterraines du Quaternaire. Les âges K/Ar donnent une corrélation positive avec les valeurs $\delta D$. L'âge de formation du gisement ne peut pas dans ce cas être déduit des âges de l'illite.

Lors de l'oxydation du gisement ont été formés les hydroxydes de fer, les minéraux d'uranyle, les minéraux argileux kaolinite/halloysite et beidellite ainsi que le phosphate de Ba-Al gorceixite. La datation de minéraux secondaires d'uranium cogénérés indique que la phase d'oxydation a débuté il y a au moins 260 à 340 Ma et se poursuit encore. La kaolinite, beidellite et goethite ont des compositions isotopiques stables indiquant que la formation de ces minéraux a eu lieu dans une eau nettement plus lourde qu'aujourd'hui en raison d'un climat plus chaud à cette époque.

Le principal fournisseur d'uranium au gisement est la pechblende ($UO_2$). Ce minéral a été affecté tant par l'événement hydrothermal du Tertiaire que par l'oxydation à basse température. L'événement hydrothermal a causé une perte en Pb radiogénique, spécialement de la pechblende fibreuse, combinée avec une capture de Ca. Lors de l'oxydation, l'altération de la pechblende débute par le développement de micropores et une nouvelle formation de phases d'uranyle. Contrastant avec l'altération hydrothermale, le Pb reste immobile durant l'oxydation. La pechblende capture encore du plomb lors de l'altération.

Outre la pechblende, les agrégats d'illite-cookéite apportent de l'uranium dans le minerai inaltéré. Dans le minerai oxydé l'uranium est lié aux minéraux d'uranyle, aux hydroxides de fer et de manganèse et aux minéraux argileux.

L'hydrogéologie de la mine de Krunkelbach est perturbée par les activités minières. L'eau extraite de la mine (20 à 30 l/s) correspond à environ 14% des précipitations sur la surface de captage de la mine (3.7 $km^2$). Les températures des eaux et leurs teneurs en tritium indiquent que les eaux souterraines dans la mine sont constituées par un mélange d'eaux datant d'avant 1953 et d'eaux récentes. La composition isotopique stable des eaux souterraines correspond à la température annuelle moyenne mesurée de 4 à 5°C. Les teneurs en $N_2$ et Ar des eaux souterraines indiquent que l'infiltration a lieu à une altitude de 1300 à 1500 m sur le Feldberg voisin.

Les plus importantes structures aquifères sont constituées de failles silicifiées hydrothermalement. Ceci correspond au type de voie de circulation d'eau

rencontré le plus fréquemment dans le socle cristallin du nord de la Suisse. La structure aquifère la plus importante est la faille de Krunkelbach, située à quelques mètres et parallèlement au plus grand massif de minerai d'uranium (filon 2).

Les principales espèces chimiques dans l'eau souterraine sont le $Ca^{2+}$, $Na^{+}$, $HCO_3^-$ et $SiO_2$ qui représentent en moyenne 86% du total. Le chimisme des éléments principaux des eaux souterraines peut essentiellement être expliqué par l'hydrolyse des plagioclases et la dissolution de la calcite. Une dissolution de calcite doit aussi être admise en vue des valeurs $\delta^{13}C$ et $^{14}C$ des eaux souterraines. Les eaux souterraines sont oxydantes avec une teneur en $O_2$ de 8.2 à 9.4 ppm. Les eaux les plus jeunes (riches en tritium) sont généralement moins minéralisées que les eaux plus anciennes (avec teneur en tritium plus faible). La plupart des eaux souterraines ne sont pas en contact avec le minerai d'uranium et présentent des concentrations d'uranium de 4 à 80 ppb (moyenne 18 ppb) et des teneurs en sulfates uniformément basses. Les eaux circulant dans le minerai ont des concentrations d'uranium de plusieurs milliers de ppb et des teneurs élevées en sulfates.

Le radium ($^{226}Ra$) n'est pas mobilisé par l'actuelle oxydation du massif de minerai en raison de sa coprécipitation avec de la barytine secondaire. Ces jeunes barytines ont des activités alpha allant jusqu'à 4 fois celle de la pechblende.

Les indices de saturation des minéraux communs, calculés avec le programme PHREEQE, correspondent aux textures de surface observées (corrodé/non-corrodé) de ces minéraux dans les fractures aquifères. La calcédoine et la barytine sont les seuls minéraux qui sont saturés. La sous-saturation de minéraux secondaires d'uranium, même dans les eaux de la zone du minerai, peut être due à la présence d'hydroxyde d'U-Al-Si récemment précipité limitant la solubilité de l'uranium.

Une solubilité accrue de la barytine et éventuellement du radon lors d'une phase de corrosion antérieure du minerai est mise en évidence par la présence d'étapes de corrosion de barytines secondaires, la prédominance de membres riches en Ba dans la série des autunites et l'abondance de phosphate de Ba-Al gorceixite. La solubilité accrue de la barytine pourrait être due à la présence de thiosulfate provenant de l'oxydation de la pyrite.

Dans les eaux souterraines de la mine de Krunkelbach des minéraux argileux et des hydroxydes de Fe (dimension > 0.2µm) en suspension sont transportés en concentration typique de 1 à 2 ppm. Les teneurs élevées en Ti et Mg de ces matériaux argileux en suspension indiquent qu'ils ont été transportés en suspension sur une distance de 1 à 2 km à partir de gneiss riches en Ti et Mg.

## INHALTSVERZEICHNIS


| | | |
|---|---|---|
| | Vorwort | I |
| | Zusammenfassung | III |
| | Summary | VI |
| | Résumé | IX |
| | Inhaltsverzeichnis | XII |
| | Abkürzungen | XV |
| | Verzeichnis der Figuren | XVI |
| | Verzeichnis der Tabellen (Anhang III) | XIX |
| 1. | EINLEITUNG | 1 |
| 1.1. | Problemstellung | 1 |
| 1.2. | Geologischer Ueberblick | 2 |
| 1.2.1. | Regionale Geologie | 2 |
| 1.2.2. | Geologie der Grube Krunkelbach | 9 |
| 1.2.3. | Erforschungsgeschichte | 10 |
| 2. | PETROGRAPHIE UND MINERALOGIE | 12 |
| 2.1. | Rahmengesteine des Bärhaldegranites | 12 |
| 2.2. | Der Bärhaldegranit | 13 |
| 2.3. | Hydrothermale Umwandlungen des Bärhaldegranits | 14 |
| 2.3.1. | Hochhydrothermale Umwandlungen | 14 |
| 2.3.2. | Cassiterit-Arsenopyrit-Adern in Greisenzonen | 14 |
| 2.3.3. | Vertonung und Silifizierung | 15 |
| 2.3.4. | Hämatitisierung | 16 |
| 2.3.5. | Tonmineralogie der hydrothermal umgewandelten Granite | 17 |
| 2.4. | Petrographie und Mineralogie der Erzgänge | 19 |
| 2.4.1. | Hydrothermale Stratigraphie | 19 |
| 2.4.2. | Geometrie der Oxidationszonen | 25 |
| 2.4.3. | Gangarten | 30 |
| 2.4.4. | Erzmineralogie | 33 |
| 2.4.5. | Mineralien der Oxidationsphase | 46 |
| 2.4.6. | Fragliche biogene Strukturen | 52 |
| 3. | GEOCHEMIE | 56 |
| 3.1. | Haupt- und Spurenelemente | 56 |
| 3.1.1. | Problemstellung | 56 |
| 3.1.2. | Methodik | 56 |
| 3.1.3. | Geochemie der Rahmengesteine | 57 |
| 3.1.4. | Geochemie des frischen Bärhaldegranits | 58 |
| 3.1.5. | Geochemie der umgewandelten Granite | 60 |
| 3.1.6. | Geochemie der Erzgänge | 66 |
| 3.1.7. | Geochemische Profile durch Erzgänge und Nebengestein | 72 |
| 3.1.8. | Geochemie von Feinmaterial aus wasserführenden Zonen | 73 |
| 3.1.9. | Geochemische Beziehungen zwischen Rahmengesteinen, Bärhaldegranit und Erz | 74 |
| 3.1.10. | Wärmeproduktion von Bärhaldegranit und Rahmengesteinen | 76 |

| | | |
|---|---|---|
| 3.1.11. | Vergleich mit Umwandlungserscheinungen im Hochfirst-Eisenbach-Granit (Fischerhof bei Eisenbach) | 77 |
| 3.2. | K/Ar-Altersbestimmungen an Illiten | 80 |
| 3.2.1. | Methodik | 80 |
| 3.2.2. | Problemstellung | 80 |
| 3.2.3. | Ergebnisse und Diskussion | 81 |
| 3.3. | Stabile Isotope in Mineralphasen | 85 |
| 3.3.1. | Problemstellung | 85 |
| 3.3.2. | Magmatischer Quarz | 86 |
| 3.3.3. | Hydrothermale Mineralbildungen | 86 |
| 3.3.3.1. | Sauerstoffisotope | 86 |
| 3.3.3.2. | Deuterium | 89 |
| 3.3.3.3. | Schwefelisotope | 90 |
| 3.3.3.4. | $\partial^{13}C$ in Calciten | 90 |
| 3.3.4. | Das Fluid der Oxidationsphase | 91 |
| 3.3.5. | Zusammenfassende Interpretation | 92 |
| 3.4. | Verteilung von Alphastrahlern | 95 |
| 3.4.1. | Methodik | 95 |
| 3.4.2. | Ergebnisse | 95 |
| 3.4.3. | Diskussion | 96 |
| 3.5. | Alter der sekundären Uranmineralien | 100 |
| 4. | FLUIDE EINSCHLUESSE | 102 |
| 4.1. | Problemstellung | 102 |
| 4.2. | Methodik | 102 |
| 4.3. | Ergebnisse der mikrothermometrischen Untersuchung | 103 |
| 4.4. | Einschlusschemie | 106 |
| 4.5. | Zusammenfassende Interpretation | 106 |
| 5. | GENESE UND GESCHICHTE DER LAGERSTAETTE KRUNKELBACH | 107 |
| 5.1. | Genese | 107 |
| 5.1.1. | Relevante Daten | 107 |
| 5.1.2. | Urantransport in hydrothermalen Lösungen | 109 |
| 5.1.3. | Genetisches Modell | 110 |
| 5.2. | Postvariszische hydrothermale Überprägung | 114 |
| 5.3. | Oxidation der Lagerstätte | 115 |
| 6. | REZENTES FLIESSSYSTEM | 116 |
| 6.1. | Regionale Hydrogeologie | 116 |
| 6.2. | Wasserfliesssysteme in der Grube Krunkelbach | 117 |
| 6.2.1. | Generelle Beschreibung | 117 |
| 6.2.2. | Porositäten | 122 |
| 6.2.3. | Geometrie und Mineralogie der Wasserfliesswege | 122 |
| 6.2.4. | Suspendierte Stoffe im Grundwasser | 124 |
| 6.2.5. | Mineralogie und Geochemie der Tonmineralien (Fliesswege und Grobkolloide) | 126 |
| 6.3. | Wassertemperatur und "environmental isotopes" | 127 |
| 6.3.1. | Wassertemperatur | 127 |
| 6.3.2. | Tritium | 128 |

| | | |
|---|---|---|
| 6.3.3. | Stabile Isotope von Sauerstoff und Wasserstoff | 132 |
| 6.3.4. | $\partial^{18}O$ und $\partial^{34}S$ in gelöstem Sulfat | 135 |
| 6.3.5. | Kohlenstoffisotope | 137 |
| 6.4. | Hydrochemie | 138 |
| 6.4.1. | Vorgehensweise | 138 |
| 6.4.2. | Regionale Hydrochemie im Vergleich | 139 |
| 6.4.3. | Hydrochemie der Grube Krunkelbach | 142 |
| 6.4.3.1. | Beschreibung und Erklärung des Wasserchemismus | 142 |
| 6.4.3.2. | Grafische Auswertung | 152 |
| 6.4.3.3. | Radioelemente | 154 |
| 6.4.3.4. | Speziation und Sättigung (PHREEQE) | 154 |
| 6.4.3.5. | Konzentrationsbestimmende Faktoren | 158 |
| 6.4.3.6. | Wasserchemismus und Mineralogie: Probleme | 158 |
| 6.4.3.7. | Mechanismen der U- und Ra-Lösung | 163 |
| 6.4.3.8. | Lokale Unterschiede der Grundwasserparameter in der Grube Krunkelbach | 165 |
| 6.4.3.9. | Chemische Geothermometer | 165 |
| 6.5. | Gelöste Gase | 166 |
| 6.6. | Urangehalte in Torfproben aus dem unteren Krunkelbachtal | 170 |
| 7. | RELEVANZ DER UNTERSUCHUNGEN FÜR DIE BEURTEILUNG VON MIGRATIONSPROZESSEN IN LAGERN RADIOAKTIVER ABFÄLLE | 172 |
| 7.1. | Wichtigste Resultate | 172 |
| 7.2. | Überschlagsmässige Berechnung der Umweltbeeinflussung durch die Lagerstätte Krunkelbach vor dem Bergbau | 174 |
| 7.3. | Schlussfolgerungen | 175 |
| 7.4. | Eignung der Lagerstätte für Analogstudien | 176 |
| 8. | LITERATURVERZEICHNIS | 177 |
| | ANHANG 1: GESTEINSPROBENVERZEICHNIS | |
| | ANHANG 2: WASSERPROBENENTNAHMESTELLEN | |
| | ANHANG 3: TABELLEN | |

## ABKÜRZUNGEN

Ap Apatit

AR Activity ratio, Verhältnis der Aktivität zweier Radionuklide

Ba Barium oder Baryt

Bi Biotit

Bq Bequerel, 1 Bq = 1 Zerfall pro Sekunde

Cc Calcit

CCAT Cambridgeshire College of Arts and Technology

Ci Curie, 1 Ci entspricht der Anzahl Zerfälle/s in 1 g $^{226}Ra$ ($3.7 \cdot 10^{10}$ Bq/g)

DOC Dissolved organic carbon; gelöster organischer Kohlenstoff

dpm decay per minute, entspricht 1/60 Bq oder 2.22 pCi
1 dpm/l $^{238}U$ entspricht 1.340 ppb

Flu Fluorit

GBH Bärhaldegranit

Hä Hämatit

IK Illitkristallinität, Halbwertsbreite des OO1-Peaks in °2Q

mS Meter Sohle

Mu Muskowit

Pbl Pechblende

PSI Paul-Scherrer-Institut, Würenlingen (vormals EIR)

Qz Quarz

REM Rasterelektronenmikroskop

SI Sättigungsindizes. Mass des Sättigungsgrades eines Feststoffes:
SI = log Ionenaktivitätsprodukt/Löslichkeitsprodukt

TDM Total dissolved matter, Summe der gelösten Stoffe

TIC Total inorganic carbon; Summe des gelösten anorganischen Kohlenstoffs

TU Tritium Unit, Tritiumeinheit, 1 TU entstpricht einem $^3H/^2H$-Verhältnis von $10^{-18}$ oder einer Aktivität von 0.12 Bq/l resp. 3.2 pCi/l

## VERZEICHNIS DER FIGUREN


Fig.1: Geologische Übersichtskarte der Region Feldberg - Menzenschwand 3

Fig. 2: Fotolineationen im Gebiet Feldberg - Menzenschwand 7

Fig. 3: Schematisches Blockbild der Grube Krunkelbach 8

Fig. 4: Darstellung der Tonmineralanalysen im $MR^3$ - $2R^3$ - $3R^2$ - Diagramm 18

Fig. 5: Idealisierte "Stratigraphie" der Mineralbildungen in der Lagerstätte Krunkelbach 20

Fig. 6: Gangmaterial der variszischen Abfolge 27

Fig. 7: Dünnschliff - Makroaufnahmen von Gangmaterial 29

Fig. 8: Mikroaufnahmen von Uraninit - Pechblende 39

Fig. 9: REM-Aufnahmen von Pechblenden in verschiedenen Umwandlungsstadien 40

Fig. 10: Pb/U - Ca/U - Diagramm (Atomverhältnisse) der analysierten Pechblenden 41

Fig 11: Mikroaufnahmen von Erzmineralien 45

Fig. 12: Fragliche biogene Strukturen aus den Erzgängen 55

Fig. 13: Spiderdiagramm der Proben von umgewandeltem Bärhaldegranit 61

Fig. 14: Elementgehalte im Bärhaldegranit (Proben verschiedenen Umwandlungsgrades) als Funktion des $Na_2O$-Gehaltes 62, 63

Fig. 15: Pb-U-Beziehung in frischen Erzproben 67

Fig. 16: xy-Plots der Erzanalysen 69

Fig. 17: Geochemische Profile durch Gang 1 und Gang 2 70

Fig. 18: Gemessene und berechnete $Pb/U_{at}$-Profile durch die Erzgänge 2 und 12 71

Fig. 19: Dreiecksdarstellung der relativen Konzentrationen von in der Lagerstätte Krunkelbach angereicherten Elementen im Bärhaldegranit (GBH), in den Metasedimenten (MS) und in den Gneisen (Gn) 75

Fig. 20: Beziehung zwischen ∂D und K-Ar-Alter der Illite 83

Fig. 21: Harper-Diagramm der Illite 84

Fig. 22: Isochronendarstellung der Illite 84

Fig. 23: a) Berechnete $\partial^{18}O$-Werte der hydrothermalen Lösungen (variszisch)
b) Berechnete $\partial^{18}O$-Werte der hydrothermalen Lösungen (postvariszisch) 88

Fig. 24: Wahrscheinlichste ∂D - $\partial^{18}O$ - Bereiche der wässerigen Phase von in der Lagerstätte Krunkelbach nachgewiesenen Fluidzirkulations-Ereignissen 93

Fig. 25: a-Autoradiographie einer Pechblendeprobe (M42) 97

Fig. 26: a-Autoradiographien 99

Fig. 27: Homogenisationstemperatur T(h) gegen Schmelztemperatur des Eises (T(mi) für fluide Einschlüsse in Quarz, Fluorit, Baryit und Calcit 103

Fig. 28: Zusammenstellung der für die Grube Krunkelbach relevanten Alterdaten 107

Fig. 29: pH - $f_{O2}$ -Diagramm nach HEINRICH & EADINGTON (1986) 109

Fig. 30: Schematische Darstellung der möglichen Fluidzirkulationswege bei der Bildung der Lagerstätte Krunkelbach im Oberkarbon 112

Fig. 31: Grundriss der 240 m Sohle, Grube Krunkelbach, mit Wasserprobestellen und Wasserzutritten 119

Fig. 32: Schematisches Profil durch Gang 2, Brekzienzone und Krunkelbachstörung auf dem Niveau der 240 mS mit Lage der beprobten Bohrungen und Wasserzutritte 120

Fig. 33: NNW-SSE-Profil durch Feldberg und Grube Krunkelbach mit vermuteten Hauptfliesswegen der Grundwässer 121

Fig. 34: Schematische Darstellung typischer Fliesswege in der Grube Krunkelbach 125

Fig. 35: Temperatur und Tritiumgehalt der Grundwässer als Funktion der Tiefe (unter 0 m Stollen = 942 m ü.M.) 128

Fig. 36: Grundwassertemperatur auf der 240 m S, projiziert auf ein durch den Schacht verlaufendes NNW-SSE - Profil 129

Fig. 37: Entwicklung der Wassertemperatur verschiedener Probestellen, 1985 - 1988 129

Fig. 38: Abhängigkeit des Tritiumgehaltes von der Wassertemperatur 131

Fig. 39: Entwicklung des Tritiumgehaltes verschiedener Probestellen, 1985 - 1987 131

Fig. 40: $\partial^{18}O$-$\partial D$-Plot der Grundwässer und der Oberflächenwässer 133

Fig. 41: $\partial^{18}O$ der Wasserproben in Abhängigkeit der Mineralisation (TDM) 134

Fig. 42: $\partial^{18}O$-$\partial^{34}S$-Plot von gelöstem Sulfat und Baryten 136

Fig. 43: Schoeller - Diagramm: Vergleich der Grundwässer der Grube Krunkelbach mit regionalen Grundwässern 140

Fig. 44: Dreiecksdarstellung der molaren Verhältnisse der wichtigsten Ionen in den MENB-Proben 142

Fig. 45: $SiO_2$ - Na+K - Diagramm (molar) der MENB-Proben 146

Fig. 46: MENB-Wasseranalysen im Tonmineral - Stabilitätsdiagramm von AAGARD & HELGESON (1983) 147

Fig. 47: Wasserinhaltsstoffe der MENB-Proben als Funktion des Hydrogenkarbonat-Gehaltes 149-151

Fig. 48: Nitratgehalt im Niederschlag auf dem Feldberg, 1956 - 1964 153

Fig. 49: Nitrat-Tritium-Beziehung (MENB-Proben) 153

Fig. 50: Radioelementgehalte in den MENB-Wasserproben in Funktion des Hydrogenkarbonatgehaltes (Radionukliddaten: J.P.L.Dearlove) 155

Fig. 51: U-As-Korrelation der Oberflächen- und Grundwässer (MENB-Proben) 156

Fig. 52: REM-Aufnahmen von Mineralien aus Fliesswegen 161

Fig. 53: Gasgehalte und -verhältnisse in Grundwässern in Abhängigkeit des Tritiumgehaltes 168

Fig. 54: Torf - Probestellen im unteren Krunkelbachtal 170

Fig. 55: Schematischer Grundriss der 60-, 155- und 240 mS mit Entnahmestellen der Gesteinsproben A I: 2

Fig. 56: Schematischer Grundriss der 60-, 155- und 240 mS mit Entnahmestellen der Wasserproben A II: 2

## VERZEICHNIS DER TABELLEN (ANHANG III)

Tab. 1: Akzessorien im Bärhaldegranit und in den Rahmengesteinen

Tab. 2: Tonmineralogische Zusammensetzung der untersuchten Proben

Tab. 3: Tonmineralanalysen I: Mikrosondenanalysen von hydrothermalen Tonmineralien

Tab. 4: $Al_2O_3$-Gehalte in Gangquarzen

Tab. 5: Mikrosondenanalysen von Karbonaten

Tab. 6: Mikrosondenanalysen von primären Uranmineralien

Tab. 7: Chemische U/Pb-Alter von Uranmineralien

Tab. 8: Mikrosondenanalysen von Eisenoxidphasen

Tab. 9: Mikrosondenanalysen von Uran-Sekundärmineralien

Tab 10: Mittlere Zusammensetzung der Tonmineralfraktionen verschiedener Entstehung

Tab. 11: Tonmineralanalysen II: Mikrosondenanalysen von von Tonmineralien der Oxidationsphase und von Suspensionen im Grundwasser

Tab. 12: Haupt- und Spurenelemente in den Rahmengesteinen des Bärhaldegranits

Tab. 13: Haupt- und Spurenelemente im frischen und umgewandelten Bärhaldegranit

Tab. 14: Haupt- und Spurenelemente in Proben aus wasserführenden Zonen und aus Erzgängen

Tab. 15: Erzanalysen

Tab. 16: Vergleich der Mittelwerte von "reduzierten" und "oxidierten" Erzproben

Tab. 17: Urantransport und Gestein/Wasser-Verhältnisse

Tab. 18: Vergleich der Mittelwerte der verschiedenen untersuchten Gesteinstypen

Tab. 19: Haupt- und Spurenelemente, Hochfirst-Eisenbach-Granit, Fischerhof

Tab. 20: K/Ar-Altersbestimmungen an Illiten

Tab. 21: Stabile Isotope in Mineralphasen

Tab. 22: Durchgeführte Analysen an Wasserproben

Tab. 23: Suspendierte Stoffe im Grundwasser

Tab. 24: O- und H-Isotope in Oberflächen- und Grundwässern

Tab. 25: Li-, B- und U-Gehalte einiger Proben

Tab. 26: C-Isotope im Wasser und stabile Isotope im gelösten Sulfat

Tab. 27: Vergleich von Wasseranalysen aus der Region Menzenschwand - Südschwarzwald

Tab. 28: Chemische Analysen von Grund- und Oberflächenwässern

Tab. 29: Differenzen im Karbonatsystem

Tab. 30: Radionukliddaten von Wasserproben

Tab. 31: Sättigungsindizes (PHREEQE)

Tab. 32: Gelöste Gase in Wasserproben

Tab. 33: U-Gehalte in Torfproben

**Beilage**

Beilage 1: Beispiele von Fliesswegen und rezenter Uranmigration in der Uranerzgrube Krunkelbach

# 1. EINLEITUNG

## 1.1. Problemstellung

In der vorliegenden Arbeit wird versucht, Prozesse der Gestein/Wasser-Interaktion zu beschreiben, welche zur Entstehung und späteren Umbildung der hydrothermalen, gangförmigen Uranlagerstätte Krunkelbach bei Menzenschwand/Südschwarzwald geführt haben. Die Arbeit setzt folgende Schwerpunkte:

- Hydrothermale Lagerstättengenese und Umwandlung des Nebengesteins
- Spätere hydrothermale Ueberprägungen
- Oxidation unter oberflächennahen Bedingungen
- Gestein/Wasser-Wechselwirkungen im rezenten Fliesssystem

Im ersten Teil der Arbeit wird die Genese und die postgenetische Geschichte der Lagerstätte untersucht. Der zweite Teil der Arbeit behandelt das rezente Grundwasser-Fliesssystem. Diese Untersuchungen wurden im Rahmen eines Nagra-Projektes durchgeführt, um natürliche Prozesse zu beobachten, die im näheren und weiteren Umfeld eines Endlagers radioaktiver Abfälle die Mobilität von Radionukliden beeinflussen könnten. Derartige Analogstudien sollen dazu dienen, die Annahmen, welche in Sicherheitsanalysen einfliessen, zu verifizieren. Die Lagerstätte Krunkelbach bietet zudem die Möglichkeit, Wasserfliesswege, wie sie im Kristallin der Nordschweiz auftreten, in situ zu beobachten. In der Grube Krunkelbach kann die frühe Evolution von Grundwässern im Einzugsgebiet eines Teils der Tiefengrundwässer der Nordschweiz untersucht werden.

Der Hauptteil der Probenahme erfolgte 1986 und 1987 in der Grube Krunkelbach. In geringem Umfang wurden in der näheren und weiteren Umgebung Oberflächenproben von Gesteinen und Wasser genommen. Die Arbeiten in der Grube beschränkten sich grösstenteils auf die Probenahme und auf die Aufnahme der Geologie in der unmittelbaren Nähe der Probestellen. Geologie und Tektonik der Grube sind Gegenstand anderer Untersuchungen (W.D. BÜLTEMANN, in Vorbereitung).

Die Probenahme erfolgte an den Orten mit den günstigsten Aufschlussverhältnissen und mit vorhandenen Wasseraustritten auf der 60 mS, der 155 mS und der 240 mS. Zudem standen Kerne von Schrägbohrungen von der 240 mS in tiefere Bereiche zur Verfügung.

Wasserproben wurden in der Grube Krunkelbach durch die Nagra im Rahmen des Regionalprogrammes im September 1985 bereits vor Beginn dieses Projektes entnommen. Im Verlaufe dieser Arbeit wurden 5mal Wasserproben entnommen, an denen in verschiedenem Umfang Analysen durchgeführt wurden (Tab. 22).

Die Analytik an den Wasserproben und Spezialanalysen an Festproben wurden von verschiedenen auswärtigen Institutionen im Rahmen des Nagra-Projektes "Analogstudien Südschwarzwald-Nordschweiz" durchgeführt. Die Arbeit erfolgte parallel zu einer Dissertation von J. Dearlove (CCAT Cambridge und AERE Harwell), in welcher speziell die Radioisotopen in Wasser- und Gesteinsproben bearbeitet werden. Gemeinsame Probenahme und Datenaustausch sollen eine gesamthafte Interpretation aller Daten ermöglichen.

Folgende Institutionen waren am Projekt "Analogstudie Menzenschwand" beteiligt:

- *Nagra*: Koordination und Finanzierung
- *Gewerkschaft Brunhilde*, Uetze/Hannover: Ermöglichung der Probenahme in der Grube Krunkelbach
- *Institut Fresenius*, Taunusstein: Chemische Analysen von Wasserproben
- *Paul-Scherrer-Institut* (PSI), Würenlingen: Analyse von Uran und Gasen (inkl. Radon) in Wasser
- *Institut für Radiohydrometrie*, Neuherberg bei München: Tritium und stabile Isotopen (O,H) an Wasserproben
- *Scottish Universities' Research and Reactor Centre* (SURRC), Glasgow: Stabile Isotopen an Mineralphasen und an $BaSO_4$-Niederschlägen, Uranserien (Alphaspektroskopie) an sekundären Uranmineralien
- *AERE Harwell*: Radioisotope in Wasser- und Gesteinsproben (separate Arbeit J. Dearlove), Kohlenstoffisotopen ($^{13}C$, $^{14}C$) an Wasserproben (Isotope Measurement Laboratory)
- *Mineralogisch-petrographisches Institut, Universität Bern* (B. Hofmann): Koordination, mineralogisch-petrographische und geochemische Analysen, Dateninterpretation

## 1.2. Geologischer Ueberblick

### 1.2.1. Regionale Geologie

Die Uranerzgrube Krunkelbach befindet sich rund 2 km südlich des Feldbergpasses im Krunkelbachtal NW Menzenschwand, Südschwarzwald. Die Lagerstätte liegt im spätvariszischen Bärhaldegranit nahe dessen Kontakt zu Gneisen der Zentralschwarzwälder Gneismasse im Norden und zu Paragneisen und schwach metamorphen Grauwacken der Badenweiler-Lenzkirch-Zone im Westen (Fig. 1). Die Kulmination des Schwarzwaldkristallins am Feldberg (1493 m ü.M.) befindet sich ca. 5 km NW der Lagerstätte. Diese liegt zwischen ca. 400 bis 700 m unter der permotriadischen Kristallinoberfläche.

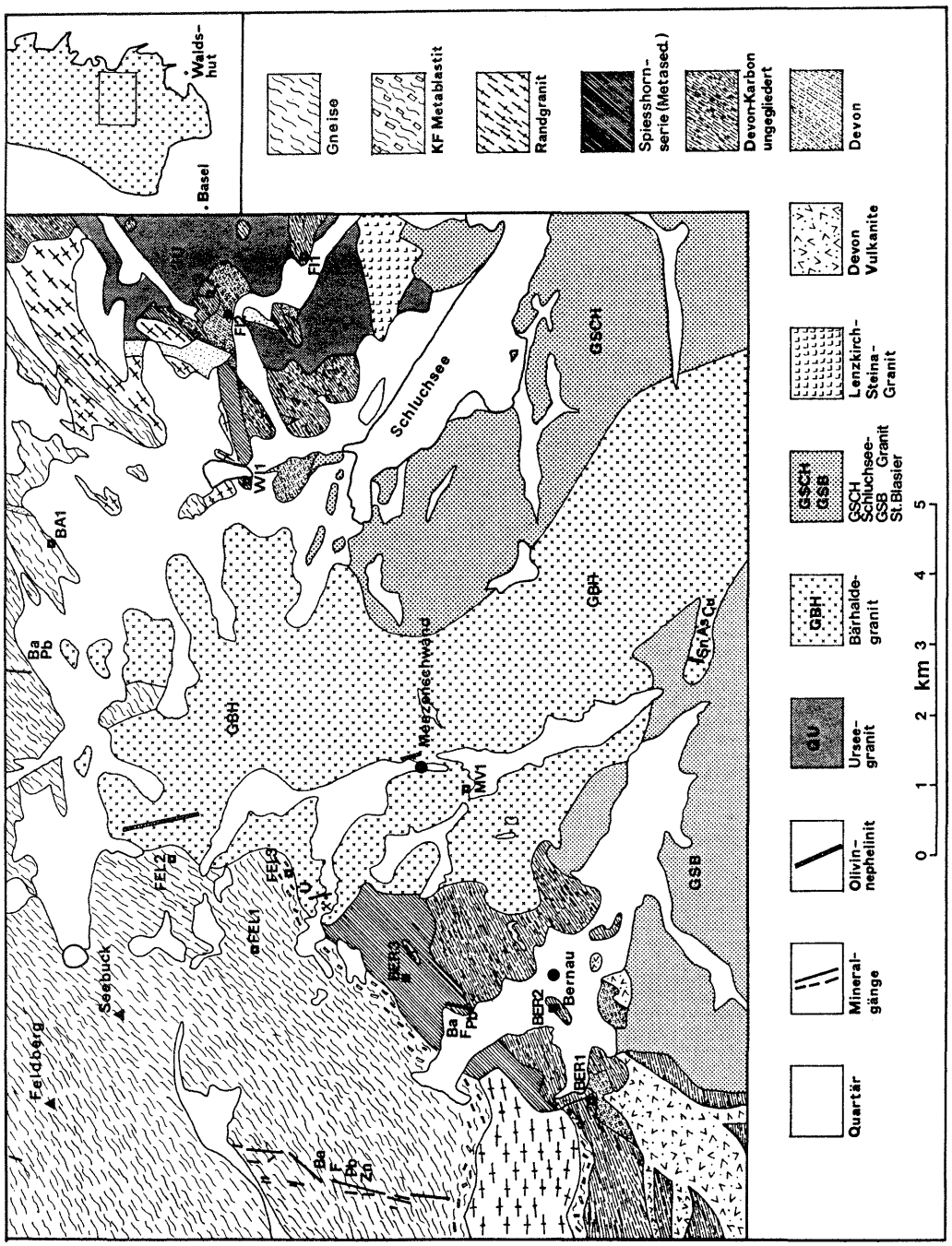



**Fig. 1:** Geologische Übersichtskarte der Region Feldberg - Menzenschwand (nach METZ & REIN 1958; WIMMENAUER & SCHREINER 1981).

Die in der Region Menzenschwand auftretenden Gesteine können wie folgt gegliedert werden:

*Gneise* (z.T. als Anatexite bezeichnet): Hochmetamorphe Ortho- und Paragneise mit teils migmatischen Gefügen. Vermutlich jungpräkambrisches Ausgangsmaterial, bis zur partiellen Anatexis überprägt durch eine hochgradige kaledonische Metamorphose. K/Ar-Abkühlalter an Biotiten sind variszisch: 324 ± 6 Ma (Mittel von 7 frischen oder schwach chloritisierten Proben aus dem Kinzigtal, MICHALSKI 1987). HAMMERSCHMIDT & WAGNER (1983) fanden für Biotite in Gneisen der Bohrung Urach ein mittleres K/Ar-Alter von 325 ± 6 Ma. Die grossräumige Verbreitung variszischer Alter belegt eine variszische Erwärmung auf mindestens 300°C. Die Gneise bauen den Hauptteil des Zentralschwarzwaldes auf Im Südschwarzwald nehmen sie etwa 25% der aufgeschlossenen Kristallinoberfläche ein (HUBER & HUBER 1986).

*Randgranit/Randanatexit*: Langgestreckter, E-W verlaufender Körper am Südrand der Zentralschwarzwälder Gneismasse. Ca. 1-2 km breit und 35 km lang. Der Körper besteht aus granitischen Gesteinen und Kalifeldspatmetablastiten mit teilweise durbachitischem Chemismus (ALTHERR 1975). Die Genese ist umstritten. Nach älterer Auffassung handelt es sich um einen deformierten, xenolithreichen Granit (METZ & REIN 1958), nach neueren Untersuchungen (ALTHERR 1975) soll es sich um eine Zone anatektisch und metablastisch überprägter Gneise handeln.

*Parametamorphite des Spiesshornverbandes:* Zone amphibolithfaziell metamorpher Paragesteine im Süden des Randgranites zwischen Utzenfeld und Lenzkirch. Meist sehr feinkörnige, hornfelsartige Quarz-Biotit-Plagioklas-Gesteine mit Einlagerungen von Leptiniten, Amphibolithen und Kalksilikatfelsen. Alter unbekannt (altpalaeozoisch?).

*Niedrigmetamorphe Schiefer:* Diese Gesteine wurden von WIMMENAUER & SCHREINER (1981) in die Verbände von Bernau und Geschwend-Sengalenkopf unterteilt. Es handelt sich um grünschieferfaziell metamorphe Grauwacken und Tonschiefer, fossilleer. Alter unsicher (altpalaeozoisch oder Devon?).

*Sedimente des Oberdevons/Unterkarbons:* Grauwacken, Siltsteine und Tonschiefer, selten mit Pflanzenresten und Ganoidfischen. Diese Gesteine entsprechen der "Schönauer Entwicklung" im westlichen Teil der Badenweiler-Lenzkirch-Zone. In der Nähe von Granitintrusionen kontaktmetamorph.

*Kulmkonglomerat (Visé):* Jüngstes Sedimentgestein in der Badenweiler-Lenzkirch-Zone. Enthält Gerölle von sauren Vulkaniten und Graniten (Lenzkirch-Steina- und St. Blasier Granit). Nächste Aufschlüsse bei Lenzkirch.

*Variszische Granite:* Im Südschwarzwald nehmen prätektonische (rund 340 Ma) und posttektonische (rund 320-330 Ma) Granite rund 71% der aufgeschlossenen Kristallinfläche ein (HUBER & HUBER 1986). Zwischen Schluchsee und Bernau durchbricht der posttektonische Bärhalde-Schluchsee-Granitkomplex die Badenweiler-Lenzkirch-Zone auf einer Breite von rund 7 km. Das Alter des Bärhaldegranits war Gegenstand zahlreicher widersprüchlicher Publikationen. Am zuverlässigsten erscheinen K/Ar- und Rb/Sr-Glimmeralter von 332 ± 2 resp. 333 ± 3 Ma (WENDT et al. 1970, 1979: mit neuen Konstanten berechnet). Der südlich angrenzende Granit von St. Blasien ist älter als das Kulmkonglomerat, das vom Bärhaldegranit intrudiert wird.

*Vulkanite und Subvulkanite:* Im Bärhalde-Schluchsee-Granit und in den Rahmengesteinen sind saure Ganggesteine mit granitischem Chemismus verbreitet. Die Intrusion der meisten Gänge wird in die Wende Oberkarbon/Perm gestellt. Das einzige datierte Gestein, der Granitporphyr von Aeule, ergab ein Rb/Sr-Isochronenalter von 284 ± 7 Ma (BROOKS et al. 1968, neue Konst.). Dies ist in Übereinstimmung mit dem mittleren Alter von sauren Gängen aus dem mittleren Schwarzwald von 286-291 Ma (SCHLEICHER et al. 1983) und mit dem Auftreten von sauren Tuffiten im Stephanien der Bohrung Weiach. Saure Vulkanite treten auch in den Sedimenten der Badenweiler-Lenzkirch-Zone häufig auf. Saure Gänge nehmen rund 4% der Oberfläche im Südschwarzwald ein (HUBER & HUBER 1986).

*Mesozoische Sedimente:* Das bisher beschriebene Grundgebirge (Basement) des Schwarzwaldes wurde im Mesozoikum von einer rund 1 km mächtigen Sedimenthülle bedeckt, beginnend mit dem triadischen Buntsandstein. Die Basis der Sedimente entspricht etwa der heutigen Gipfelflur. Die nächsten Aufschlüsse von Buntsandstein liegen 11 km NW der Grube Krunkelbach bei Saig E Titisee.

*Tertiäre Ganggesteine:* Ein tertiärer Olivinnephelinitgang oder -gang-schwarm konnte im oberen Albtal anhand von Lesesteinen über 4 - 5 km verfolgt werden (WIMMENAUER & SCHREINER 1981). Der geringmächtige Gang (<1 m) streicht NNW-SSE. Proben vom Hochkopf wurden von HORN et al. (1972) mit 41 ± 7 und 43 ± 7 Ma (Eozän) datiert (K/Ar-Gesamtgesteinsalter, unfrisches Material).

*Quartär:* Ein beträchtlicher Teil des Schwarzwaldes ist von geringmächtigen Quartärbildungen bedeckt. Die grösste Fläche nehmen Würmmoränen ein, W des Herzogenhorns auch Reste von Rissmoränen. Postglazial sind Hangschuttmassen, Talfüllungen und Torfmoore. Die postglazialen Talfüllungen sind bei Menzenschwand Hinterdorf bis 50 m mächtig (WIMMENAUER & SCHREINER 1981) und werden randlich von bis mehrere Meter mächtigen Torfbildungen bedeckt (auf der geologischen Karte irrtümlicherweise als Schotter ausgeschieden).

*Geologische Entwicklung:* Auf das kaledonisch überprägte Altkristallin wurden im Palaeozoikum (sicher im Devon und Unter-

karbon) Grauwacken, Tonschiefer und Konglomerate abgelagert. Im Unterkarbon intrudierten die prätektonischen Granite mit folgenden Rb/Sr-Isochronenaltern: Granit von Klemmbach-Schlächtenhaus: 363 ± 19 Ma (BREWER & LIPPOLT 1974), Lenzkirch-Steina-Granit: 340 Ma (ohne Fehler, LIPPOLT et al. 1978), 338 ± 4 Ma (K/Ar Biotit, B. HOFMANN 1985), Mambacher Granit: 340 ± 10 Ma, LEUTWEIN & SONET 1974). Die Rb/Sr-Isochronenalter der syntektonischen Granite sind nach A.W. HOFMANN (1979) allerdings nicht sehr zuverlässig. Nach oder während der Ablagerung des Kulmkonglomerates im Visé (ca. 335 Ma) erfolgte eine starke Kompression und Ueberschiebung der Zentralschwarzwälder Gneismasse über die Sedimente der Badenweiler-Lenzkirch-Zone (sudetische Phase der variszischen Gebirgsbildung). Kurz darauf intrudierte der Bärhaldegranit (333 ± 3 Ma). Zu Beginn der Trias waren die orogenen Ereignisse längst abgeschlossen und das variszische Gebirge war peneplainisiert. Während des Mesozoikums wurden rund 1 km marine und kontinentale Sedimente abgelagert (mittlere Sedimentationsrate etwa 11 mm/1000 a). Die Sedimentation endete vermutlich im oberen Jura. In der Oberkreide begann die Entwicklung des Oberrheingrabens (älteste Vulkanite: 100 Ma, BARANYI et al. 1976). Die Hebung des Schwarzwaldes begann spätestens im Oligozän, setzte sich im Miozän fort (Juranagelfluh) und wurde im Pliozän stark beschleunigt. Starke Hebungen erfolgten offenbar auch im Quartär (HALDIMANN et al. 1984). Die Anlage der heutigen Täler im Kristallin erfolgte vermutlich im Pliozän in Verbindung mit starker Hebung. Im Quartär war der Schwarzwald mehrfach vergletschert (sicher im Riss und im Würm).

*Bruchtektonik:* Das Kristallin in der Feldbergregion ist von mehreren Systemen von Brüchen verschiedenen Alters betroffen. Folgende Ereignisse dürften massgeblich an der Entwicklung dieser Brüche beteiligt gewesen sein:
- *Variszische Tektonik*, verbunden mit der Hebung des Kristallins und der Bildung von Sedimenttrögen im Oberkarbon bis Perm. Es können 3 Hauptphasen unterschieden werden: die sudetische (ca. 335 Ma), die asturische (Oberkarbon) und die saalische (Perm). Die mit der U-Mineralisation verbundene variszische Bruchtektonik der Grube Krunkelbach dürfte nach den radiometrischen Altersbestimmungen mit der saalischen Phase zusammenhängen.
- Während des *Mesozoikums* war die tektonische Aktivität vermutlich gering. In den Sedimenten am Schwarzwaldrand sind keine Anzeichen für synsedimentäre Brüche vorhanden. Falls mesozoische K/Ar-Alter (MERTZ 1987; diese Arbeit: Kap. 3.9.) eine geologische Bedeutung haben, müsste allerdings mit tektonischer Aktivität während des Mesozoikums gerechnet werden.
- Die *tertiäre Tektonik* hat im Gebiet von Menzenschwand spätestens im Eozän eingesetzt (Melilithnephelinit am Hochkopf, 42 ± 7 Ma). Im Tertiär erfolgte die Ausbildung einer ausgesprochenen Horst- und Graben-Tektonik. Der wichtigste Bruch lässt sich vom Hegau bis nach Freiburg i. Br. verfolgen (Schluchseeverwerfung). Die Lagerstätte Krunkelbach liegt zusammen mit dem Feldberg auf dem Feldberghorst. Die Hauptstreichrichtung der tertiären Brüche ist NW-SE.

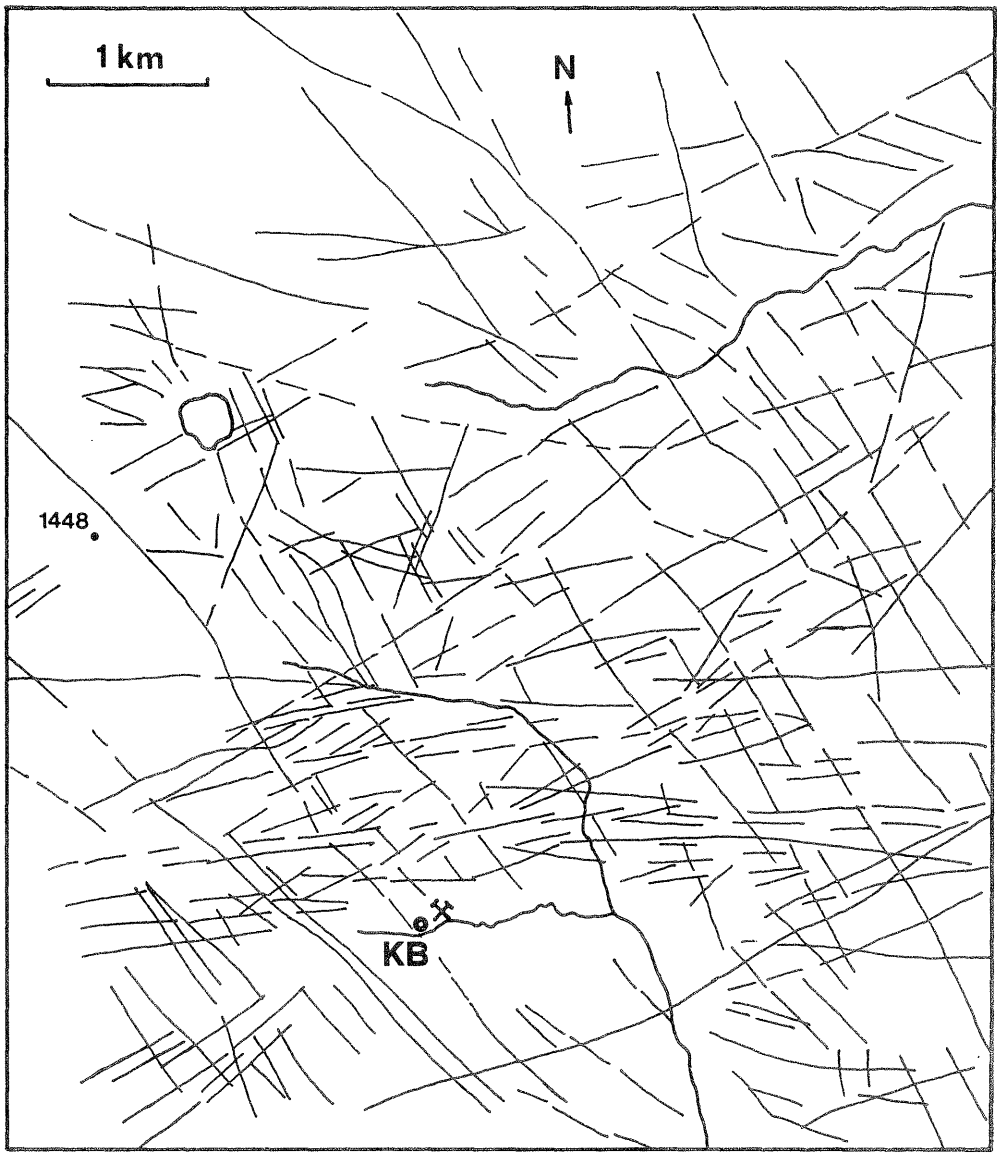



**Fig. 2:** Fotolineationen im Gebiet Feldberg - Menzenschwand (Luftbildauswertung). P. 1448: Seebuck, KB = Grube Krunkelbach.

Die Luftbildinterpretation der Region Krunkelbachtal - oberes Albtal - Feldberg (Fig. 2) zeigt viele Fotolineationen, die als Brüche gedeutet werden können. Drei vorherrschende Bruchsysteme sind erkennbar: NW-SE, NE-SW und E-W. Die NW-SE-Brüche entsprechen der tertiären Horst- und Graben-Tektonik. Fotolineationen mit einem NNE-SSW-Streichen, das den Erzgängen bei Todtnau, Wieden, Brandenberg und Bernau entsprechen würde, sind nicht erkennbar. Vermutlich treten vorwiegend die jüngsten, nicht durch Mineralneubildungen kolmatierten Klüfte als Fotolineationen in Erscheinung.

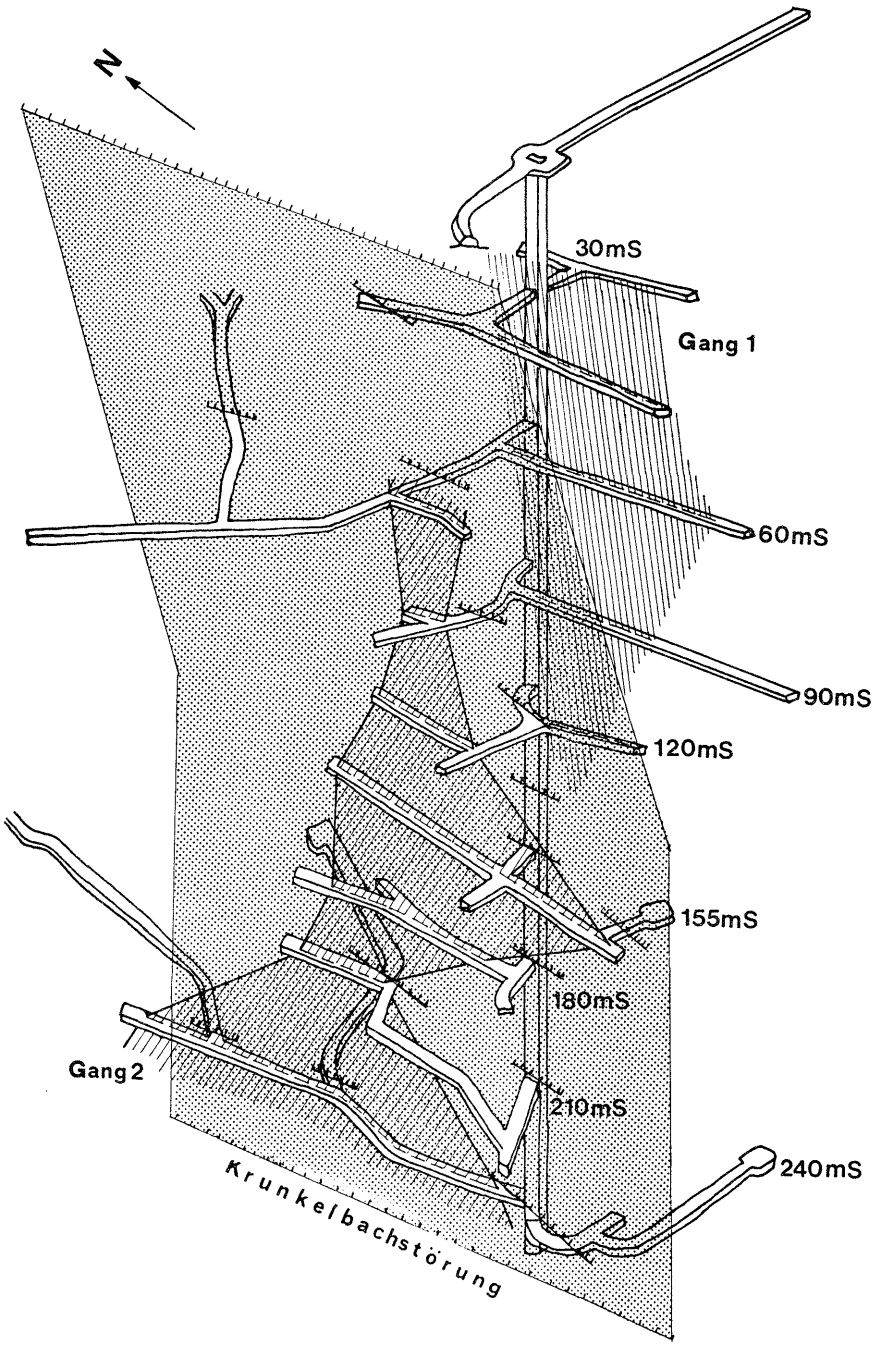



**Fig. 3:** Schematisches Blockbild der Grube Krunkelbach nach BÜLTEMANN & BÜLTEMANN (1986), 240 mS ergänzt. Vertikalabstand der Sohlen : 30 m. Der 0 m-Stollen liegt auf 942 m ü. M.

### 1.2.2. Geologie der Grube Krunkelbach

Die Grube Krunkelbach liegt im nordöstlichen Kontaktbereich des Bärhaldegranits zu den Gneisen der Zentralschwarzwälder Gneismasse. Nach Oberflächenkartierungen und den Untertageaufschlüssen beträgt das Einfallen des Kontaktes rund 45° nach W (W.D. BÜLTEMANN 1979). Die Vererzung liegt etwa 100 bis 500 m unter dem konstruierten Gneis-Granit-Kontakt (Fig. 33). Mit Pechblende vererztes Gangmaterial wurde zuerst am Rabenfelsen auf rund 1100 m ü.M. gefunden (REIN 1960). Mit Bohrungen ist eine Tiefenerstreckung bis auf etwa 600 m ü.M. nachgewiesen; die vertikale Erstreckung der Mineralisation beträgt also mindestens 500 m.

Die U-Mineralisationen der Lagerstätte Krunkelbach sind an Mineralgänge gebunden, die Quarz, Baryt, Fluorit, Eisensulfide, Hämatit, Pechblende und in geringeren Mengen Cu-Sulfide, Löllingit, Arsenopyrit und Selenide enthalten.

Die Geologie der Grube Krunkelbach wurde von W.D. BÜLTEMANN (1979) und BÜLTEMANN & BÜLTEMANN (1986) beschrieben. Die folgenden Ausführungen folgen im wesentlichen den in diesen Arbeiten gemachten Angaben. Die wichtigste geologische Struktur in der Grube ist die mit 155 bis 165° streichende Krunkelbachstörung, welche mit 70 bis 90° nach NE einfällt. In einem spitzen, sich nach Norden öffnenden Winkel liegt der Gang 2 (Haupterzträger) im SW-Block subparallel zur Krunkelbachstörung. Die Gänge 1 und 12 enthalten die wichtigsten Uranvererzungen in den höheren Bereichen der Lagerstätte. Sie liegen östlich der Störung und werden von ihr abgeschnitten. Gang 1 streicht mit 98-116°, Gang 12 mit 102-125°. Beide Gänge fallen steil nach NE ein. Der tieferreichende Gang 1 keilt unterhalb 120 m aus. Die Gänge 1 und 12 sind strukturell mit der Krunkelbachstörung verbunden: Das Vertauben des Ganges 1 auf 120 m geht parallel mit einem Versteilen der Krunkelbachstörung zwischen 135 und 240 m. Die Mineralisation in den Gängen 1 und 12 setzt je etwa 10 m östlich der Krunkelbachstörung ein und klingt nach einem Abstand von 50 bis 100 m wieder aus. Die parallel zur Krunkelbachstörung verlaufende Albtalstörung ist nach Kartierungen von W.D. BÜLTEMANN (1979) an einigen Stellen schwach U-mineralisiert. Gang 13 (mit 108-125° streichend) ist nur auf der 0 mS und der 30 mS aufgeschlossen.

Der Gang 2 liegt im westlichen, abgesenkten Teil der Krunkelbachstörung. Zwischen der Krunkelbachstörung und dem Gang 2 liegt eine Brekzienzone aus stark gestörtem, vertontem und silifiziertem Granit. Die Brekzienzone ist schwach U-mineralisiert. Der Abstand zwischen Krunkelbachstörung und Gang 2 nimmt nach NNW zu. Die Mächtigkeit des Ganges 2 variiert von 0.2 bis 6 m, wobei Mächtigkeit und Urangehalt positiv korreliert sind. Die Mineralisation im Gang 2 setzt auf der 30 mS ein und nimmt mit der Tiefe generell zu. Innerhalb des Ganges 2 wurden zwei hochgradige Erzfälle von 20-30 m Breite, 60 m Höhe und durchschnittlich 2.5 m Mächtigkeit angetroffen. Der Waldschratgang liegt im westlichen Block und ist

bis in eine Tiefe von 210 m nachgewiesen. Er liegt subparallel zur Krunkelbachstörung (Streichen 135 bis 150°).

Die Urangehalte liegen für die nachgewiesenen Reserven von 1000 t im Mittel bei 0.7% $U_3O_8$ und können lokal 8% erreichen (BÜLTEMANN & BÜLTEMANN 1986).

### 1.2.3. Erforschungsgeschichte

Sekundäre Uranmineralien wurden bei Menzenschwand vermutlich bereits 1824 gefunden und falsch interpretiert (RENGGER 1824 in KIRCHHEIMER 1964). Uran wurde im Krunkelbachtal erstmals 1957 in Lesesteinen gefunden. 1960 begann die niedersächsische Gewerkschaft Brunhilde mit der detaillierten Oberflächenprospektion. 1961 gelang die Auffindung des Ganges 1 unter einer 6 m mächtigen Schuttdecke. Bis 1963 wurde das Vorkommen im Tagebau und mit Stollen erforscht. Zwischen 1963 und 1972 ruhten die Untersuchungsarbeiten. 1972 erhielt die Gewerkschaft Brunhilde wieder eine Schürfbewilligung. Der Burda-Konzern wollte mit Unterstützung der damals selbständigen Gemeinde Menzenschwand eine Radonklinik errichten, für welche die Grube die radonhaltige Luft hätte liefern sollen. Nachdem das Klinikprojekt gescheitert war, behielt die Gewerkschaft Brunhilde eine provisorische Bewilligung für Untersuchungsarbeiten. 1972 wurde mit dem Abteufen eines Blindschachtes begonnen, von dem aus in der Folge alle 30 m eine Sohle aufgefahren wurde. Der Blindschacht erreichte 1984 eine Tiefe von 249 m. In der Grube wird neben der Erkundung der bekannten Gänge auch das nähere Umfeld der Lagerstätte durch Strecken und Kernbohrungen untersucht. Es bestehen deshalb auch ausserhalb des Erzkörpers gute Aufschlüsse. Die Grube Krunkelbach hat die bergrechtliche Stellung eines Untersuchungsbetriebes ohne Abbaubewilligung. Eine Entscheidung über die weitere Zukunft der Grube war Anfang 1988 hängig. Erdwissenschaftliche Arbeiten über die Lagerstätte Krunkelbach und Uranvorkommen bei Menzenschwand sind recht zahlreich (in chronologischer Reihenfolge):

RENGGER (1824): Erwähnung von "Gelbbleierz" bei Menzenschwand
METZ & REIN (1958): Erste Erwähnung von Pechblende in Klüften
REIN (1960): Pechblende am Rabenfelsen
WALENTA (1960): Sek. U-Min.
SCHAUER (1962a,b): Allgemeine Beschreibung
RAMDOHR (1963): Sekundäre Pechblende
WALENTA (1963): Sek. U-Min.
BÜLTEMANN, H.W.(1964): Geologie, Mineralogie
KIRCHHEIMER (1964): Entdeckungsgeschichte
BRAUN, E. v. (1965): Uranprospektion
BÜLTEMANN, H.W. (1965): Geologie, Mineralogie
FRICKE (1965): Sek. U-Min.
SCHATZ (1967): Mineralvorkommen
WALENTA (1967): U-Min. im Steinbruch Vorderdorf
BROOKS, WENDT & HARRE (1968): U/Pb-Alter

SCHATZ (1971): U-Sekundärmineralien
SCHNEIDER (1973): Hydrogeologie im Krunkelbachtal
WALENTA (1974): Sek. U-Mineralien
WENDT, LENZ & HÖHNDORF (1974): U-Pb Alter
CARLE (1975): Wasseranalyse einer Probe aus der Lagerstätte Krunkelbach
LIM (1975): Mineralogie, Geochemie
GLAS & SCHMELTZER (1976): Mineralfundstelle
WALENTA (1978): Sek. U-Mineralien
BÜLTEMANN, H.W.(1979): Mineralogie
BÜLTEMANN, W.D.(1979): Geologie, Mineralogie
EGNER (1979): Bergbau
HOFMANN, R & SCHÜRENBERG, S. (1979): Geochemie von Baryt
WALENTA (1979): Sek. U-Mineralien
WENDT et al. (1979): U-Pb-Altersbestimmung
METZ (1980): Erforschungsgeschichte, allg. Beschreibung
OFFERMANN (1980): Mineralogie (ged. Gold)
WIMMENAUER & SCHREINER (1981): Allg. Beschreibung
MÖLLER, MAUS & GUNDLACH (1982): REE in Fluoriten
WALENTA (1983): Sek. U-Mineralien
HOFMANN, R. & BAUMANN, A. (1984): Sr-Isotope in Baryt
FAUTH et al. (1985): Geochem. Atlas BRD, U in Bachwässern und -sedimenten
HOFMANN, R. (1985): Sr-Isotope in Baryt
WALENTA (1985): Sek. U-Mineralien
BÜLTEMANN & BÜLTEMANN (1986): Geologie, Mineralogie
BÜLTEMANN, W. & MAUS (1987): Einschlüsse im Bärhaldegranit

# 2. PETROGRAPHIE UND MINERALOGIE

## 2. 1. Rahmengesteine des Bärhaldegranits

Die Lagerstätte Krunkelbach liegt nahe am Kontakt des Bärhaldegranits zu Gesteinen der Badenweiler-Lenzkirch-Zone und zu Gneisen der Zentralschwarzwälder Gneismasse. Diese Gesteine wurden petrographisch und mineralogisch untersucht, um eine mögliche Beeinflussung von durch die Lagerstätte zirkulierenden hydrothermalen oder rezenten Wässern durch diese Gesteine erkennen zu können. Die Nomenklatur der Gesteinsserien ist von WIMMENAUER & SCHREINER (1981) übernommen. Die Gesteine wurden im Dünnschliff, Erzschliff und geochemisch (vgl. 3.3.) untersucht. Eine ausführliche Bearbeitung der Rahmengesteine des Bärhaldegranits erfolgte durch ALTHERR (1975), ALTHERR & MAAS (1977) und WIMMENAUER & SCHREINER (1981). Es wird deshalb nur auf die Redoxindikatoren (Graphit, Erze) näher eingegangen.

Die Akzessorien der untersuchten Gesteine sind auf Tab. 1 zusammengestellt. Es handelt sich um Gesteine aus drei verschiedenen Serien:

*A) Gneise der Zentralschwarzwälder Gneismasse.* Teils migmatische, hochmetamorphe Para- bis Orthogneise mit Biotit, Cordierit, Sillimanit. Eine Sonderstellung nehmen die "Kalifeldspatmetablastite" ein.

*B) Parametamorphite des Spiesshornverbandes ("alte Schiefer").* Hochmetamorphe Paragesteine mit gut erhaltenem sedimentärem Charakter, nicht migmatisch, mit Biotit, Sillimanit, Granat (ALTHERR & MAAS 1977). BÜSCH et al. (1984) ermittelten Metamorphosetemperaturen von 500 - 600°C.

*C) Niedrigmetamorphe Grauwacken und Pelite* aus der Oberdevon-Unterkarbon-Zone (Verbände von Bernau und von Geschwend-Sengalenkopf). Gut erhaltene Sedimentstrukturen, auch im Mikrobereich. Metamorphe Neubildung von Biotit.

Die letzte nachweisbare Metamorphose ist die mit der Intrusion des Bärhaldegranits verbundene Kontaktmetamorphose (wahrscheinlichstes Alter 333 ± 3 Ma, WENDT et al. 1979). Während der Lagerstättenbildung lagen also die Rahmengesteine im heutigen Metamorphosegrad vor. Die Hauptbestandteile der Rahmengesteine sind Quarz, Plagioklas, Serizit, Biotit und Chlorit. Kalifeldspat tritt in den Kalifeldspatmetablastiten und als hydrothermal gebildeter Adular auf Rissen der Metagrauwacken auf. Unter den erzmikroskopisch bestimmten Akzessorien fällt die grosse Verbreitung von Pyrit, Markasit, Kupferkies, Ilmenit und Graphit auf. In vielen Proben wurde im Pyrit reliktischer Pyrrhotin beobachtet. Die weite Verbreitung von Pyrit-Markasit-Umwandlungsgefügen lässt es wahrscheinlich erscheinen, dass während des Höhepunktes der Metamorphose Pyrrhotin das verbreitetste Eisensulfid war. Pyrrhotin, Ilmenit und Graphit sind

Mineralien, die generell reduzierende Bedingungen anzeigen. Hämatit wurde dagegen als primäres Mineral nicht beobachtet. Ilmenit ist eine metamorphe Neubildung. Das Mineral ist meist sehr feinkörnig und bildet sich aus Titanit und Titanoxiden. Im Ilmenit wurden keine Entmischungskörper beobachtet. In den Rahmengesteinen liegen Elemente, die in der Lagerstätte Krunkelbach angereichert sind, verbreitet in Form von Erzmineralien vor. Fast alle untersuchten Proben enthalten Kupferkies oder andere Cu-Sulfide, Arsenopyrit ist in den Grauwacken verbreitet, Sulfidschwefel (Pyrit) wurde in allen Proben festgestellt. Arsenkies in einer Metagrauwacke von Bernau (BER2) enthält nach Mikrosondenanalysen 25.4 bis 27.2 At.% As($FeAs_{0.83}S_{1.20}$ bis $FeAs_{0.73}S_{1.14}$). In der Paragenese Asp+Po+Py entspricht dies nach KRETSCHMAR & SCOTT (1976) einer Temperatur <200°C.

## 2.2. Der Bärhaldegranit

Der Bärhaldegranit ist petrographisch und geochemisch einer der bestuntersuchten Granite im Südschwarzwald. Auf den primären Hauptmineralbestand wird deshalb nur kursorisch eingegangen, das Hauptgewicht liegt bei den primären Akzessorien und den hydrothermalen Umwandlungsstadien. Der Bärhaldegranit wurde petrographisch von V. BUBNOFF (1928), METZ & REIN (1957), RETIEF (1970) und EMMERMANN (1977) bearbeitet.

In frischem Zustand ist der Bärhaldegranit ein hellgraues Gestein, meist ist die Farbe durch Umwandlungsprodukte rot oder grünlich. Das Gestein ist recht gleichkörnig: Kalifeldspat 5 - 15 mm, Quarz 3 - 8 mm, Plagioklas 3 - 8 mm, Muskowit und Biotit 2 - 5 mm. In Form von schlierigen Gängen und subhorizontalen Bändern kommen aplitische Gesteine und Pegmatite vor.

Nach EMMERMANN (1977) ist der mittlere Modalbestand des Bärhaldegranits (in Vol.%): 25.3% Plagioklas, 34.2% Quarz, 33.5% Kalifeldspat, 2.2% Biotit und 4.8% Muskowit. Der mittlere An-Gehalt des Plagioklases ist 3-5 Mol.%.

Plagioklas tritt in zwei verschiedenen Ausbildungen auf: 1) Stark zonierte, früh gebildete Kristalle, meist mit einem serizitisierten Kern, 2) leistenförmige, nicht zonare Albite, oft zusammen mit Hellglimmer als späte (postmagmatische?) Bildung. Kalifeldspat ist perthitisch und stark mit anderen Mineralien verzahnt. Quarz ist kaum beansprucht und ist gegenüber Kalifeldspat teilweise idiomorph ausgebildet. Biotit ist dunkelbraun und schwach bis stark chloritisiert. Häufig enthält der Biotit pleochroitische Höfe um Akzessorien. Die Bildung von Hellglimmer ist eindeutig sekundär. Das Mineral wächst auf Kosten von Kalifeldspat, Biotit, Quarz und ?Cordierit sowie in miarolitischen Hohlräumen und auf Klüften. Topas ist ein relativ häufiger Nebengemengteil.

In zwei Proben von frischem Granit (M34, MV1) wurden die Akzessorien detailliert bestimmt. Dazu wurden polierte Dünnschliffe

sowie Anschliffe von Schwermineralkonzentraten (Clericilösung) autoradiographisch, im Auflichtmikroskop und mit der Mikrosonde untersucht.

Folgende Akzessorien werden als primärmagmatisch aufgefasst: Zirkon, Apatit, Uraninit, Th-reicher Monazit (selten), Zinkblende, Pyrrhotin (Einschluss in Zirkon, Quarz) und Ilmenit. Das häufige Auftreten von magmatischem Uraninit ist für die Genese der Lagerstätte Krunkelbach von Bedeutung (5.2.). Primärer Uraninit ist ein verbreitetes Mineral in Graniten; er wurde im Malsburger Granit (WILLGALLIS 1970) und im Böttsteiner Granit (eigene Untersuchungen) festgestellt.

Als Produkt von hydrothermalen Umwandlungen werden folgende Akzessorien aufgefasst: Pyrit, Markasit, Leukoxen (Nb-reich), Wolframit, Cassiterit, Chalkopyrit, Bornit, Tennantit, gediegen Silber, Bleiglanz.

In einem wahrscheinlich magmatisch angelegten, kugeligen Gebilde von aplitischem Granit (M19/1, 60 mS) ist der primäre(?) Uranträger mit Biotit verwachsener Coffinit.

## 2.3. Hydrothermale Umwandlungen des Bärhaldegranits

### 2.3.1. Hochhydrothermale Umwandlungen

Die älteste und höchsttemperierte Umwandlung im Bärhaldegranit ist die Bildung des sekundären Muskowits in homogener Verteilung im Gestein, auf Klüften und in Miarolen. In dasselbe Stadium ist die Bildung von Greisenzonen entlang von Klüften zu stellen. Grössere Verbreitung haben Greisen am Rabenstock (P. 1223.9, WIMMENAUER & SCHREINER 1981). Die Greisen bestehen vorwiegend aus Quarz und Muskowit, Feldspäte fehlen. Die Bildung der Greisen dürfte ein grösseres Temperaturintervall umfassen und bis zu den unter 2) beschriebenen Cassiterit-Arsenopyrit-Adern (<400°C) reichen, welche ebenfalls von Greisenzonen begleitet sind. Die Vergreisenung ist an Quarzadern gebunden und erfasst das Gestein bis in eine Entfernung von rund 15 cm von den Adern. Der Kontakt zum unveränderten Nebengestein ist scharf ausgebildet.

### 2.3.2. Cassiterit-Arsenopyrit-Adern mit Greisenzonen

Adern dieses Typs sind an der Strasse St. Blasien-Bernau bei der Abzweigung nach Menzenschwand aufgeschlossen (MV2). Nach LECHNER & HAHN-WEINHEIMER (1974) ist der Bärhaldegranit im Bereich dieses Aufschlusses am stärksten differenziert. Es handelt sich um 3 bis 4 paralleie Adern mit einem mittleren Einfallen von 112/60. Die Adern sind wenige mm mächtig, das Nebengestein ist vergreist und in der Nähe der Adern ebenfalls mit Erzmineralien imprägniert. Die Vergreisenung reicht 15 bis 20 cm ins Nebengestein. Im rötlichen Nebengestein sind die Plagioklase al-

bitisiert, der Uebergang von der Zone der Muskowitisierung zur Albitisierung ist über kurze Distanz fliessend. Der Muskowit dieser Greisen ist feinkörniger als der hochhydrothermal gebildete Muskowit im Granit. Folgende Erzmineralien wurden festgestellt: Primäre Bildung von Cassiterit und Arsenopyrit (Mengenverhältnis ca. 1 : 3). Als Einschlüsse im Arsenopyrit kommen Pyrrhotin und gediegen Silber? vor. Pyrrhotin wurde auch im Quarz festgestellt. In einem späteren Stadium wurde der Arsenopyrit teils fast vollständig durch Bornit, Chalkopyrit, Pyrit, Tennantit (Fe>Zn, As>Sb) und Galenit verdrängt. Als Oxidationsprodukte der Cu-Sulfide treten Covellin und Idait auf. Die Paragenese ist praktisch identisch mit der gesteinsbildend im frischen Granit (M34, MV1) auftretenden Erzmineralparagenese. Es wurde versucht, aus dem Arsengehalt des Arsenopyrits die Bildungstemperatur zu ermitteln. Nach KRETSCHMAR & SCOTT (1975) ist der Arsengehalt bei gepufferter Schwefelfugazität von der Temperatur abhängig und als Geothermometer brauchbar. Der Arsengehalt wurde röntgenographisch (mit $CaF_2$ als internem Standard, KRETSCHMAR & SCOTT 1975) sowie mikrosondenanalytisch bestimmt:

| | |
|---|---|
| Röntgenographisch: | 34.2 ± 0.1 At.% As |
| Mikrosonde : | 33.9 ± 0.8 At.% As |

(Fehlerangabe: Standardabweichung von 5 -10 Einzelmessungen)

Daraus ergibt sich nach KRETSCHMAR & SCOTT (1975):

- Der Arsenopyrit kann nicht im Gleichgewicht mit Pyrit gebildet worden sein (dürfte maximal 33.0 At.% As enthalten), was dem mikroskopischen Befund entspricht

- Da Arsenopyrit mit Pyrrhotin vergesellschaftet ist, nicht jedoch mit Pyrit, muss die Schwefelfugazität durch Arsenopyrit+Pyrrhotin+Löllingit gepuffert gewesen sein. Daraus ergeben sich Bildungstemperaturen von 347 ± 10°C (XRD) oder 325 ± 60°C (Mikrosonde)

Eine Bildungstemperatur von rund 350°C entspricht dem von HEINRICH & EADINGTON (1986) angegebenen Bildungsbereich der Paragenese Arsenopyrit+Cassiterit verschiedener Lagerstätten (364 ± 80°C , Variation von 250 bis 510°C ).

### 2.3.3. Vertonung und Silifizierung

Die bisher beschriebenen Umwandlungserscheinungen sind nicht an die Uranmineralisation gebunden und konnten in der Grube Krunkelbach nur untergeordnet festgestellt werden. Das Nebengestein der Uranerzgänge zeigt intensive Umwandlungserscheinungen, welche insgesamt als Vertonung und Silifizierung zusammengefasst werden können. Hauptprodukt der Vertonung ist Illit. Der genetische Zusammenhang mit den Vererzungen ist eindeutig, da die Intensität und Art der Umwandlung in Abhängigkeit

der Entfernung von den Mineralgängen variiert. Die Vertonung ist also an Störungszonen gebunden, auf denen grosse Mengen fluider Phasen zirkulierten. Die Vertonung ist teils mit einer starken Kataklase des Granits verbunden. Dabei wurde der Quarz durchwegs spröde deformiert. Der Grossteil der vertonten Gesteine ist jedoch nicht stark deformiert. Die Vertonung muss in die Frühphase der Gangmineralisation gefallen sein, da bereits frühe Quarzgenerationen Fragmente unterschiedlich intensiv vertonten Granits umschliessen. Mit zunehmendem Umwandlungsgrad werden folgende Mineralien vertont:

*Plagioklas:* Ausgehend vom An-reicheren Zentrum beginnt die Umwandlung in eine feinkörnige Illitmasse. In stark umgewandelten Gesteinen ist der Plagioklas völlig vertont. Teils sind die ehemaligen Kerne der Plagioklase durch Anhäufungen von Fluorit oder Calcit (gangfern) markiert.

*Biotit:* Im Biotit findet zuerst eine Ausscheidung von Fe- und Ti-Oxiden statt. In stark vertonten Proben ist der Biotit völlig illitisiert.

*Kalifeldspat:* Ist wesentlich resistenter gegenüber der Vertonung als Plagioklas. Auch in Gesteinen mit völlig vertonten Plagioklasen ist Kalifeldspat teils noch quantitativ erhalten. Infolge der Zersetzung von Albiteinschlüssen werden sie jedoch trübe und leicht rötlich. Nur in Proben aus Gangnähe, aus der Brekzienzone und aus der Krunkelbachstörung ist der Kalifeldspat vertont. Eine hydrothermale Neubildung von Kalifeldspat (Adular) wurde nie festgestellt.

Neben Tonmineralien kommen in den umgewandelten Gesteinen als Neubildung in den Tonmineralaggregaten verteilter oder in Aederchen konzentrierter Quarz, $TiO_2$-Mineralien (z.T. blauer Anatas mit Nb-Gehalten im Prozentbereich) und in Gangnähe Baryt, Pyrit und Pechblende vor.

### 2.3.4. Hämatitisierung

Viele der vertonten Gesteine fallen durch eine intensive Rotfärbung durch feinverteilten Hämatit auf. Die Hämatitisierung erscheint jünger als der Hauptteil der Vertonung, da homogen vertonte Gesteine von unregelmässigen Hämatitisierungszonen durchzogen und von Hämatitklüftchen durchschlagen werden. Vermutlich kann die Hämatitisierung im Granit mit Hämatitisierungsphasen in den Erzgängen korreliert werden. Da in den Erzgängen mehrere Phasen der Hämatitausscheidung nachgewiesen werden können, dürfte auch die Hämatitisierung im Nebengestein mehrphasig sein.

### 2.3.5. Tonmineralogie der hydrothermal umgewandelten Granite

*Methodik:* Tonmineralogische Untersuchungen wurden an 95 Präparaten durchgeführt. Möglichst reine Tonmineralseparate wurden durch Abkratzen und Ausbohren gewonnen. Das Material wurde im Achatmörser zerrieben und in deionisiertem Wasser suspendiert. Die Fraktion <2µ wurde auf Glasplättchen sedimentiert und luftgetrocknet sowie mit Aethylenglykol behandelt geröntgt (Diffraktometer, 2°2Θ/min, Cu-Strahlung). Die Illitkristallinität wurde aus 5 - 10 bei aufsteigendem Winkel aufgenommenen Diffraktogrammen bestimmt (2°2Θ/min., Papiervorschub 4 cm/min). Die Eichung erfolgte mit dem Standard MF1046 mit einer IK von 0.26 ± 0.03. Zur Bestimmung der Illitmodifikationen und der Chlorite wurden Guinieraufnahmen (Fe-Strahlung) angefertigt.

*Ergebnisse:* Im untersuchten Probenmaterial sind rein hydrothermale, durch die Oxidationsphase beeinflusste hydrothermale und reine Neubildungen der Oxidationsphase enthalten. Die Mittelwerte der Mineralbestände dieser Gruppen sind zusammen mit der Tonmineralogie der Wasserproben (Kolloide) auf Tab. 10 zusammengestellt.

Unter den hydrothermal gebildeten Tonmineralien ist Illit bei weitem das häufigste. Dioktaedrischer Li-Chlorit (Cookeit) tritt zusammen mit Illit nur in den Erzgängen und im unmittelbar angrenzenden Nebengestein auf. Smektit und Kaolinit treten in einigen Einzelproben in bedeutender Menge auf: Smektit in einer Störzone SE des Schachtes auf der 240 mS (M2), Kaolinit in einem roten, plastischen Ton mit Harnisch aus der Krunkelbachstörung (155 m, M41/4). Von der Art des Auftretens her in Störungszonen könnte es sich auch hier um Neubildungen handeln. Bei den weitaus meisten Proben hydrothermal vertonter Gesteine aus der Krunkelbachstörung handelt es sich um reine Illite. Illit-Smektit-Wechsellagerungen treten nur in unbedeutender Menge auf. Nur eine gangferne Probe (M43/1), eine Kluftfüllung aus der Bohrkaverne SE des Schachtes (240 mS), erwies sich als reine Illit-Smektit-Wechsellagerung.

Die Kristallinität (Halbwertsbreite des 001-Peaks in °2Θ) der hydrothermalen Illite schwankt zwischen 0.36 und 1.3, Mittel 0.59 ± 0.20. Am besten kristallisiert sind die mit Cookeit assoziierten Illite (0.42 ± 0.06, n = 3). Eine gegenüber dem Mittelwert etwas geringere Kristallinität weisen die Illite aus Störungszonen auf (0.66 ± 0.20, n = 12).

*Mineralchemie:* Die für K/Ar-Messungen benützten Tonmineralfraktionen wurden mit der Mikrosonde auf Haupt- und einige Nebenelemente analysiert. Dazu wurden die Tonmineralfraktionen auf Graphittabletten sedimentiert. FeO wurde spektralphotometrisch und $H_2O$ gravimetrisch (Penfield-Methode) bestimmt. Die Analysen sind auf Tab. 3 dargestellt. Infolge der unterschiedlichen Porosität der analysierten Tonmineralaggregate sind die Summen z.T. zu tief.

Zu hohe Summen könnten durch Entwässerungsprozesse während des Messvorganges bedingt sein. Mit Ausnahme von M5b handelt es sich um fast reine Illite, M5b ist ein Gemenge von Illit mit Cookeit. Auffallend ist der tiefe FeO- und MgO-Gehalt dieser Probe. Die Illite sind rein dioktaedrisch (Oktaederbelegung 3.78 bis 3.98, Mittel 3.92) und zeigen eine hohe Aluminiumbelegung der Oktaederschicht ($x_{AlIV}$ 0.76 - 0.94, Mittel 0.84). Fe ist gegenüber Mg stark vorherrschend (Mg/Fe 0.22 - 0.49, Mittel 0.33). Im Vergleich dazu zeigen hydrothermal gebildete Illite der Bohrung Böttstein (PETERS & HOFMANN 1984) viel höhere Mg/Fe-Verhältnisse (0.82 - 3.0). FeO tritt gegenüber $Fe_2O_3$ stark zurück ($Fe''/Fe''+Fe''' = 0.05 - 0.21$, Mittel 0.13). Die Farbe der Tonmineralfraktionen ist vom Eisengehalt abhängig. Rötliche Tonmineralfraktionen zeigen die höchsten $Fe_2O_3$- und auch FeO-Gehalte. Es sind kaum systematische Abhängigkeiten des Illitchemismus von der Probenherkunft erkennbar. Die Proben aus dem Gang 2 (M5b, M25/3, M29/1) zeigen eher tiefere Gehalte von MgO, FeO und $Fe_2O_3$ als die restlichen Proben. Die für die Mineralisation typischen Elemente U, Ba und As treten in den Tonmineralfraktionen in z.T deutlichen Mengen auf. Die Bindungsart dieser Elemente konnte jedoch nicht bestimmt werden.

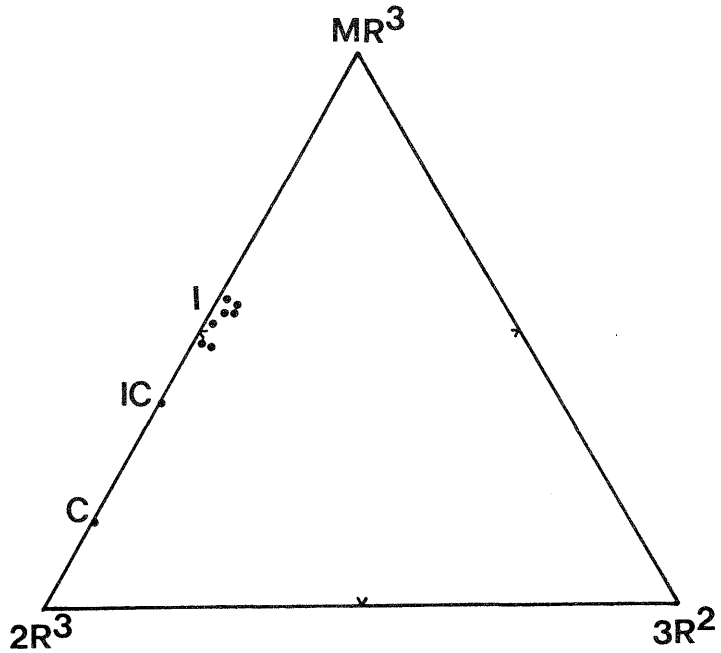



**Fig. 4:** Darstellung der Tonmineralanalysen im $MR^3$ - $2R^3$ - $3R^2$ - Diagramm (VELDE (1977). I = Illite, IC: Illit-Cookeit - Gemenge, C: berechneter reiner Cookeit.

## 2.4. Petrographie und Mineralogie der Erzgänge

### 2.4.1. Hydrothermale "Stratigraphie"

In diesem Kapitel soll versucht werden, Textur und Stoffbestand der Mineralgänge zu behandeln und den relativen zeitlichen Ablauf der Vorgänge, die zur Mineralisation und zu deren Veränderung führten, zu erfassen. Dabei wird davon ausgegangen, dass sich hydrothermale Mineralgänge im Prinzip gleich behandeln lassen wie Sedimente, nämlich dass sich die jüngeren Bildungen auf den älteren absetzen. Unter dieser Voraussetzung sollte es möglich sein, mit Hilfe stratigraphischer Kriterien wie Leithorizonten, Faziswechseln, Diskordanzen etc. eine "Stratigraphie" der Mineralgänge zu erarbeiten. Im Falle von Menzenschwand konnten folgende Hilfsmittel zur stratigraphischen Korrelation verschiedener Horizonte herbeigezogen werden:

- Makroskopische und mikroskopische Korrelation gleich aussehender Horizonte
- Mineralchemie in verschieden alten Abscheidungen, z.B. Mn im Calcit, Al im Quarz
- Fluide Einschlüsse
- Bänder von grün fluoreszierendem, U-haltigem Chalcedon.
- Stabile Isotopen ($\partial^{18}O$ Quarz, Calcit, $\partial^{13}C$ Calcit, $\partial^{34}S$ Baryt)

Obwohl mit den obengenannten Kriterien nicht bei jedem Handstück oder Schliff eine eindeutige Einordnung in eine Auscheidungsfolge möglich war, ergibt sich aus der Kombination von allen zur Verfügung stehenden Daten eine zumindest für die Hauptabschnitte der Lagerstättenbildung gesicherte Ausscheidungsfolge. Die wichtigste Schlussfolgerung ist, dass die Hauptabfolgen der Gänge 1, 2, und 12 und somit der Grossteil der Uranmineralisation aus gleichzeitig gebildeten, korrelierbaren Mineralsukzessionen bestehen. Eine jüngere Mineralbildungsphase repräsentieren uranfreie Mineralgänge. Auf Fig. 5 ist die erarbeitete ideale "Stratigraphie" der Lagerstätte Menzenschwand dargestellt. Die beobachtete Abfolge wurde in vier Phasen unterteilt:

Phase I: Mikrokristalline Quarze (Hornsteine) mit unterschiedlichen Anteilen von Gesteinsbruchstücken; jüngste Bildungen sind mineralisiert

Phase II: Gebänderte Abfolge von Quarz/Chalcedon, U-Erz, Baryt und Fluorit; enthält mehrere Hämatitisierungsphasen

Phase III: Massige Abfolge mit Baryt, Fluorit, Calcit, Quarz, Hämatit

Phase IV: Oxidationsphase der Lagerstätte, Bildung von U-Sekundärmineralien, Fe-Mn-Hydroxiden, sekundärem Baryt, Quarz- und Gorceixitsedimenten

Die einzelnen Phasen werden im Folgenden petrographisch charakterisiert:

*Phase I:* Bei den strukturell eindeutig ältesten hydrothermalen Bildungen in den Uranerzgängen handelt es sich um feinkristalline Quarzgänge (Hornsteine, Chert) mit einem sehr variablen Anteil (<1 bis >50%) von Gesteinsbruchstücken oder Klasten älterer Hydrothermalbildungen. Die Korngrösse des Quarzes variiert zwischen <1 bis etwa 10µ. Neben Quarz sind in der Matrix of feinschuppiger Illit und z.T Hämatit vorhanden.

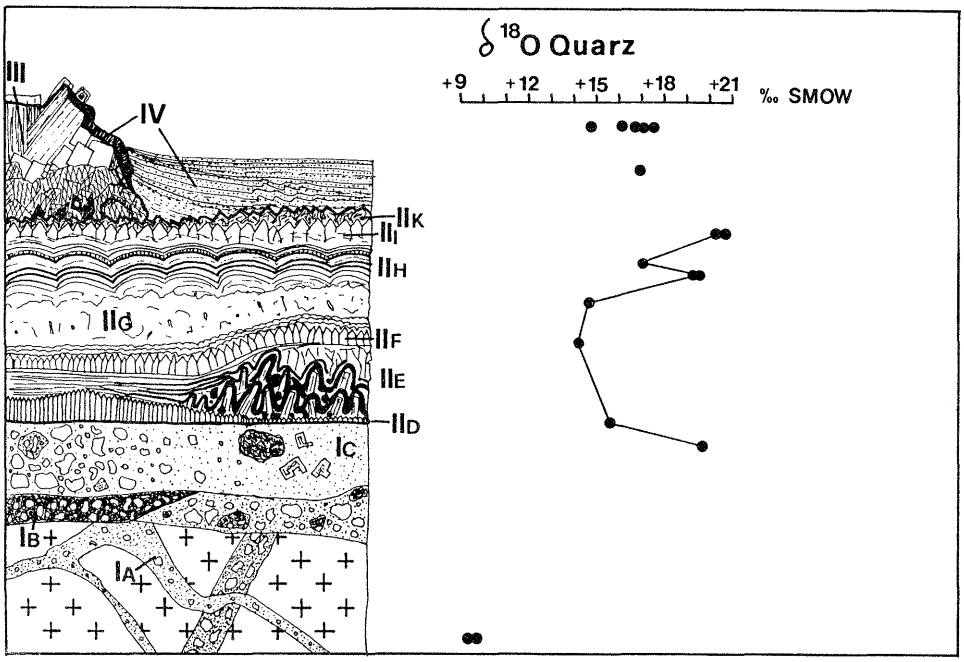



**Fig. 5:** Idealisierte "Stratigraphie" der Mineralbildungen in der Lagerstätte Krunkelbach. I, II: Variszische Abfolgen, III: Postvariszische hydrothermale Bildungen, IV: Oxidationsbildungen.

Makroskopisch sind mindestens vier, mikroskopisch eine Vielzahl von Generationen dieser Quarzbrekzien erkennbar. Die vier makroskopisch erkennbaren Typen sind:

A) Die älteste Generation hat eine sehr helle, meist bräunliche oder grünliche Farbe und ist nicht mineralisiert. Netzartige Durchaderung des Gesteins.

B) Rote, hämatitführende Brekzien. Meist tritt Hämatit als feinstes Pigment auf, seltener ist er eindeutig pseudomorph nach Pyrit. Brekzien mit einer vorwiegend aus grobkristallinem Hämatit bestehenden Grundmasse wurden provisorisch hier eingeteilt.

C) Erzführende Hornsteinbrekzien. Nur in den jüngsten Brekzien treten Pechblende, Pyrit, andere Sulfide und die Gangartmineralien Baryt und Fluorit auf. Die zum Teil idiomorphen Mineralien (Fluorit, Pyrit) schwimmen in der Quarzmatrix neben Gesteinsbruchstücken. Diese Hornsteingeneration ist oft braun bis grau gefärbt. Die Quarzmatrix ist etwas gröber (5 - 10µ) als in den älteren Hornsteinen. Diese Hornsteine bauen beträchtliche Anteile der Erzgänge 1, 2 und 12 auf. Innerhalb der vererzten Hornsteinbrekzien treten bis 10 cm grosse Drusen auf, die mit einem Gemenge von Illit, Cookeit und Pyrit gefüllt sind.

Die Hornsteinbrekzien enthalten frei schwimmende Gesteinsbruchstücke unterschiedlichster Grösse. Dies lässt sich nur dadurch erklären, dass es sich um verfestigte Quarzschlämme handelt, welche in fluidisiertem Zustand bei Entgasungen der Hydrothermen in Spalten intrudierten und Gesteinsbruchstücke mitrissen. Es handelt sich also um hydrothermale Brekzien bis Mikrobrekzien, wie sie aus vielen aktiven und inaktiven hydrothermalen Systemen beschrieben sind (SILLITOE 1985). Uebersteigt der hydrostatische Druck den lithostatischen oder wird das hydrothermale Fluid durch tektonische Bewegungen plötzlich entlastet, kann es zu sehr energiereichen hydrothermalen Eruptionen kommen, denen etwa "breccia pipes" und "pebble dykes" ihre Entstehung verdanken. Hinweise für eine hydrothermale und gegen eine tektonische Entstehung der Brekzienquarze in Menzenschwand sind:

- keinerlei Anzeichen für Scherbewegungen
- intrusives Verhalten
- scharfer Kontakt zum undeformierten Nebengestein
- bimodale Korngrössenverteilung: cm-grosse Klasten in mikrokristalliner Matrix
- gehäuftes Auftreten sortierter, gut gerundeter Klasten; es entstehen Bilder, die den "pebble dykes" (SILLITOE 1985) sehr ähnlich sind
- Auftreten pelletähnlicher Strukturen um Quarzklasten (McCALLUM 1985)
- teils unvollständige Füllung von Spalten; es entstehen Drusen mit Geopetalgefügen
- die in fluiden Einschlüssen häufigen Anzeichen für Siedevorgänge stehen mit dem Auftreten hydrothermaler Brekzien im Einklang

Sehr ähnliche und wohl gleich zu interpretierende Brekziengänge sind im Schwarzwald sehr häufig. Sie wurden erstmals von WIMMENAUER (1948) beschrieben, welcher ebenfalls eine tektonische Entstehung ablehnte und ihre intrusive Natur auf Fluidisierungsvorgänge im Zusammenhang mit der Durchströmung mit vulkanischen Gasen zurückführte. Seine Interpretation unterscheidet sich von der hier vertretenen nur in der Entstehung der Gasphase. In den Nagra-Tiefbohrungen der Nordschweiz sind vergleichbare quarzreiche Brekzien ebenfalls häufig. MEYER (1987) unterscheidet zwei Hauptphasen der Kataklase in der Nordschweiz, eine ältere um 320-300 Ma (entsprechend der asturischen Phase)

und eine jüngere um 280-260 Ma (entsprechend der saalischen Phase). Die Brekzienquarze in Menzenschwand würden nach dem U-Pb-Alter der Lagerstätte (310 Ma, WENDT et al. 1979) zur ersten Phase passen. Sehr ähnliche Brekzien wurden auch in hydrothermal überprägten Graniten von Wittichen und Fischbach festgestellt (3.1.10.). HUCK (1984) beschreibt Quarz-Pyrit-Brekzienzonen aus der Grube Clara als älteste, vermutlich variszische Hydrothermalphase.

Die Altersstellung relativ zur hydrothermalen Umwandlung (Vertonung) des Granites in Menzenschwand ist eindeutig. Da in den Brekzien nebeneinander Fragmente sehr unterschiedlich stark alterierten Granites vorkommen, muss die Vertonung älter bis gleich alt sein wie die Brekzienbildung.

*Phase II:* Unter der Phase II wird eine Abfolge von gebändertem Quarz mit unterschiedlichen Anteilen von Erz- und Gangartmineralien zusammengefasst. Neben den in den jüngsten Quarzbrekzien auftretenden Vererzungen ist die primäre Uranvererzung ausschliesslich an diese Phase gebunden. Dies ist nur möglich, wenn man annimmt, dass diese Phase in verschiedenen Gängen grossen Mächtigkeitsschwankungen unterworfen ist. Die Mineralbildungen dieser Phase sind im Gang 2 z.T nur wenige mm mächtig, in den Gängen 1 und 12 bis 10 cm. Grössere Gangmächtigkeiten kommen durch das Umkrusten von Brekzienfragmenten zustande. Diese Annahmen beruhen auf der Korrelation einiger "Leithorizonte", welche über alle Gänge verfolgt werden können (vgl. Fig. 5, 6):

D): Weisser, stäbchenförmiger Quarz. Folgt direkt über den Quarzbrekzien. Er zeichnet sich durch den höchsten $Al_2O_3$-Gehalt aller untersuchten Quarze aus (x = 0.61%). Die unter der Mikrosonde beobachtete Kathodenlumineszenz ist blau

E): Haupturanausscheidung. Komplexe Wechselfolge von Quarz, Pechblende, Sulfiden, Hämatit, Baryt und Fluorit

F): Idiomorpher, rauchiger bis amethystfarbener Quarz mit mittleren $Al_2O_3$-Gehalten (0.22%. Die rauchige Farbe ist nicht an die Nähe von U-Erz gebunden

G): Mittel- bis grobkristalliner Quarz, enthält Pseudomorphosen nach Baryt

H): Chalcedon, wenige mm bis etwa 2 cm mächtig, grau, weiss oder rot. Die jüngsten Lagen zeigen oft eine grüne Fluoreszenz im UV-Licht (U-haltig). Meist deutlicher $Al_2O_3$-Gehalt (0.30%)

I): Grobkristalliner Quarz, farblos, ohne messbaren $Al_2O_3$-Gehalt.

K): Quarz-Hämatit-Verwachsungen. Der Quarz ist deutlich $Al_2O_3$-haltig

Die Gültigkeit dieser "Stratigraphie" wurde in einem Fall getestet, indem Sauerstoffisotopen stratigraphisch korrelierter Horizonte H und I an zwei Proben der 240 mS und der 60 mS gemessen wurden. Es ergab sich eine gute Uebereinstimmung: $\partial^{18}O$ +19.6, +19.4‰ für H:Chalcedon und +20.2, +20.8‰ für I:Quarz.

Der wichtigste Unterschied der Phase II gegenüber der Phase I sind die Ausscheidungsbedingungen des Quarzes. Mikrokristalline Quarzbrekzien treten in Phase II nur sehr untergeordnet in der Folge E auf. Ein Maximum der Brekzienbildung erfolgte nach Abschluss der Phase I. Mineralfolgen der Phase II zementieren die oft gerundeten Komponenten zu "pebble-dyke"-ähnlichen Gesteinen.

Nach der hier vorgeschlagenen "Stratigraphie" würde die Uranausscheidung im hydrothermalen Geschehen nur einen relativ geringen Zeitanteil beanspruchen. Ein weiteres Argument dafür ist der recht einförmige Pechblendechemismus (vgl. 2.4.4.). Innerhalb der Folge E der Phase II sind eine Vielzahl von Ausscheidungsphasen zu beobachten. Die verschiedenen, von anderen Autoren (z.B. LIM, 1975) beschriebenen Pechblendegenerationen gehören meiner Ansicht nach in die Folgen I:C bis II:E.

Innerhalb der Phase II gibt es neben den bereits erwähnten, seltenen Quarzbrekzien nur wenige Anzeichen für Gangdeformationen. In den Folgen G-H-I kommen vereinzelt zerbrochene und von jüngeren Quarzphasen überwachsene Lagen vor.

Da bis in Folge I der Phase II niedrigsaline Einschlüsse nachgewiesen sind und die Uranmineralisation variszisch datiert ist (WENDT et al. 1979), sind Phasen I und II eindeutig variszisch.

*Phase III:* In der Phase III tritt Quarz gegenüber Baryt, Fluorit und Calcit zurück. Quarz bildet wenige mm grosse Kristalle, währenddem Baryt, Fluorit und Calcit in bis 10 cm grossen Kristallaggregaten auftreten. Hämatit bildet Pseudomorphosen nach einem Eisenkarbonat. In den Uranerzgängen tritt diese Phase nur in geringer Intensität in Erscheinung, hingegen treten im NE der 240 mS Gänge auf, welche vorwiegend mit Mineralisationen dieser Phase gefüllt sind. Für eine Einordnung wurden folgende Kriterien angewendet:

- folgt direkt auf Phase II
- der Calcit ist Mn-reich (im Gegensatz zu Phase II)
- Baryt ist weiss, sehr grobkristallin und relativ Sr-arm und hat $\partial^{34}S$-Werte um +15‰
- es treten nur hochsaline Flüssigkeitseinschlüsse auf ($\partial D$ um -50‰)

Die Mineralisation der Phase III zeigt grosse Aehnlichkeiten mit den im Schwarzwald sehr verbreiteten Baryt-Fluorit-Gängen, deren Hauptphasen von den meisten jüngeren Autoren als postvariszisch bezeichnet werden (BONHOMME et al. 1987, BEHR & HORN 1984, BEHR et al. 1987). Da die Phase III genau dieselben Charakteristika aufweist, wird sie hier in Analogie ebenfalls als postvariszisch

angenommen. In dieser Phase gibt es keine Anzeichen für Gangdeformationen.

*Phase IV:* Unter dieser Phase sind alle Mineralien zusammengefasst, deren Bildung eindeutig mit der Lagerstättenoxidation zusammenhängt. Dies sind:

- sekundäre Uranmineralien
- Fe, Mn-Hydroxide
- sekundärer Baryt
- Halloysit/Beidellit
- Gorceixit
- Quarz als Internsediment in Spalten
- Quarzanwachsränder mit Uranotileinschlüssen

Ein relatives Alter der verschiedenen Mineralien der Oxidationsphase kann nicht angegeben werden. Fluide Einschlüsse in Baryt sind sehr niedrigsalin (vgl. 4.). Neben dem Wachstum in bestehenden Hohlräumen und als Verdränger von Primärmineralien treten diese Mineralien auch in neugebildeten Rissen auf, welche keine älteren Mineralgenerationen enthalten. Diese Risse haben Öffnungsweiten bis > 1 cm. Zudem erfolgt die Oxidation entlang von offensichtlich neugebildeten Rissen im Gangmaterial. Diese sind meist gangparallel orientiert (nachgewiesen nur im Gang 2). Die Oxidationsphase wurde also auch mit einer gewissen tektonischen Aktivität begleitet, was mit der teils sehr jungen Hebung des Schwarzwaldes vereinbar ist.

Sehr auffallende Bildungen dieser Phase sind grösstenteils aus Gorceixit und/oder Quarz bestehende Internsedimente in Drusen und Spalten (Fig. 7 g,h). Neben den genannten Mineralien enthalten die Sedimente detritische Mineralien (Glimmer, Feldspäte) und wenig Tonmineralien. Die Korngrösse liegt bei wenigen Mikron, das detritische Material ist deutlich grobkörniger. Teils sind die Sedimente völlig unverfestigt, teils durch Quarz oder Gorceixit zu einem harten Gestein verfestigt. Die Sedimente zeigen eine Vielzahl aufeinanderfolgender Zyklen von grobem zu feinem Material. Häufig sind als Folge von Setzungserscheinungen im primär wasserreichen Sediment Slumps und kleine Verwerfungen zu beobachten.

### 2.4.2. Geometrie der Oxidationszonen

Bei der Oxidation von Erzlagerstätten kommt es in vielen Fällen zur Ausbildung einer zonierten Oxidationszone über dem unveränderten Erz. Im völlig oxidierten Bereich (eiserner Hut, Gossan), welcher meist über dem Grundwasserspiegel liegt, sind alle oxidierbaren Substanzen oxidiert und zum Teil weggelöst. Im Bereich des Grundwasserspiegels liegt meist die Zementationszone, in der gelöste Substanzen aus der Oxidationszone mit primärem Erz unter der Bildung von zementativen Erzen reagieren (typisch: Chalkosin, gediegene Metalle, sooty Pechblende). Bedingung für die Ausbildung einer derart zonierten Oxidationszone ist ein relativ tiefliegender Grundwasserspiegel und ein generell von oben nach unten gerichteter Grundwasserfluss. In Menzenschwand ist keine gut ausgebildete Oxidationszone vorhanden. Oxidierte und frische Erzpartien kommen in allen aufgeschlossenen Lagerstättenteilen und in Bohrungen bis mindestens 310 m unter dem 0-m-Niveau vor. Beilage 1:A zeigt frisches und oxidiertes Erz auf der 240 mS. Die Oxidation ist eindeutig von Porosität und Permeabilität abhängig. Die oxidierten Erzpartien sind immer an stark geklüftetes und drusiges Gestein gebunden, während dichte, U-reiche Hornsteine meistens völlig frisch sind. Besonders intensiv ist die Oxidation entlang gangparalleler Risse, welche keine primäre Mineralisation enthalten und offensichtlich erst während der Oxidationsphase gebildet wurden (Gang 12, 60 mS, Gang 2, 240 mS). Im Gang 12, 60 mS sind in solchen Klüften Uranotil und sekundärer Baryt auskristallisiert. Die Uranotilfasern stehen senkrecht zur Kluftwand.

**Fig. 6:** Gangmaterial der variszischen Abfolge:

a) Mehrphasige hydrothermale Brekzie (Phase I) mit hämatit reicher Matrix. Gang 2, 240 mS.

b) Hydrothermale Brekzie (I), Gang 2, 155 mS.

c) Hydrothermale Brekzie (I), gefolgt von gebändertem Quarz.

d) Gebänderter Quarz (II), Gang 2, 240 mS.

e, f) Chalcedon-Quarz-Abfolgen (II), Gang 2, 240 mS.

g-i) Komponenten von hydrothermal umgewandeltem Granit, überkrustet von Quarz-Chalcedon und Erz (II). Gang 2, Bohrungen unter die 240 mS.

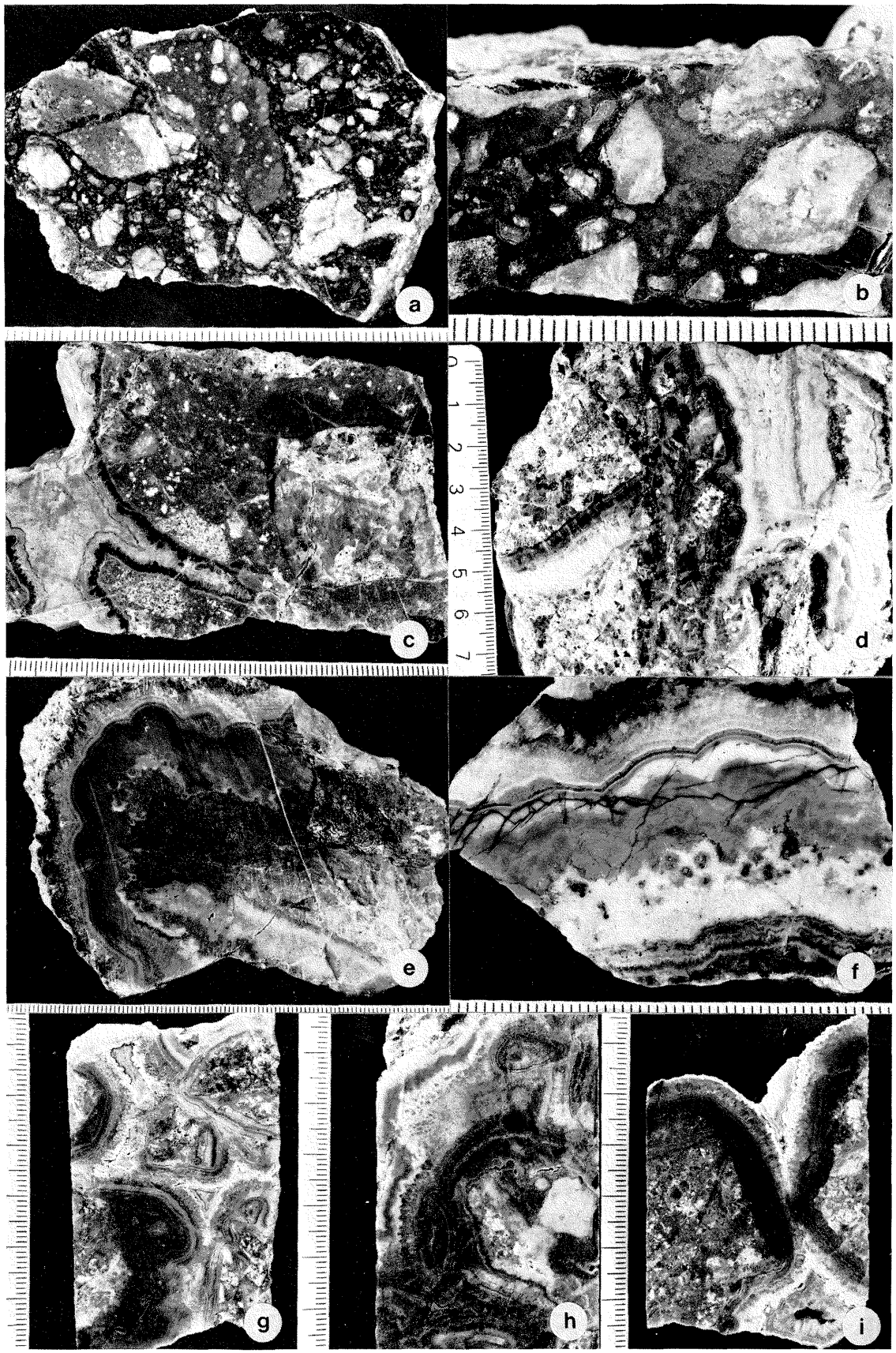

a
b
c
d
e
f
g
h
i

**Fig. 7:** Dünnschliff - Makroaufnahmen von Gangmaterial.

a) Hydrothermale Brekzie, Nebengestein des Ganges 12, 60 mS. Bildbreite 15 mm, // Nicols

b) Feinkörniger, vererzter Quarz (I), Gang 1, Hochbruch 30->0 m. Bildbreite 17 mm, X Nicols.

c) Brekzienkomponente (aplitischer Granit), überwachsen von mehreren Generationen von Quarz und Erzen. Gang 2, 155 mS. Bildbreite 40 mm, X Nicols.

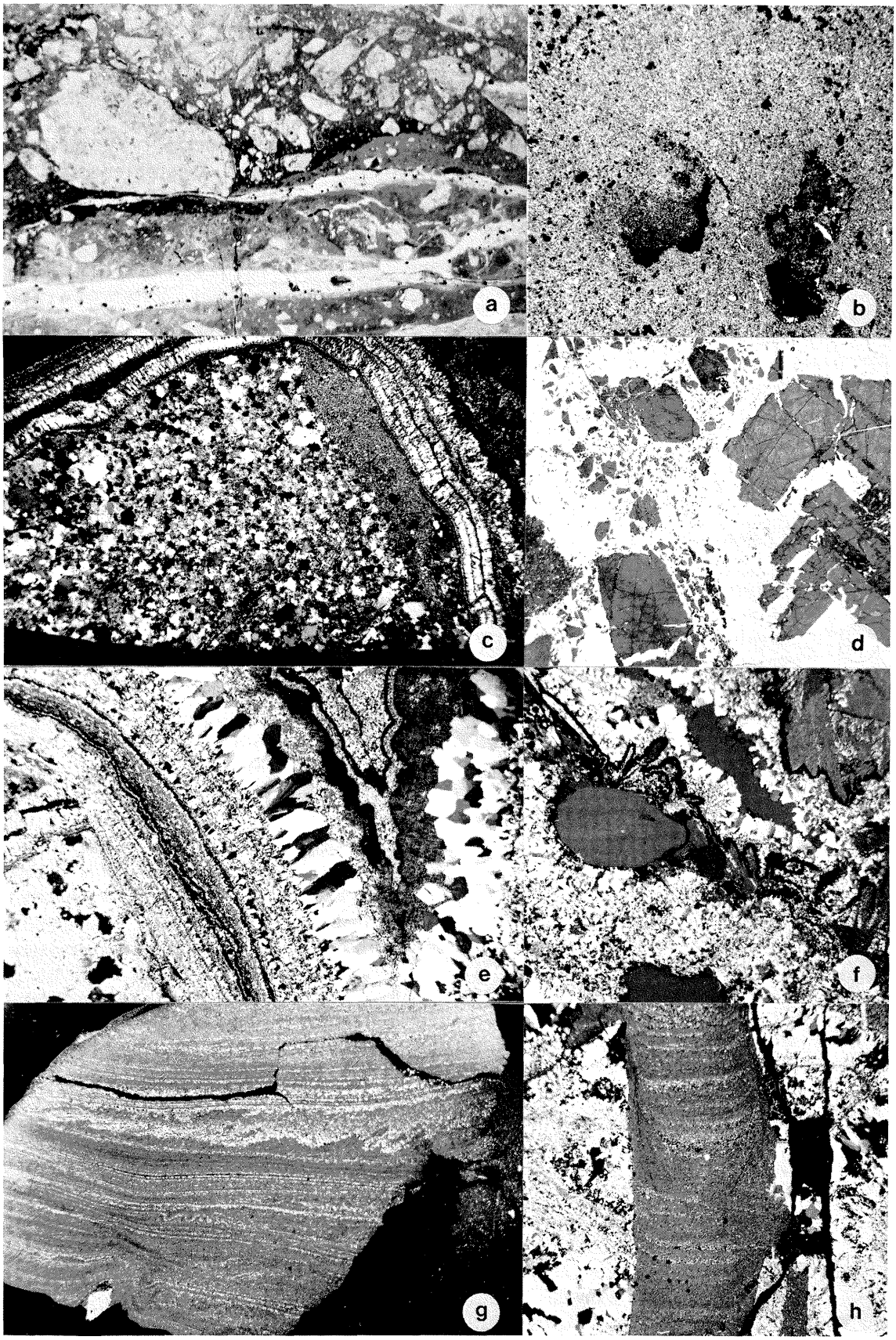
d) Teilweise idiomorpher Fluorit in feinkörniger Quarzmatrix (I), Krunkelbachstörung, 240 mS. Bildbreite 15 mm, // Nicols.

e) Feingebänderte Abfolge von Quarz, Chalcedon und Erz, Gang 2, Bohrung unter die 240 mS. Bildbreite 20 mm, X Nicols.

f) Pechblende und Quarz (teilweise pseudomorph nach Baryt), Phase II.
Gang 1, Hochbruch 30->0 m. Bildbreite 12 mm, X Nicols.

g) Gorceixitreiches Sediment (Phase IV) als Drusenfüllung. Helle Lagen sind quarzreich, dunkle Lagen gorceixitreich. Gang 2, 240 mS. Bildbreite 35 mm, X Nicols.

h) Quarzsilt - Sediment (Phase IV) als Spaltenfüllung in quarzreichem Gangmaterial. Gang 2, 240 mS. Bildbreite 30 mm, X Nicols.


a
b
c
d
e
f
g
h

### 2.4.3. Gangarten

*Quarz $SiO_2$*

Quarz bildet den Hauptanteil der während der Phasen I + II gebildeten Mineralgänge. Das Mineral kommt in drei Ausbildungsformen vor: Mikro- bis feinkristalliner (1 - 10µ) Quarz in den Brekziengängen, grobkristalliner Quarz (10µ bis einige mm) und Chalcedon (mikrokristallin, faserig). Quarz tritt auch als Verdränger von Baryt, Pyrit und Pechblende auf. Da sich aufeinanderfolgender Quarz und Chalcedon in ihren $\partial^{18}O$-Werten nicht unterscheiden (vgl. 3.3), können nicht Temperaturschwankungen für die verschiedenen Ausbildungsformen verantwortlich sein. Eher handelt es sich um Aenderungen des Ausfällungsmechanismus oder der Ausfällungsgeschwindigkeit. Unter den grobkristallinen Quarzen sind farblose, rauchige und amethystfarbene Varietäten vertreten. Für einige charakteristische Ausbildungsformen (z.B. stengeliger, weisser Quarz) ist ein recht konstanter Al-Gehalt charakteristisch (Tab. 4).

*Fluorit $CaF_2$*

Fluorit tritt in den Uranerzgängen in deutlichen, aber gegenüber Quarz und Baryt geringeren Mengen auf. Sehr fluoritreich ist ein uranfreier Gang der Phse III auf der 240 mS (M49). In der Nähe von Uranerzen ist Fluorit immer violett bis schwarz verfärbt, in den U-freien Gängen der Phase III auftretender Fluorit ist farblos bis bläulichgrün. Im Dünnschliff zeigt der violette Fluorit einen ausgesprochenen, auch von LIM (1975) beschriebenen Zonarbau. Die Intensität der Färbung ist in verschiedenen Wachstumszonen verschieden. Da die violette Färbung auf Strahlenschäden zurückgeführt wird (NALDRETT 1987), muss der Strahler entweder im Gitter eingebaut gewesen sein, oder zonare Unterschiede im Spurenelementgehalt bewirkten eine unterschiedliche Anfälligkeit auf Strahlenschäden. Da weder Mikrosondenanalysen noch α-Autoradiographien einen Hinweis auf hohe U-Gehalte der Fluorite lieferten, kommt als primär eingebauter Strahler nur ein relativ kurzlebiges Isotop in Frage (z.B. $^{226}Ra$). Neben der zonaren Färbung kommen auch Verfärbungen randlich an Rissen mit sekundärem Fluorit und Quarz vor. Sekundäre Uranmineralien, welche in Rissen des Fluorits auftreten, verursachen hingegen keine Verfärbung des Fluorits. In einigen Fällen wurde im Gegenteil beobachtet, dass violetter Fluorit im Bereich der Reichweite der α-Partikel ($^{214}Po$: ca. 32µ, nach AITKEN 1985) entfärbt wurde.

*Baryt $BaSO_4$*

Baryt ist ein häufiger Bestandteil der Erzgänge. Er tritt meist zusammen mit Pechblende und Pyrit in der Folge E, Phase II auf. In der Phase III tritt sehr grobkristalliner Baryt in grossen Mengen auf. Baryte der Phasen II und III zeigen eine rote Fluoreszenz unter unter kurzwelligem UV-Licht, wenn sie aus dem Bereich der U-Vererzung stammen (Strahlenschaden?). Mikrosondenanalysen er-

gaben SrO-Gehalte von wenigen %, Ca war nicht nachweisbar. Da die SrO-Gehalte innerhalb eines einzigen Kristalls Variationen bis zu 50% zeigen, ist es fraglich, ob die Sr-Gehalte ein taugliches Mittel zur Unterscheidung verschiedener Barytgenerationen sind, wie dies von HOFMANN & SCHÜRENBERG (1979) vorgeschlagen wurde. Immerhin zeigen die zwei der Phase III zugeordneten Proben M13 und M49 niedrigere SrO-Gehalte (1.57, 1.39 %) als die meisten Baryte der Phase II (1.41 - 3.07 %, Mittel 2.37 %, 7 Proben). Der Unterschied kann jedoch nicht als signifikant bezeichnet werden. Ueber Sr-Isotopenverhältnisse in Baryten von Menzenschwand berichten R. HOFMANN & BAUMANN (1984) und R. HOFMANN (1985). Es werden 2 Barytphasen unterschieden, die, soweit nachvollziehbar, mit den in dieser Arbeit unterschiedenen Baryttypen der Phasen II und III identisch sind. Die älteren Baryte (6 Proben) haben ein $^{87}Sr/^{86}Sr$-Verhältnis von 0.7124 ± 0.0004, die Baryte der jüngeren Phase (3 Proben) haben ein signifikant höheres Verhältnis von 0.7206 ± 0.0014. Dies spricht für einen Unterschied im Alter oder in der Stoffherkunft der beiden Barytgenerationen und somit für eine Mehrphasigkeit der hydrothermalen Ereignisse. In ihren $\partial^{34}S$-Werten unterscheiden sich die beiden Barytgenerationen sehr deutlich: Baryt II +7.2, +8.0‰, Baryt III +15.4, +15.8‰.

*Calcit $CaCO_3$*

In miarolitischen Drusen im frischen Granit treten neben Hellglimmer, Quarz und Fluorit eng verwachsener Ferrodolomit und Calcit auf (M34, Analysen auf Tab. 5). Calcit ist in den Uranerzgängen ein seltenes Mineral, häufiger ist Calcit in den uranfreien Gängen der Phase III im NE der 240m-Sohle. Calcit welcher der Phase I zuzuordnen ist, wurde in einem unvererzten Chalcedon-Quarz-Gang auf der 60 mS gefunden (M39). Dieser Calcit ist farblos und bildet bis 2 cm grosse Kristalle. Er ist arm an MgO, MnO und FeO und zeigt keine Fluoreszenz im UV-Licht. Demgegenüber zeigen Calcite der Phase II (M23B, M52) hohe Gehalte von MnO (Calcitanalysen auf Tab. 5). Die beiden Calcitgenerationen unterscheiden sich im $\partial^{18}O$ und im $\partial^{13}C$ deutlich (3.3.). Im Kontakt zu oxidierenden Lösungen wurde der Mn-Calcit zu Mn-armem Calcit + Psilomelan umgewandelt. Die Häufigkeit des älteren Calcits (Phase II) scheint höhenabhängig zu sein. Solcher Calcit wurde zusammen mit Pechblende von REIN (1960) vom Rabenfelsen (ca. 1150 mü.M.) beschrieben und wurde auch bei eigenen Geländebegehungen im Gebiet des Rabenfelsens zwischen 1000m und 1100m mehrfach festgestellt.

*Tonmineralien*

Die Tonmineralogie der umgewandelten Granite wurde bereits im Kapitel 2.3.5. besprochen. Die Tonmineralien innerhalb der Erzgänge unterscheiden sich jedoch von denen im umgewandelten Nebengestein. Die hydrothermale Tonmineralbildung in den Erzgängen ist auf Drusen in den erzführenden Hornsteinen der Phase I beschränkt. Die hier auftretenden Tonmineralien sind immer Gemenge von gut kristallisiertem Illit mit dioktaedrischem

Chlorit in einem Mengenverhältnis von etwa 2:1. Der Illit ist besser kristallisiert (0.42 ± 0.06 gegenüber 0.59 ± 0.20), grobkörniger (bis 25µ) und ergab ein jüngeres K/Ar-Alter (Kap. 4) als die Illite im umgewandelten Nebengestein. Proben mit dioktaedrischem Chlorit (M5b) ergaben hohe Li-Gehalte (Tab. 3). Unter der Annahme, dass der Illit Li-frei ist, ergibt sich für den dioktaedrischen Chlorit dieser Probe ein $Li_2O$-Gehalt von 2.46%. Demnach handelt es sich bei dem vor allem im Gang 2 häufigen di,trioktaedrischen Chlorit um den di,trioktaedrischen Li-Chlorit Cookeit $Li_2Al_8(Al_2Si_6O_{20}(OH)_{16})$. Nach CERNY (1970) variiert der $Li_2O$-Gehalt des Cookeits von 0.8 bis 4.0% (theoretischer Wert 2.86). Dieses Mineral ist aus Pegmatiten, hydrothermalen Quarzgängen und breccia-pipes sowie aus Bauxiten bekannt (Literaturzusammenstellungen in CERNY 1970 und in REN et al. 1988).

| *Cookeit* M5b | *Cookeit* ASTM 16-363 | | |
|---|---|---|---|
| d, Å | d, Å | hkl | |
| 14.20 | 14.1 | (001) | |
| 7.15 | 7.05 | (002) | |
| 4.77 | 4.70 | (003) | |
| 3.54 | 3.52 | (004) | |
| 2.84 | 2.815 | (005) | |
| 2.508 | 2.505 | (202) | |
| 1.487 | 1.489 | (060) | (Guinier) |

Die Probe M5b enthält nach dem mittleren K-Gehalt der Illite (ohne M1: 6.805%) rund 48% Illit und 52% Cookeit. Unter der Annahme, der Illit in dieser Probe entspreche dem mittleren Illit der anderen Proben (ohne M1), errechnet sich für reinen Cookeit folgende Zusammensetzung:

| | | |
|---|---|---|
| $SiO_2$ | 32.07% | Der so berechnete Al-Gehalt ist |
| $Al_2O_3$ | 51.66% | vermutlich wegen der zu unge |
| $Li_2O$ | 2.46% | nau bekannten Zusammen- |
| $H_2O$ | 13.64% | setzung des Illits zu hoch. |
| Summe | 99.83% | |

## 2.4.4. Erzmineralogie

*Uraninit/Pechblende* $UO_2$
Pechblende, eine nierig-schalige Ausbildungsform von Uraninit, ist der primäre Uranträger der Lagerstätte Menzenschwand. Dieses Mineral und dessen Umwandlungsprodukte werden deshalb besonders detailliert beschrieben. Pechblende tritt in der Grube Krunkelbach in einer Reihe von deutlich unterschiedlichen Ausbildungsformen auf:

A) Idiomorphe Uraninitkristalle treten als primärmagmatischer Bestandteil des Bärhaldegranits auf und stellen den wichtigsten Uranträger im Granit dar (vgl. 2.2.). Nach BÜLTEMANN (1979) und LIM (1975) kommt idiomorpher Uraninit auch im Erz vor.

B) Nierig-schalig (botryoidal) ausgebildete Pechblende. Die ist der Normaltyp in hydrothermalen Erzlagerstätten. Zu diesem Typ kann auch die meiste der feinkörnig eingesprengten und als Verdränger anderer Mineralien auftretende Pechblende gerechnet werden.

C) Strahlige, anisotrope Pechblende bildet ebenfalls botryoidale Aggregate, die jedoch eine deutliche Faserstruktur zeigen. Diese Pechblende zeigt deutliche Anisotropieeffekte, welche die nadelige Ausbildung der Einzelkristalle akzentuiert. Es bestehen fliessende Uebergänge zum normalen Pechblendetyp.

D) Prismatische Uranoxidphase. In einigen Proben wurden stengelige Kristalle festgestellt, deren Chemismus sehr ähnlich ist wie bei der normalen Pechblende. Das Material ist isotrop und stellt nach den Pb-Gehalten eine Primärform dar. Der Ca-Gehalt ist relativ tief.

E) Xenoblastische Pechblende, sehr einschlussreich. Ueberwächst brekziiertes Gangmaterial. Primärform.

F) "Filamentöse" Pechblende bildet Geflechte aus vielfach verzweigten, gekrümmten Fäden von meist um 1µ Durchmesser in Quarz. Primärform.

G) Pechblende sekundärer Entstehung, verdrängt sekundäre Uranmineralien und Pyrit. Tiefer Pb-Gehalt, Ca- und As-arm. Vermutlich identisch mit der von RAMDOHR (1963) beschriebenen sekundären Pechblende.

Die häufigsten Typen B und C wurden besonders eingehend untersucht. Insbesondere stellte sich die Frage, ob es sich bei der strahligen, anisotropen Pechblende um eine andere Mineralart handelt. Die Pechblenden wurden erzmikroskopisch, röntgenographisch und mit der Mikrosonde untersucht.

*Erzmikroskopie:* Die Vickershärte (VHN) des Typs B (1072 ± 164, n=22) ist nicht wesentlich verschieden von der Härte des Typs C (1132 ± 184, n=12 und 1188 ± 109, n=4). Diese Werte sind jedoch höher

als die in der Literatur angegebenen (625 - 929, UYTENBOGAARDT & BURKE 1971). Das Reflexionsvermögen (530 nm) beider Pechblendetypen (B: 16.7 ± 0.1 %, n=8, C: 15.8 ± 0.2, n=6 und 16.4 ± 0.1, n=3) ist kaum unterschiedlich und in guter Uebereinstimmung mit den Angaben von UITENBOGAARDT & BURKE (1971): 17.1 % und RAMDOHR (1975): 16.8 % . Teilweise umgewandelte Pechblende (Typ B) mit tiefem Pb-Gehalt (MA2) hat eine geringere Härte (732 ± 82, n=6) und ein tieferes Reflexionsvermögen (14.4 ± 0.3 %, n=4), ohne dass die polierte Oberfläche porös oder inhomogen wäre.

*Röntgenographische Untersuchung:* 19 Pechblendeproben wurden mit einer Guinierkamera (Fe-Strahlung) untersucht. Alle untersuchten Proben ergaben Pechblendereflexe ohne Anzeichen für das Vorhandensein von Phasen wie tetragonales $U_3O_7$ (VOULTSIDIS & CLASEN 1977). Die Grösse der Elementarzelle $a_o$ wurde aus den 113- und 200-Reflexen berechnet (Quarz als interner Standard). Zwischen den Proben der frischen Typen B und C konnte kein Unterschied festgestellt werden:

| | |
|---|---|
| Typ B | $a_o$ = 5.423 ± 0.010 Å (n=9) |
| Typ C: | $a_o$ = 5.429 ± 0.004 Å (n=5) |
| Beide Typen: | $a_o$ = 5.425 ± 0.008 Å (n=14) |

Die offensichtlich rekristallisierte Probe MA2 mit tiefem Pb, RV und VHN ergab ein abweichend tiefes $a_o$ von 5.398 Å. Poröse, stark umgewandelte Pechblenden (sog. sooty pitchblende) ergaben ein $a_o$ von 5.416 ± 0.007 Å (n=4), was nicht signifikant tiefer ist als die Werte der frischen Pechblenden. Nach den Untersuchungen von CATHELINEAU et al. (1982) liegen die $a_o$-Werte typischer herzynischer Pechblenden zwischen 5.41 und 5.43 Å. Dieselben Autoren stellten eine Abnahme der Gitterkonstanten mit abnehmendem Reflexionsvermögen fest, bedingt durch partielle Oxidation des Urans.

*Chemische Zusammensetzung:* 22 Pechblendeproben wurden mit der Mikrosonde auf die Elemente U, Ti, Pb, Ca, Si, Th, As, Y, Ce und Gd und z.T. auf La, Nd, Sm, Eu, Dy, Er, W und Fe untersucht, um Hinweise über primäre Unterschiede, Pb-Retentionsvermögen und Umwandlungsprozesse zu erhalten. Die Analysen sind auf Tab. 6 aufgeführt. Die Typen B und C unterscheiden sich chemisch nur unwesentlich. Die Pechblende des Typs C enthält weniger Pb und mehr Ca als der Typ B. Ueberraschend sind die hohen Gehalte von As und W. Hohe W-Gehalte in Pechblenden wurden in einer Probe der Grube Himmelsfürst, Freiberg, beschrieben (GEFFROY & SARCIA 1960). Neuerdings wurden auch W-Gehalte bis 6.6% in Pechblenden aus Vorkommen in Sedimenten Grossbritanniens beschrieben (PARNELL 1988). Die Pechblende der Grube Krunkelbach ist demnach ein wichtiger Träger des As- und W-Gehaltes im Erz. Die Gehalte an Seltenen Erden sind gering (meist nicht nachweisbar). Demgegenüber sind Pechblenden von Wittichen, Reinerzau, Böttstein und aus dem Perm ausgesprochen reich an Seltenen Erden. Die Summen der Mikrosondenanalysen um 98.5 %, wobei alles

U als $UO_2$ gerechnet wurde, zeigen, dass der grösste Teil des Urans in vierwertiger Form vorliegen muss.

Weitere Pechblendetypen: Die Typen D und E fallen durch relativ tiefe Ca- und hohe Pb-Gehalte auf. Sekundäre Pechblende (Typ G) enthält weniger Pb, Ca und As als die hydrothermalen Typen. Die aberrante Probe MA2 fällt durch tiefe Pb- und hohe Ca-Gehalte auf.

Im Vergleich zu den magmatischen, gesteinsbildend auftretenden Uraniniten aus dem Bärhalde- und Böttsteingranit sind wesentliche Unterschiede erkennbar: Th kommt nur in den magmatischen Uraniniten vor, Ca und As sind auf die hydrothermalen Pechblenden beschränkt.

*Umwandlungsprozesse:* Ein beträchtlicher Teil der untersuchten Pechblenden enthält Partien, die im Erzmikroskop durch ein erniedrigtes Reflexionsvermögen auffallen. Oft sind es einzelne Pechblendeschalen und an Risse angrenzende Partien, welche diese Erscheinung zeigen. Besonders ausgeprägt ist die Pechblendeumwandlung in Proben, welche reich an Sekundärmineralien sind. In der Literatur wird dieser Pechblendetyp als sooty pitchblende, Nasturan oder Parapechblende bezeichnet (RAMDOHR 1975). Die Umwandlung der Pechblende wird meist durch eine partielle Oxidation erklärt. Dem widerspricht jedoch, dass auch stark umgewandelte Pechblenden von Menzenschwand kaum Veränderungen der Gitterkonstanten zeigen. Hingegen könnte partielle Oxidation für die Gitterkonstantenerniedrigung der relativ schwach umgewandelten Pechblende MA2 verantwortlich sein.

| Frische Pechblenden | Parapechblenden | MA2 |
|---|---|---|
| RV 15.8 - 16.7 % | 9 - 15 % | 14.4 % |
| VHN 880 - 1450 | 160 - 360 | 732 |
| $a_o$ 5.425 ± 0.008 | 5.416 ± 0.007 | 5.398 |

Bei starker Vergösserung im Lichtmikroskop ist eine Porosität der umgewandelten Pechblende erkennbar. Besonders deutlich ist die Porosität im REM sichtbar (Fig. 9). Während in den frischen Pechblenden keine Porosität erkennbar ist, zeigen die umgewandelten Typen die Ausbildung einer ausgesprochenen Faserstruktur mit zwischengelagertem Porenraum. Die Fasern (0.5 bis 1µ dick) dürften den in der frischen Pechblende des Typs C festgestellten Kristalliten entsprechen. Bei der Umwandlung entwickelte sich entlang der Korngrenzen die Porosität, welche den Faserbau akzentuiert. Eine Abfolge von zunehmend stärker umgewandelten Pechblenden zeigen die Analysen M42/3 (Typ C) und die Analysenpaare M31/3.1 und M31/3.3 sowie M31/3D und E (Pechblenden des Typs B). Die Umwandlung ist immer mit folgenden chemischen Veränderungen verbunden: Abnahme von U, Ca, evtl. Y, Zunahme von Pb, und z.T. von As, Si. Da die Umwandlung unter annähernder Volumenkonstanz erfolgte, muss der stark erhöhte Pb-Gehalt durch Aufnahme dieses Elementes von ausserhalb des Pechblendeaggregats bedingt sein.

*Chemische U/Pb-Alter:* Da die Lagerstätte Krunkelbach gut datiert ist (WENDT et al. 1979, EIKENBERG 1988, vgl. 6.1.) bot sich die Möglichkeit, die Zuverlässigkeit von aus Mikrosondenanalysen berechneten U/Pb-Modellaltern zu testen und aus den Pb-Gehalten auf Pb-Retentionsvermögen zu schliessen.

Die Voraussetzung für brauchbare U-Pb-Alter nach der chemischen Methode sind folgende:

- Der Anteil nichtradiogenen Bleis muss sehr gering sein. Diese Forderung ist gut erfüllt (J. Eikenberg, pers. Komm.). Nach den U/Pb-Verhältnissen der Gesamtproben enthält die Lagerstätte nur sehr geringe Mengen von nichtradiogenem Blei (3.1.6.).

- Das Mineral muss für U und Pb ein geschlossenes System darstellen. Konkordante U-Pb-Alter (EIKENBERG 1988) zeigen, dass diese Forderung in einigen Proben auch im Bereich einiger mg erfüllt ist. Die Mikrosondenanalytik hat zudem den Vorteil, dass die frischesten Mikrobereiche für die Analyse ausgewählt werden können.

Die für die Berechnung der Pb-U-Alter verwendete Beziehung kann wie folgt hergeleitet werden:

$Pb_{tot} = {}^{206}Pb + {}^{207}Pb + {}^{208}Pb$ (Annahme: alles Pb ist radiogen)

$^{206}Pb = {}^{238}U(e^{\lambda 8 t} - 1)$ $\quad \lambda_8 = 1.55125 \cdot 10^{-10}/a$
$^{207}Pb = {}^{235}U(e^{\lambda 5 t} - 1)$ $\quad \lambda_5 = 9.84850 \cdot 10^{-10}/a$
$^{208}Pb = {}^{232}Th(e^{\lambda 2 t} - 1)$ $\quad \lambda_2 = 0.49475 \cdot 10^{-10}/a$
$^{238}U / {}^{235}U = 137.88$

Somit wird $Pb_{tot} = 0.9928U_{tot}(e^{\lambda 8 t} - 1) + 0.0072U_{tot}(e^{\lambda 5 t} - 1) + U_{tot} \cdot x \cdot (e^{\lambda 2 t} - 1)$
wobei $x = Th_{tot}/U_{tot}$ resp. $U_{tot} \cdot x = Th_{tot}$

vereinfacht:

$$Pb_{tot}/U_{tot} = 0.9928(e^{\lambda 8 t} - 1) + 0.0072(e^{\lambda 5 t} - 1) + x \cdot (e^{\lambda 2 t} - 1)$$

Die chemischen U/Pb-Alter wurden mit dieser Formel iterativ bestimmt. Die Resultate sind auf Tab. 7 dargestellt. Als Fehlerangabe bei den chemischen U-Pb-Altern ist die Standardabweichung von 5 - 12 Einzelmessungen angegeben. Als Test der Zuverlässigkeit der Methode wurden magmatische Uraninite aus dem Bärhaldegranit und aus dem Granit der Bohrung Böttstein gemessen. Die Uraninite des Bärhaldegranits ergaben 330 ± 12 Ma (M34) und 328 ± 12 Ma (MV1). Dies ist in guter Uebereinstimmung mit dem von WENDT et al. (1979) angegebenen wahrscheinlichsten Alter des Bärhaldegranits von 333 ± 2 Ma. Böttsteiner Uraninite ergaben 327 ± 10 Ma, wiederum in Uebereinstimmung mit K-Ar-Altern an frischen Biotiten von 334 ± 3 und 322 ± 3 Ma (HUNZIKER et al. 1987, Beilage 7.42).

Es erscheint also gesichert, dass die Methode unter günstigen Voraussetzungen mit Isotopenmethoden übereinstimmende Resultate liefert. Unter den 14 untersuchten, ausschliesslich frischen primären Pechblenden der Lagerstätte Krunkelbach sind hinsichtlich ihrer Pb/U-Relation zwei Typen zu unterscheiden: Pechblenden der Typen B, D und E ergaben bei starker Streuung der Einzelwerte Alter zwischen 261 und 353 Ma, das gewichtete Mittel von 292 ± 31 Ma entspricht dem mit Isotopenmethoden bestimmten Alter recht gut (295 ± 7 Ma, EIKENBERG 1988, 310 ± 3 Ma, WENDT et al. 1979). Frische Pechblenden des Typs C ergaben durchwegs niedrigere "Alter" von 160-261 Ma (gewichtetes Mittel 182 ± 37 Ma), obwohl sie texturell eindeutig gleich alt oder teilweise älter sind als die anderen Typen. Offensichtlich besitzt der Pechblendetyp C ein relativ geringes Retentionsvermögen für Blei. Dies könnte durch den faserigen Aufbau bedingt sein, welcher Korngrenzendiffusion erleichtert. Die stark umgewandelte Pechblende MA2, die sekundäre Pechblende M29/5.1 und das repechblendisierte Sekundärmineral M30/1c ergaben mit 41 - 68 Ma (gewichtetes Mittel 54 ± 9 Ma) Alter, welche dem unteren Einstichpunkt in die Konkordia entsprechen (64 ± 6 Ma, WENDT et al. 1979; 50 Ma, EIKENBERG 1988).

Der Grossteil der Pechblenden ist im Variszikum gebildet worden. Tertiäre Pechblenden sind sehr selten und machen nur einen verschwindend kleinen Anteil aus. Das Retentionsvermögen für Blei ist stark von der Ausbildung abhängig. Botryoidale (B), xenoblastische (E) und prismatische (D) Pechblenden zeigen eine bessere Retention als faserige Pechblenden (C). Der Zeitpunkt des Bleiverlustes liegt nach Isotopenuntersuchungen (WENDT et al. 1979, EIKENBERG 1988) im Alttertiär (50 - 64 Ma). Bei diesem Ereignis ist Blei in sehr unterschiedlicher Menge (bis quantitativ) aus der mineralogisch unveränderten Pechblende herausdiffundiert. Gleichzeitig wurde Ca eingebaut, da Pb in den Pechblenden mit starkem Bleiverlust negativ mit Ca korreliert (Fig. 10).

**Fig. 8:** Uraninit - Pechblende

a) Magmatischer Uraninit (Typ A) in Quarz, Bärhaldegranit, 240 mS. Ölimmersion, Bildbreite 20µ.

b) Pechblende (Typ B-C), durch schalenweise unterschiedliche Umwandlung teilweise erniedrigtes Reflexionsvermögen. Gang 1, Hochbruch 30->0 m. Ölimmersion, Bildbreite 400µ.

c) Pechblende der Typen B (rechts) und E (links). Gang 1, Hochbruch 30->0 m. Ölimmersion, Bildbreite 200µ.

d) Pechblende (Typ B), zerbrochen, mit repechblendisiertem Sekundärmineral (strahlig). Gang 1, Hochbruch 30->0 m. Ölimmersion, Bildbreite 200µ.

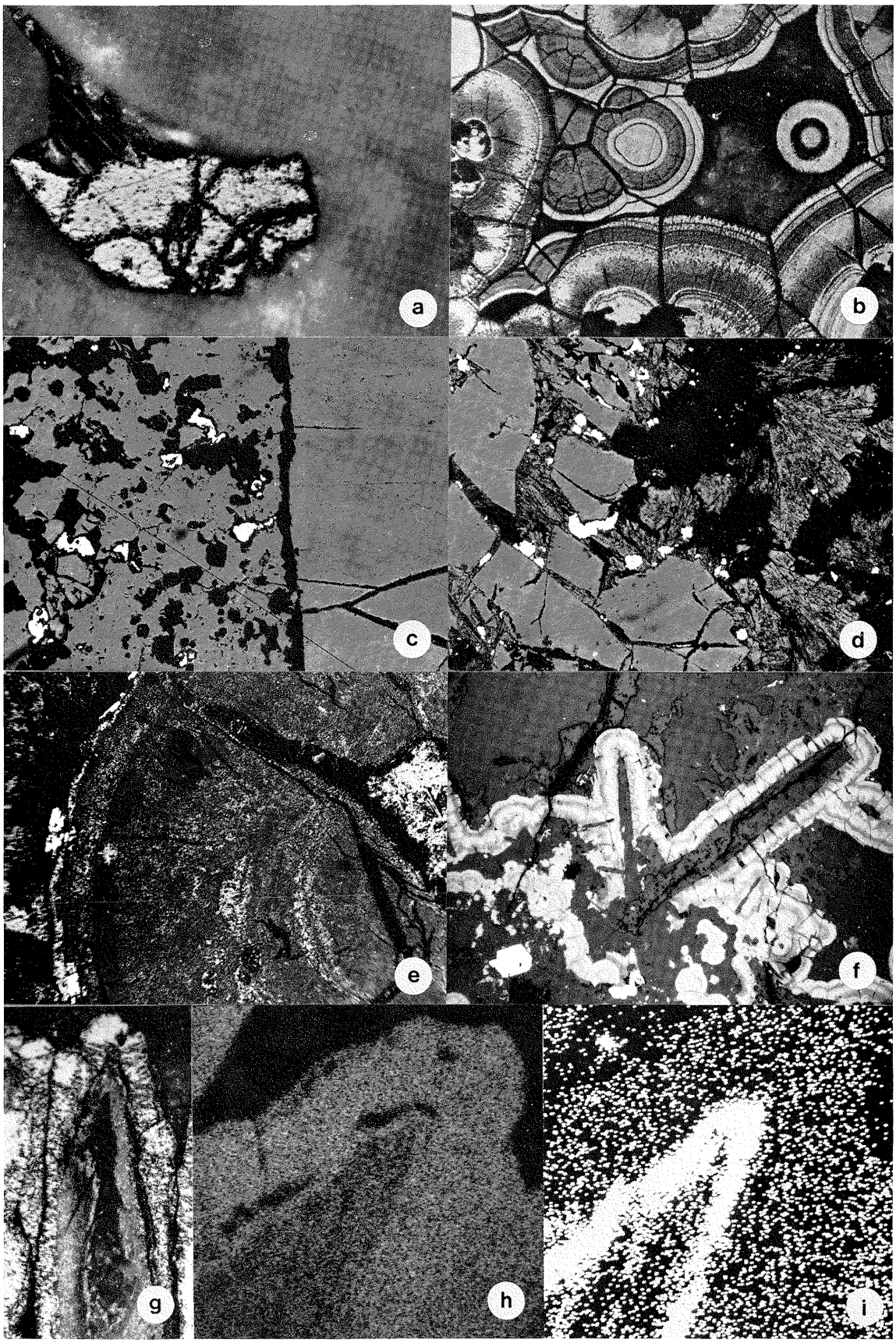
e) Pechblende (B) mit erniedrigtem Reflexionsvermögen, teilweise hämatitisiert. Nebentrum des Ganges 1, Tagebaueinschnitt. Ölimmersion, Bildbreite 200µ.

f) Pechblende (B), teilweise umgewandelt, überwächst tafelige Barytkristalle. Gang 1, Hochbruch 30->0 m. Bildbreite 2.5 mm.

g) Frische Pechblende (Typ B) über völlig umgewandelter Pechblende des Typs C. Pechblende (C) ist in As-Uranosphathit und eine W-U-Phase umgewandelt. Gang 2, 155 mS. Ölimmersion, Bildbreite ca. 50µ.

h) wie g), Elementverteilungsbild von Uran ($U_{M\alpha}$).

i) wie g), Elementverteilungsbild von Wolfram ($W_{M\alpha}$).


a
b
c
d
e
f
g
h
i

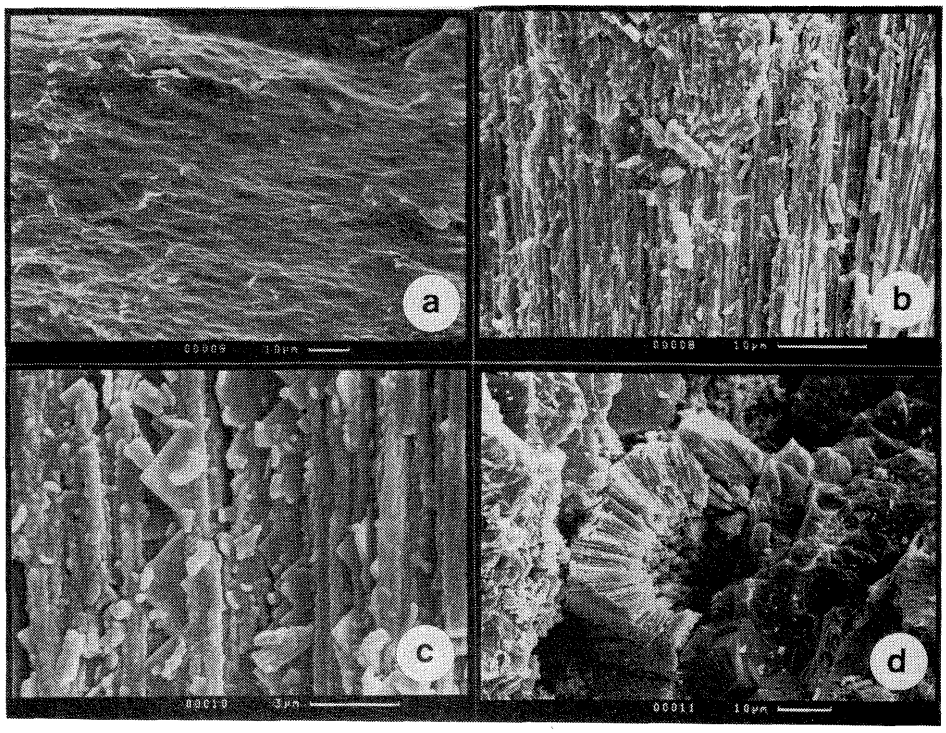



**Fig. 9:** REM-Aufnahmen umgewandelter Pechblenden:
a) Strahlige Pechblende (Typ C), frisch (Faserrichtung horizontal).
b) Strahlige Pechblende (Typ C), leicht umgewandelt.
c) Detail von b), deutlich erkennbar orientierte Aufwachsungen von Sekundärbildungen auf Pechblendefasern (a-c: M42).
d) Sphärolith von umgewandelter Pechblende (Typ C), M30/1.

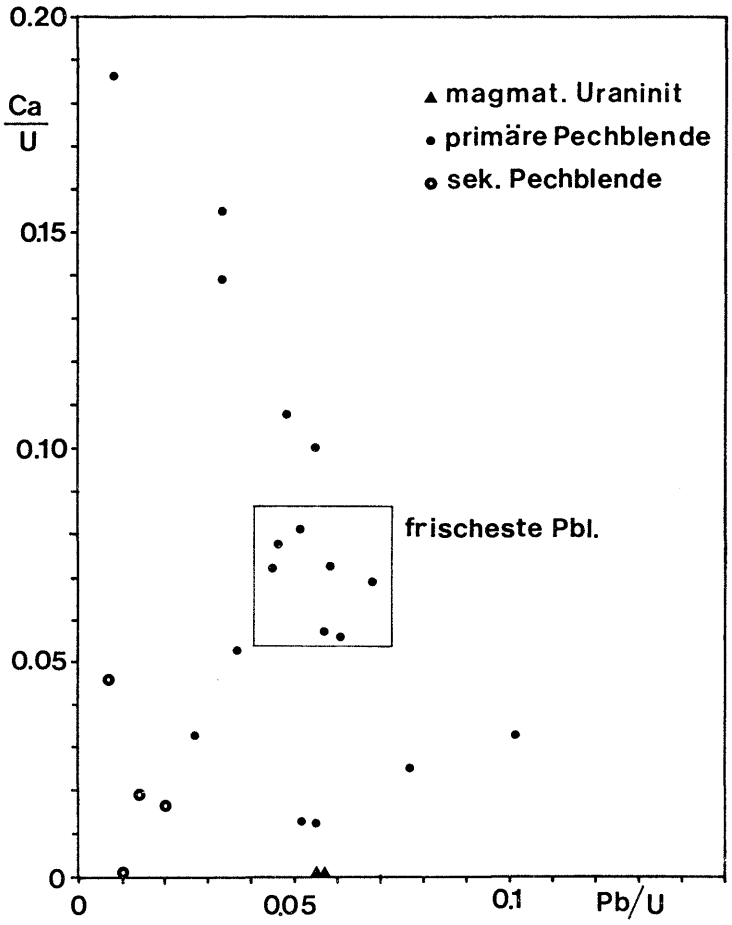



**Fig. 10:** Pb/U - Ca/U - Diagramm (Atomverhältnisse) der analysierten Pechblenden. Die Umwandlung der Pechblende folgt verschiedenen Trends; Ca-Zunahme und Pb-Abnahme erfolgte bei der hydrothermalen Überprägung, Umwandlung verbunden mit Ca-Verlust bei der Oxidation.

*Pyrit/Markasit* $FeS_2$

Pyrit und Markasit sind die häufigsten Sulfide in den Erzgängen und treten in denselben hydrothermalen Phasen auf wie die primäre Pechblende. Im frischen Gangmaterial sind im Mittel 1 bis 3% Eisensulfide vohanden (nach den S-Analysen). Pyrit und Markasit kommen in zwei Hauptausbildungsformen vor: Idiomorphe Kristalle (vorwiegend Pyrit) und vermutlich aus Pyrrhotin entstandene Umwandlungsgefüge. Oft zeigen Pyrit und Markasit Korrosionserscheinungen und werden von Quarz, Pechblende, Hämatit und Goethit verdrängt. In vielen Proben liegt die Hauptmenge der Eisensulfide als Umwandlungsgefüge vor. Es handelt sich um feinkörnige Gemenge von Pyrit, Markasit und Quarz mit verschwommenen Umrissen tafeliger Kristalle. Derartige Gebilde sind in vielen Lagerstätten als Umbildungsgefüge von Pyrrhotin bekannt. Es muss deshalb angenommen werden, dass ursprünglich ein grosser Teil des Eisensulfids als Pyrrhotin vorlag. In einer Probe wurden auch reliktische Einschlüsse von Pyrrhotin in Pyrit beobachtet. Mikrosondenanalysen von Pyrit und Markasit ergaben sehr unterschiedliche Gehalte von As und Se, oft sind die Konzen-

trationen in einem Kristall zonar stark verschieden. In 25 analysierten Proben variierten die As-Gehalte von 0.00 bis 4.22 % (Mittel 0.78 %), die Se-Gehalte von 0.00 bis 0.48 % (Mittel 0.06 %). Aufgrund dieser Ergebnisse dürften die Fe-Sulfide die wichtigsten As- und Se-Träger in der Lagerstätte sein. Nur wenige Proben enthalten messbare Mengen Ni (bis 1.9 %) und Co (bis 0.8 %).

*Pyrrhotin FeS*

In einer Probe (M29/5) konnten in Pyrit Pyrrhotineinschlüsse nachgewiesen werden. Die Mikrosondenanalyse ergab 51.8 Mol.% S und 48.1 Mol.% Fe.

*Arsenkies FeAsS*

Arsenkies konnte nur in 2 Proben nachgewiesen werden, obwohl dieses Mineral als relativ häufig beschrieben wird (BÜLTEMANN 1979, LIM 1975). Es wurde nur in der Folge C der Phase I festgestellt, was sich mit den Angaben von LIM (1975) deckt, dass es sich um ein frühgebildetes Mineral handelt. Arsenkies bildet bis 100µ grosse Kristalle in Hornstein. Eine Analyse ergab eine Zusammensetzung entsprechend $FeAs_{0.81}S_{1.08}$.

*Löllingit $FeAs_2$*

Löllingit konnte in mehreren Proben in der Folge E (Phase I) in kleinen Mengen nachgewiesen werden. Das Mineral bildet bis 100µ grosse Kristalle und ist im Hornstein eingeschlossen. Eine Analyse entspricht $FeAs_{1.79}S_{0.05}$ (As zu tief?).

*Cu-Sulfide: Chalkopyrit, Digenit, Covellin, Idait*

In allen stark mineralisierten Proben, vor allem aus dem Gang 12, treten Cu-Sulfide auf. Als primäres Mineral kommt nur Kupferkies (und Fahlerz) vor, Digenit, Covellin und Idait sind Sekundärbildungen. Unklar ist, ob deren Bildung beim tertiären Hydrothermalereignis oder bei der Oxidationsphase erfolgte. Mikrosondenanalysen ergaben folgende Formeln:

Chalkopyrit, Gang 12, 60 mS: $CuFe_{1.00}S_{2.01}$
Covellin, Gang 12, 60 mS: $CuFe_{0.01}S_{1.08}$

Es wurde auch Covellin mit qualitativ deutlich nachweisbarem Ag-Gehalt beobachtet.

*Tennantit-Tetraedrit $Cu_{12}(Zn,Fe)_2As_4S_{13}$- $Cu_{12}(Zn,Fe)_2Sb_4S_{13}$*

In allen Gängen tritt zusammen mit Cu-Sulfiden in meist geringerer Menge Fahlerz auf, meist als Verdränger von Kupferkies. Nach qualitativen Mikrosondenanalysen handelt es sich um Mischglieder mit Fe>Zn bis Zn>Fe und As>Sb bis As=Sb.

*Luzonit-Enargit $Cu_3AsS_4$ - $Cu_3SbS_4$*

Nur im Gang 12, 60 mS wurde ein violettstichiges Mineral mit den optischen Eigenschaften der Enargit-Luzonitreihe beobachtet. Hauptkomponenten sind Cu,As,Sb und S. Es handelt sich somit um einen Enargit-Luzonit-Mischkristall.

*Bleiglanz PbS*

Bleiglanz wurde selten in Form kleiner Einschlüsse in Quarz beobachtet (M30/1).

*Clausthalit PbSe*

Clausthalit ist in einigen stark vererzten Proben der Gänge 1 und 2 häufig. Das Mineral bildet Einschlüsse in Pyrit. Es ist nicht ganz eindeutig, ob es sich um eine primäre Bildung (nichtradiogenes Blei) oder um ein sekundär aus freigesetztem radiogenem Blei und selenhaltigem Pyrit gebildetes Mineral handelt. Die Einschlüsse sind meist klein (< 50µ). Clausthalit wird unter Freisetzung von Pb zu elementarem Selen oxidiert. Mikrosondenanalysen ergaben neben Pb und Se geringe Mengen von S (bis 1.3 %) und Ag (bis 0.2 %). Mittlere Formeln, normiert auf Se+S = 1:

| | |
|---|---|
| M8.1 | $Pb_{1.1}(Se_{0.995}S_{0.05})$ |
| M42/2 | $Pb_{1.02}Se$ |
| M31/3 | $Pb_{1.06}(Se_{0.91}S_{0.09})$ |

Die schwankenden S-Gehalte des Clausthalits deuten auf Redoxschwankungen hin (TISCHENDORF & UNGETHÜM 1964).

*Naumannit $Ag_2Se$*

In einer Probe (M42) tritt ein weisses Mineral mit der Zusammensetzung $(Ag_{1.81}Cu_{0.03})_{1.84}(Se_{0.988}S_{0.006}Te_{0.006})$ auf. Reflexionsvermögen (38%, 530 nm) und Härte (VHN 66 - 79, 50g) stimmen mit Naumannit überein.

*Hämatit $Fe_2O_3$*

Neben Pyrit/Markasit ist Hämatit das häufigste Erzmineral. Er tritt in fast allen hydrothermalen Generationen auf. Die Korngrösse variiert von submikroskopisch bis etwa 1 mm. Hämatit wurde z.T direkt aus der hydrothermalen Lösung ausgeschieden, z.T. tritt er als Umwandlungsprodukt von Eisensulfiden und in Phase III von Eisenkarbonaten auf. Auffallend ist der deutliche W-Gehalt der meisten analysierten Proben (Tab. 8).

**Fig 11:** Mikroaufnahmen von Erzmineralien

a) Tafeliger Pyrrhotineinschluss in Pyrit, Gang 2, 155 mS. Ölimmersion, Bildbreite 200µ.

b) Pyrit mit Umwandlungsgefüge, vermutlich entstanden aus Pyrrhotin. Gang 12, 60 mS. Ölimmersion, Bildbreite 200µ.

c) Pyrit (weiss), partiell verdrängt durch Digenit (grau) und Quarz (schwarz). Gang 1, Tagebaueinschnitt. Ölimmersion, Bildbreite 200µ.

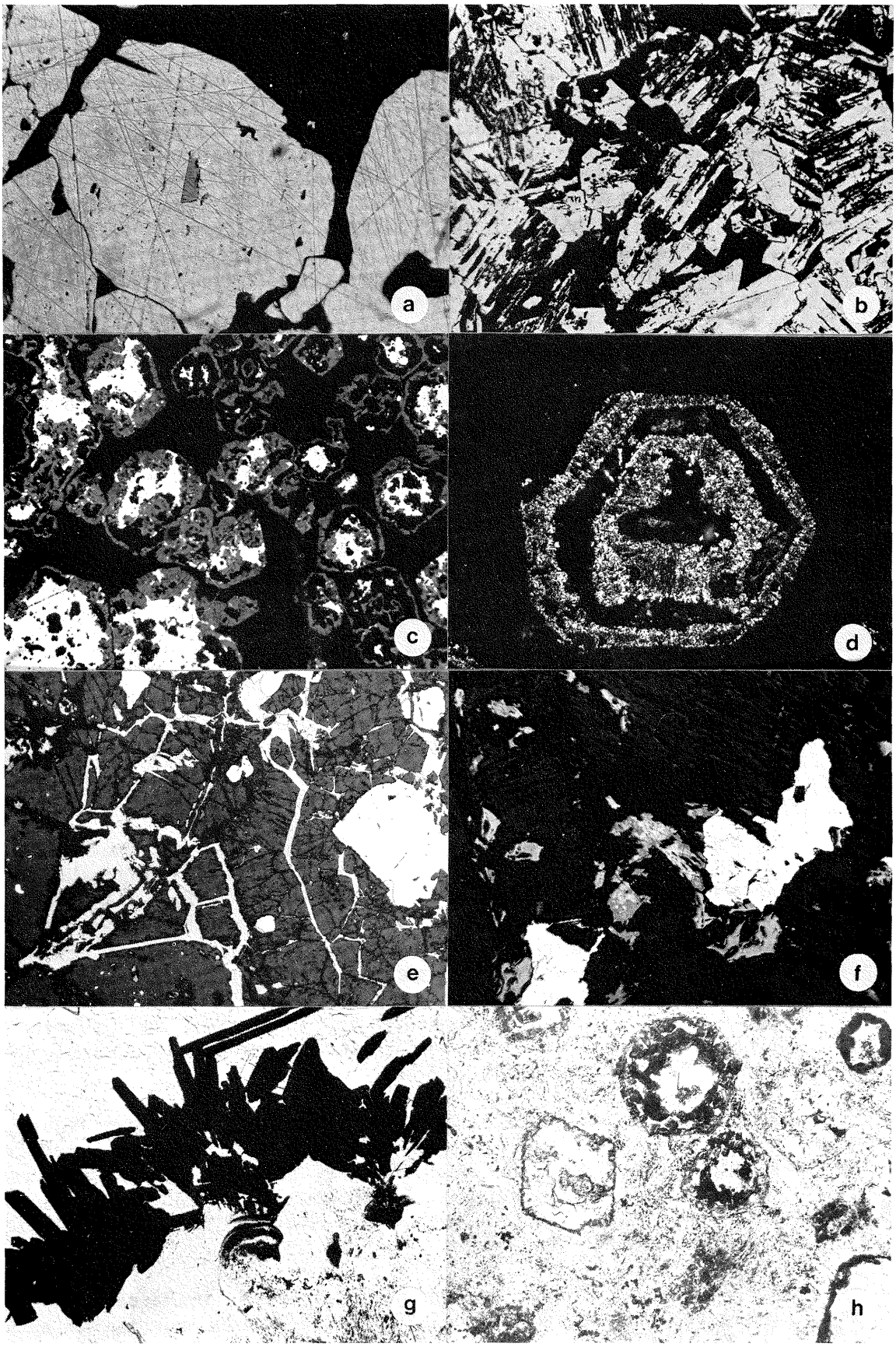
d) Vollständig hämatitisierter und verquarzter Pyritkristall. Gang 1, 60 mS. Ölimmersion, Bildbreite 200µ.

e) Pechblende (Typ C, grau) mit Rissfüllungen von Naumannit (hellgrau). Idiomorpher Pyrit ist weiss. Gang 2, 155 mS. Bildbreite 1 mm.

f) Pyrit (weiss) und gediegen Selen (grau, mit erkennbarer Bireflexion) in Pechblende (dunkelgrau). Gang 2, 155 mS. Ölimmersion, Bildbreite 200µ.

g) Relikt von hämatitisierter und verquarzter Pechblende in Quarz, überwachsen von Hämatitkristallen. Nebengestein Gang 1, Tagebaueinschnitt. Durchlicht, Bildbreite 2.5 mm.

h) Relikte von hämatitisierten und verquarzten Pyriten in Quarz. Gang 1, Hochbruch 30->0 m. Durchlicht, Bildbreite 0.5 mm.


a
b
c
d
e
f
g
h

## 2.4.5. Mineralien der Oxidationsphase

Die Mineralien der Oxidationsphase werden gesondert besprochen, da sie sich in Genese und Bedeutung grundsätzlich von den primären Mineralien unterscheiden. In einer Reihe von Arbeiten wurden vor allem die sekundären Uranmineralien von Menzenschwand beschrieben (WALENTA 1960, 1963, 1967, 1974, 1978, 1979, 1983, 1985, H.W. BÜLTEMANN 1964, 1965, 1979). Eine Zusammenstellung in BÜLTEMANN & BÜLTEMANN (1986) enthält 40 sekundäre Uranmineralien. Die uranfreien Sekundärmineralien sind etwas weniger gut beschrieben, eine Zusammenstellungen ist in BÜLTEMANN & BÜLTEMANN (1986) enthalten.

*Uran-Sekundärmineralien*

Die Bestimmung der Uransekundärmineralien erfolgte durch eine Kombination von röntgenographischer Untersuchung (Guinier-Kamera oder Diffraktometer) und qualitativer Mikrosondenanalyse (EDS). Einige Mineralien wurden zudem quantitativ analysiert.

Es konnten folgende Mineralien nachgewiesen werden: Ianthinit, Billietit, Uranocircit, Heinrichit, Autunit, Torbernit, Zeunerit, Uranophan, Arsen-Uranospathit, Compreignacit?, Uranopilit, 2 W-haltige U-Phasen, amorphes U-Al-Si-Präzipitat.

Die sekundären Uranmineralien bilden einerseits Pseudomorphosen nach Pechblende, andererseits idiomorphe Kristalle und Rissfüllungen einige mm bis dm vom primären Uranmineral entfernt. Die meist orangegelben Pseudomorphoseprodukte der Pechblende sind ein Gemenge von Uranophan, Billietit und weiteren Phasen. In deutlicher räumlicher Trennung von der Uranquelle (=Pechblende) treten zwei verschiedene Paragenesen auf:

1) Paragenese mit Uranglimmern (Uraniten). Dies sind Ba-Ca-Cu-H-Al-Uranyl-Phosphate, und -Arsenate mit hohem Wassergehalt. Die allgemeine Formel ist $X(UO_2)_2(YO_4)_2 \cdot nH_2O$ wobei X = Ba, Ca, Sr, Cu, Fe, Mn, (HAl), Y = P, As und n = 8-12. Von 45 untersuchten Proben waren 37 Ba-reich, 2 Ca-reich, 4 Cu-reich und 2 Al-reich. Unter den Ba-Uranglimmern überwiegen P-reiche (n = 34) gegenüber As-reichen (n = 3). Uranocircit ist also bei weitem der häufigste Uranglimmer. Dies ist ein bemerkenswerter Unterschied zu U-Vorkommen im Bayrischen Wald, wo Autunit gegenüber Uranocircit dominiert (Schwarzach, DILL 1983).

2) Paragenese mit U-Silikaten und -hydroxiden. Häufigstes Mineral dieser Paragenese ist Uranophan, von dem hier nur das Ca-reiche Endglied festgestellt wurde (BÜLTEMANN & BÜLTEMANN 1986 erwähnen auch Ba-Uranophan). Zusammen mit Uranophan wurden Billietit, Studtit, Uranosilit?, ein Ba-Uranyl-Wolframat und sekundärer Baryt festgestellt.

*Studtit* ist das einzige bekannte Peroxidmineral. In Menzenschwand ist es erstmals von WALENTA (1974) nachgewiesen worden, der auch

die Identitität mit dem synthetisch bekannten U-Peroxid $UO_4 \cdot 4H_2O$ (SATO 1961) nachwies. Das Vorkommen dieses Minerals zusammen mit stark radioaktivem, Ra-haltigem Baryt lässt vermuten, dass radiolytisch produziertes Peroxid für die Bildung verantwortlich war.

*Uranopilit* (ein Uranyl-Hydroxy-Sulfat) wurde nur als rezente Bildung (Ausblühung auf Pyrit-Pechblende-Erz) festgestellt (Beilage 1:D).

Ein *olivgrünes Sekundärmineral* an der Grenze zwischen Pechblende und einem Uranglimmer (Analyse M31/3.4, Tab. 9) dürfte ein U-Hydroxid mit intermediärem Oxidationsgrad sein (ähnlich Ianthinit, Wyartit).

*Ba-U-Wolframat:* WALENTA (1985) beschreibt Uranotungstit von Menzenschwand und von der Grube Clara als erstes natürliches Uranylwolframat. Ein im Gang 1, 60 mS gefundenes, orangegelbes Mineral ist ebenfalls ein Ba-Uranyl-Wolframat, allerdings mit von Uranotungstit abweichenden Elementverhältnissen:

| | *Uranotungstit* WALENTA 1985 | *Ba-U-Wolframat* GANG1, 60 mS |
|---|---|---|
| FeO | 2.3 | 0.11 |
| BaO | 4.9 | 7.78 |
| PbO | 6.9 | 2.33 |
| $UO_3$ | 45.1 | 56.93 |
| $WO_3$ | 19.8 | 28.19 |
| $H_2O$ | 22.5 | n.b. |

Während WALENTA (1985) für Uranotungstit die Idealformel $(Fe,Ba,Pb)(UO_2)_2(WO_4)(OH)_4 \cdot 12H_2O$ angibt, entspricht das neugefundene Material etwa $Ba(UO_2)_3(WO_4)_2(OH)_4$ .

Wegen der geringen Materialmenge konnte keine Röntgenaufnahme angefertigt werden.

U-W-reiches Gemenge: Ein weiteres uran- und wolframreiches Material wurde als Verdränger von Arsen-Uranosphathit innerhalb eines Pechblendeaggregates im Gang 2 (M8) gefunden (Analyse M8W, Tab. 8). Die analysierte Partie erscheint unter dem Mikroskop bei starker Vergrösserung inhomogen. Es handelt sich vermutlich um ein Gemenge verschiedener Phasen. Das Material ist Ba-frei, das atomare (Pb,Ca):W-Verhältnis ist 0.4, also tiefer als bei dem Ba-U-Wolframat. Die Elementverhältnisse entsprechen $(Pb_{0.268}Ca_{0.114})_{0.40}$ $W_{1.00}$ $U_{3.82}$ .

*U-Al-Si-Präzipitat :* Als rezente Bildung (seit August 1986) setzt sich im Gang 2, 240 mS, gelbes Material aus Wasser ab (M45,46,47, Beilage 1:C). Entsprechende Wasserprobestellen sind MEN 26, 27, 28. Das

semiquantitative Mikrosondenanalysen durchgeführt. Die Summen sind wegen der hohen Porosität der analysierten Aggregate zu tief. $H_2O$ wurde mit der Penfield-Methode, $CO_2$ coulometrisch bestimmt:

| | Gew.% | |
|---|---|---|
| $UO_3$ | 23.7 | N.N.: S, Mn, W, Pb, Ti, |
| $Al_2O_3$ | 14.0 | Cr, Na, V |
| $SiO_2$ | 12.3 | |
| $K_2O$ | 1.0 | Das atomare Verhältnis |
| $Fe_2O_3$ | 0.5 | $SiO_2 : Al_2O_3 : UO_3$ ist |
| $As_2O_5$ | 0.3 | 1 : 0.67 : 0.40 |
| BaO | 0.4 | |
| CaO | 0.2 | |
| MgO | 0.1 | |
| $CO_2$ | 1.3 | |
| $H_2O$ | 16.3 | |
| ---- | | |
| Summe | 70.1 | |

*Gediegen Selen*

In einigen pechblendereichen Proben aus den Gängen 1 und 2 wurde gediegenes Selen als extensiv häufiges Mineral angetroffen. Selen erscheint als Verdränger von Clausthalit und Naumannit. Häufig tritt es zusammen mit Hämatit und Arsen-Uranospathit in Korrosionslöchern in der Pechblende auf. Die Altersbeziehungen zwischen Hämatit, Selen und As-Uranospathit sind nicht völlig klar. Vermutlich ist der Hämatit älter als die beiden anderen Mineralien.

*Fe-Hydroxide*

*Goethit* ($\alpha$–FeOOH) ist das häufigste Oxidationsprodukt von Eisensulfiden in der Oxidationsphase. Er tritt als Pseudomorphosen nach Sulfiden, als Oberflächenfilme und -inkrustationen und in Drusen in glaskopfartiger Ausbildung auf. Mikrosondenanalysen (Tab. 8) zeigen einen deutlichen Gehalt an Fremdelementen: Neben $UO_3$ (0.6 bis 3.3 %) sind As, Al, Si, W und Pb vorhanden. Relativ zu U ist Pb gegenüber dem Primärerz stark angereichert.

*Fe-W-U-Gemenge:*

In einer Probe aus dem Gang 1 (M31/3) wurde eine "Pechblende" mit anomalem Blaustich festgestellt. Mikrosondenanalysen (Tab. 8) ergaben, dass es sich um ein Fe-W-reiches Umwandlungsprodukt handelt. Die Einzelanalysen ergaben stark schwankende Gehalte. Vermutlich handelt es sich um ein Gemenge von Goethit mit einem Uranyl-Wolframat ($Fe_2O_3$ : 30.1 - 69.0%, $WO_3$: 0.0 - 15.3%, $UO_3$: 6.6 - 37.3%).

*Fe-Präzipitat:*

Bei einem Wasseraustritt aus einem Bohrloch in der 155 mS setzt sich rezent braunes Material ab. Es ist röntgenamorph und zeigt eine deutliche Radioaktivität. Qualitative EDS-Analysen ergaben Fe als Hauptbestandteil. Semiquantitative Analysen ergaben 0.13% $UO_3$, 0.18% $WO_3$, 1.6% $SO_3$, 0.8% $As_2O_3$, 0.1% $Al_2O_3$, und 0.1% $SiO_2$. Der Wassergehalt (Penfield) ist mit 20.1% etwas höher als der theoretische Gehalt von 16.9% $H_2O$ in Ferrihydrit ($5Fe_2O_3 \cdot 9H_2O$). Die Aktivität dürfte nicht durch den geringen U-Gehalt sondern durch Tochterprodukte von U bedingt sein.

*Psilomelan $Ba_3(O,OH)_6Mn_8O_{16}$*

Mn-Hydroxide treten vorwiegend als Oxidationsprodukt von Mn-reichem Calcit auf. Zwei untersuchte Proben erwiesen sich röntgenographisch eindeutig als Psilomelan. Die Analyse der Probe M52 zeigt neben hohem Ba-Gehalt deutliche Mengen U; W fehlt.

*Gorceixit $BaAl_3H(PO_4)_2(OH)_6$*

Gorceixit ist ein Mineral der Plumbogummitgruppe in der Alunit-Jarosit-Familie. Diese Mineralien haben eine allgemeine Formel $AB_3(XO_4)_2(OH)_6$ wobei: A = Na, K, Ag, $NH^{4+}$, $H_3O^+$, Ca, Pb, Ba, Sr, REE, Th; B = $Al^{3+}$, $Fe^{3+}$, $Cu^{2+}$, $Zn^{2+}$, und X = S, P, As, Sb, Cr, Si, $CO_3$ (SCOTT 1987). In dieser Mineralgruppe gibt es mindestens 31 Endglieder und unzählige Mischreihen. Gorceixit ist in der Literatur aus einer Reihe genetisch völlig verschiedener Vorkommen beschrieben:

- Gerölle in Diamantseifen von Minas Gerais (HUSSAK 1906)
- Knollen in eozänen Mergeln von Alabama (MILTON et al. 1958)
- Kristalle in Drusen des Dolomits im Lengenbach (STALDER et al. 1978)
- Im Oxidationsbereich von gebänderter Eisenformationen in MinasGerais (GREIFFO et al. 1984)
- In oxidierten Partien von hydrothermalen Erzgängen des Reviers von Nabburg im Nordschwarzwald (JOACHIM & SMYKATZ-KLOSS 1985) und in der Grube Clara (WALENTA 1988)

Gorceixit wurde in der Grube Krunkelbach bei der röntgenographischen Untersuchung von feinkörnigem Material aus dem Gang 2 und aus der Krunkelbachstörung in grosser Menge und Verbreitung festgestellt. Gorceixit wurde auch in einem Oberflächenaufschluss in einer tonigen Störung in Granit gefunden (M35). Makroskopisch handelt es sich um graue, weiche Massen bis verhärtete Krusten bis etwa 4 cm Dicke und dm-Ausdehnung in Drusen und Rissen. Bei den Drusenfüllungen handelt es sich eindeutig um Internsedimente mit Geopetalgefügen, sedimentärer Schichtung und Slumps (Fig. 7g). Gorceixit ist mengenmässig eine der wichtigsten Bildungen der Oxidationsphase. Unter dem Mikroskop erscheint das Mineral als hochbrechende, pseudowürfelige Kristalle niedriger Doppelbrechung. Die Kristalle haben typischerweise einen Durchmesser von 1 - 5µ. Unter dem REM zeigen

die Kristalle einen rhomboedrischen, ausgesprochen pseudo-kubischen Habitus (Fig. 52). Gorceixit tritt immer zusammen mit Halloysit auf. Zusammen mit sekundären Uranmineralien wurde er nur einmal festgestellt.

Mikrosondenanalysen ergaben folgende Zusammensetzung:

| | 1) | 2) | 3) |
|---|---|---|---|
| BaO | 25.85 | 14.80 | 30.00 |
| SrO | 0.58 | 0.30 | |
| $Al_2O_3$ | 29.00 | 19.25 | 29.90 |
| $Fe_2O_3$ | 0.36 | 0.30 | |
| $P_2O_5$ | 24.19 | 14.85 | 27.80 |
| $SiO_2$ | 2.76 | 11.25 | |
| $As_2O_5$ | 0.46 | 0.30 | |

nicht nachweisbar: REE, Th, Ca

1) M7, reine Gorceixitkristalle
2) M7, Durchschnittsanalyse des Gorceixit-Quarz-Sedimentes
3) Theoretische Werte für Gorceixit

Normiert auf $XO_4$ = 2 ergibt sich folgende Formel:

$Ba_{0.86}Sr_{0.03}Al_{2.91}Fe_{0.02}(PO_4)_{1.75}(SiO_4)_{0.23}(AsO_4)_{0.02}$

Aufgrund der XRF-Analyse gorceixitreicher Proben (M3c, M7, M12/5) scheint der Gorceixit einige 100 ppm leichte Seltene Erden (Ce, La) zu enthalten.

*Baryt $BaSO_4$*

Neben hydrothermalem Baryt tritt in der Lagerstätte Krunkelbach auch eine eindeutig während der Oxidationsphase gebildete, sekundäre Barytvarietät auf. Es handelt sich um orange, gelbe oder farblose Kristalle (mm- bis cm-gross), welche Einschlüsse von Uransekundärmineralien, Fe- und Mn-Hydroxiden aufweisen. Es wurden Aufwachsungen von sekundärem auf hydrothermalem Baryt beobachtet. Im Folgenden sind die wesentlichen Merkmale der hydrothermalen und der sekundären Baryte zysammengestellt:

| | *Hydrothermal* | *Sekundär* |
|---|---|---|
| Farbe: | weiss bis rötlich | gelb, orange |
| Chemie: | n=11 | n=5 |
| BaO | 62.15 | 63.78 |
| SrO | 2.27 | 0.24 |
| PbO | 0.00 | 0.27 |
| $SO_3$ | 35.43 | 35.14 |
| Summe | 99.85 | 99.43 |
| α–Aktivität | inaktiv | oft aktiv |
| $\partial^{34}S$ (‰ CDT) | +7.2, +8.0 (II)<br>+15.4, +15.8 (III) | +5.1, +5.3 |
| $\partial^{18}O$ (‰ SMOW) | +10.5, +10.25 (III) | +10.8, +9.0 |
| Fluide Einschlüsse: | hochsalin | sehr tiefsalin |
| UV-Fluoreszenz: | tiefrot | keine |

Es zeigen sich in fast allen Eigenschaften wesentliche Unterschiede. Auffällig ist die teils hohe Radioaktivität des sekundären Baryts, wohl bedingt durch den Einbau von $^{226}Ra$. Fig. 26 zeigt eine α-Autoradiographie mit Radiobaryt neben Pechblende. Die α–Aktivität übersteigt die der Pechblende in einigen Fällen um ein Mehrfaches. Da die Baryte aufgrund ihrer stabilen Isotopen-Werte nicht rezent sein können (vgl. 3.3.) müssen sie bei der Bildung extrem an $^{226}Ra$ angereichert gewesen sein ($t_{1/2}$ 1622 Jahre).

*Quarz*

Während der Oxidationsphase abgelagerte, quarzreiche Sedimente in Spalten und Drusen bestehen nach den Sauerstoffisotopenuntersuchungen (3.3..) vorwiegend aus detritischem hydrothermalem Quarz. Stärker zementierte Partien müssen auch neugebildeten Quarz enthalten. Im Gang 1, 60 m S, wurden auf hydrothermalem Quarz Anwachssäume mit Einschlüssen von Uranophan und Goethit festgestellt, also auch eine Bildung der Oxidationsphase.

*Tonmineralien der Oxidationsphase*

In oxidierten Partien der Erzgänge und in der Krunkelbachstörung kommen weisse Tonmineralien als Füllungen von Drusen und Klüften vor, oft zusammen mit Gorceixit, Mn- und Fe-Hydroxiden und sekundären Uranmineralien. Es handelt sich meist um Gemenge von Smektit und Halloysit (7 Å). Unter dem REM sind die typischen Halloysitröhrchen von bis 6μ Länge und 0.4μ Dicke erkennbar. Semiquantitative Mikrosondenanalysen von halloysit-

und smektitreichen Präparaten (Tab. 11) ergaben einen sehr ähnlichen Chemismus. Der Mg-Gehalt der smektitreichen Probe ist gering. Es dürfte sich um Beidellit handeln. Als Suspension im Grundwasser und in wasserführenden Zonen tritt eine Tonmineralassoziation mit Illit, Kaolinit und Smektit auf. Es handelt sich um ein Gemenge hydrothermaler und neugebildeter Tonmineralien mit Fe-Hydroxiden.

### 2.4.6. Fragliche biogene Strukturen

Bei der mikroskopischen Untersuchung des filamentösen Pechblendetyps (vgl. 2.4.4.) fiel das organische Aussehen der Aggregate auf (Fig. 12). Eine organische Entstehung der Gebilde wurde jedoch vorerst wegen der hohen Bildungstemperatur der Lagerstätte ausgeschlossen. Unter Annahme einer episodischen Aktivität des hydrothermalen Systems (5.2.) ist es jedoch möglich, dass während relativ ruhiger Phasen die Temperatur wesentlich unter 100°C fiel. Somit ist mikrobielles Leben in den relativ oberflächennahen (einige 100 m Tiefe) hydrothermalen Gangspalten nicht völlig auszuschliessen. Bei einer unter diesen Gesichtspunkten erfolgten erneuten Durchmusterung des Schliffmaterials zeigte sich, dass der "filamentöse" Pechblendetyp sehr häufig ist und in allen mineralisierten Proben nachgewiesen werden kann. Am häufigsten ist dieser Pechblendetyp in gebänderten und mikrokristallinen Quarzen. Eine weitere Ausbildungsform der Pechblende besteht aus submikrongrossen Partikeln, die zu kugeligen Aggregaten zusammengeballt sind, sehr ähnlich wie feinste Pyritkörner Framboide aufbauen. Auch in den hämatitischen Hornsteinen kommen Gebilde vor, deren Morphologie biologisch gedeutet werden könnte. Es handelt sich vorwiegend um filamentähnliche, teils verzweigte Gebilde, die durch feinste Hämatitpartikel geformt werden. Aufgrund der Morphologie der Gebilde könnte es sich um mineralisierte Mikroorganismen handlen. Es besteht eine gewisse Aehnlichkeit mit rezenten Metallogenium-Bakterien (NEALSON 1983 a,b), mit vergleichbaren präkambrischen Formen aus dem Gunflint-Chert (BARGHOORN & TYLER 1965) sowie mit fossilen Pilzhyphen (KRETSCHMAR 1982).

Die detaillierte Untersuchung der gebänderten Quarze, welche die fraglichen biogenen Strukturen enthalten, ergab, dass die Quarzkristalle von mm-Grösse eine feinste, präexistierende Bänderung überwachsen. Die im Quarz erhaltene, relativ grobe Bänderung ist demnach nur ein Ueberrest einer älteren, aus unbekanntem Material entstandenen Lamination. Senkrecht zu dieser Lamination orientiert, enthält der Quarz Reste von Pechblende-Filamenten. Ein Teil der laminierten Quarze wäre demnach eventuell als silifizierte Mikrobenmatten zu interpretieren.

Folgende Strukturen könnten somit biogener Entstehung sein:

- filamentöse Pechblende
- "framboidale" Pechblende
- filamentöser bis stäbchenförmiger Hämatit
- feinste, reliktisch erhaltene Lamination in Quarzkristallen

Eine mikrobielle Entstehung dieser Gebilde kann zur Zeit nur als Arbeitshypothese vermutet, jedoch nicht bewiesen werden.

Für die Beteiligung von Mikroorganismen bei der Entstehung der Lagerstätte Krunkelbach spricht weiter das Auftreten verschiedener Phasen der Pyritoxidation. Die Oxidation erfolgte relativ oberflächennah (einige 100 m Tiefe) während Phasen geringer hydrothermaler Aktivität. Eine bakterielle Beteiligung bei tieftemperierten Sulfidoxidationsvorgängen ist rezent weit verbreitet.

Die fraglichen pechblendisierten Mikroorganismen sind in vieler Hinsicht sehr ähnlich wie die von KRETZSCHMAR (1982) beschriebenen silifizierten Pilz-Stromatolithen aus Karsthöhlen von Warstein (Rheinisches Schiefergebirge). Bei diesen Bildungen handelt es sich um in Karsthöhlen durch hydrothermale Silifizierung erhaltene Pilzstromatolithen.

Die fraglichen Mikroorganismen treten in verschiedenen Stadien der hydrothermalen Abfolge auf. Mikrobielle Tätigkeit kann bei Temperaturen von bis 300°C, wie sie während der hydrothermalen Phasen geherrscht haben, mit einiger Sicherheit ausgeschlossen werden (WHITE 1984). Es müsste deshalb in hydrothermalen Ruhephasen mehrfach eine Besiedlung durch Mikroorganismen erfolgt sein. Dies erscheint nicht völlig unmöglich, da die sulfidreichen Erzkörper und relativ langsam aufsteigende Hydrothermen eine Energiequelle für chemolithoautotrophe Mikroorganismen darstellen, ähnlich dem Black-Smoker-Milieu an mittelozeanischen Rücken (JANNASCH & MOTTL 1985).

Falls die biologische Deutung der beschriebenen Strukturen zutreffend ist, hat dies wichtige Konsequenzen für die genetische Interpretation der Lagerstätte Krunkelbach und eventuell auch anderer im oberflächennahen Bereich gebildeter hydrothermaler Lagerstätten.

**Fig. 12:** Fragliche biogene Strukturen aus den Erzgängen (alle Aufnahmen im Durchlicht, 125x Objektiv, Ölimmersion).
BB = Bildbreite.

a) Anhäufung Metallogenium-ähnlicher Gebilde (Pechblende), BB 45µ.

b) Filamentöse Pechblende auf Wachstumsoberfläche von Quarz, BB 45µ.

c) Zellähnliche Hämatitgebilde in feinkörnigem Quarz. BB 60µ.

d) Filamente aus Hämatit. BB 45µ.

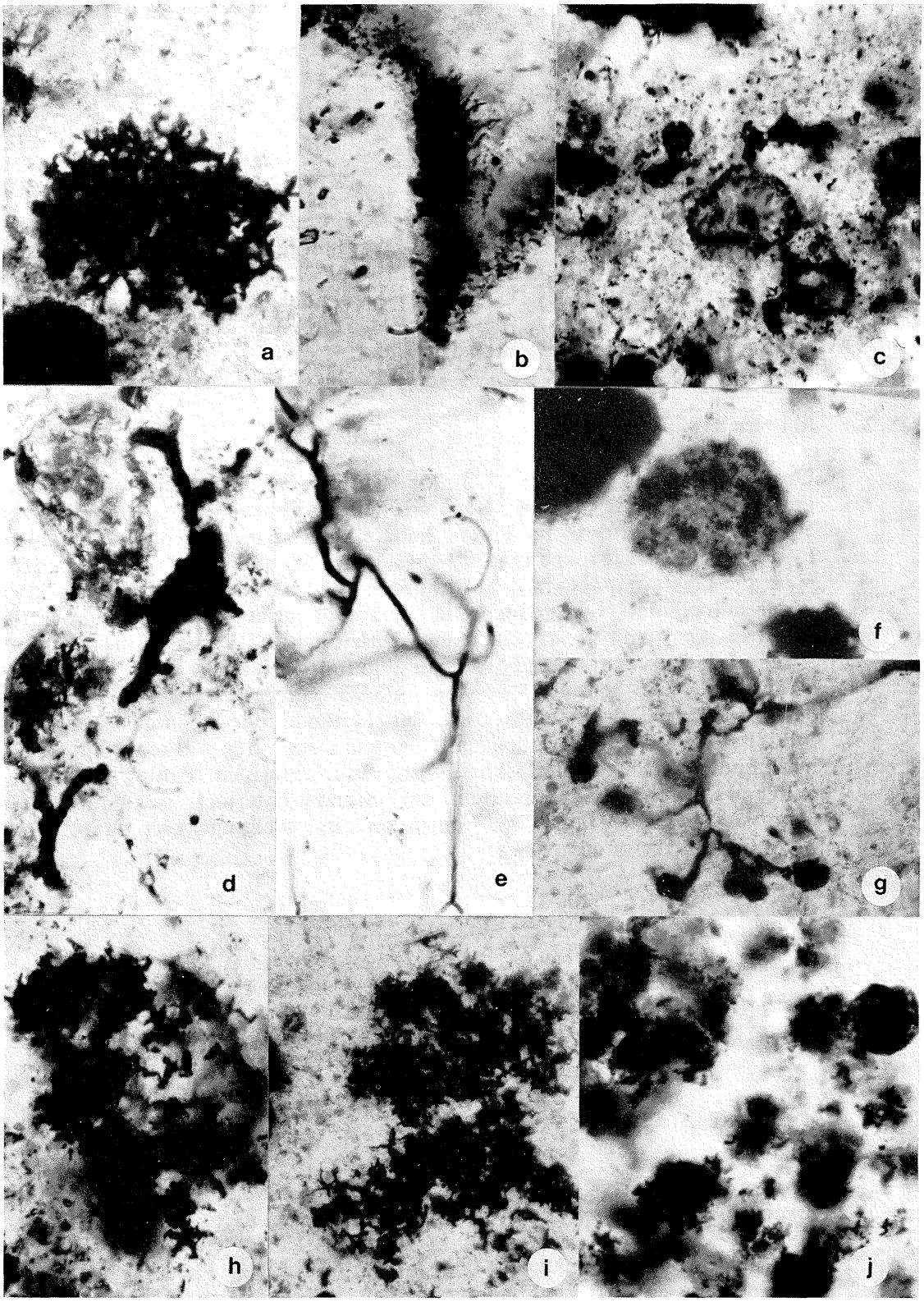
e) Filamentöse Pechblende in Quarz, BB 45µ.

f) "Framboidale" Pechblende in feinkörnigem Quarz. Durchmesser des "Framboids" 30µ.

g) Filamentöse Pechblende mit kugelartigen Enden. BB 40µ.

h, i) Anhäufungen Metallogenium-ähnlicher Gebilde aus Pechblende in Quarz. BB je 45µ.

j) Kugelige Gebilde aus Pechblende und Quarz. BB 45µ.


a
b
c
d
e
f
g
h
i
j

# 3. GEOCHEMIE

## 3.1. Haupt- und Spurenelemente

### 3.1.1. Problemstellung

Anhand geochemischer Analysen von Gesteinen aus der unmittelbaren und weiteren Umgebung der Lagerstätte Krunkelbach wurde versucht, die hydrothermalen Stoffveränderungen zu erfassen und Hinweise über die Herkunft der in der Lagerstätte angereicherten Elemente zu erhalten. Durch vergleichende Analysen frischer und oxidierter Erzproben wurde versucht, die bei der Oxidation abgelaufenen Prozesse zu rekonstruieren.

### 3.1.2. Methodik

Gesteinsproben von 2 - 5 kg wurden in deionisiertem Wasser gewaschen und in einem Backenbrecher gebrochen. Aliquots von 50 - 100 g wurden in einer Achatmühle unter Alkohol gemahlen. Für Röntgenfluoreszenzanalysen wurden Glaspillen (Hauptelemente: Gesteinspulver/Li-Tetraborat 1 : 5) und Pulverpillen (Spurenelemente) verwendet. Die Analysen aller Elemente ausser U, Th und As wurden auf einer automatisierten XRF am Min.-petr. Institut der Universität Fribourg durchgeführt (Philips PW 1450, Cr-Strahlung). Zur Eichung wurden USGS-Referenzstandards verwendet. Die Korrektur erfolgte nach der Methode der Alphafaktoren. Die Spurenelementwerte wurden mit einem aus den Hauptelementen berechneten Background korrigiert. Die relativen Fehler sind vorwiegend durch Unsicherheiten der Standardisierung und durch die Countstatistik bedingt, sie betragen in Abhängigkeit der Elementkonzentrationen etwa:

| | |
|---|---|
| 100%: | 1 rel.% |
| 50%: | 1 rel.% |
| 10%: | 2 rel.% |
| 5%: | 3 rel.% |
| 1%: | 5 rel.% |
| 1000 ppm: | 5 rel.% |
| 100 ppm: | 10 rel.% |
| 10 ppm: | 20 rel.% |
| 1 ppm: | 50 rel.% |

Die Angaben der Konzentrationen von Ce, La und Nd sind semiquantitativ (<100 ppm ± 50%).

Die Elemente U, Th, As, W und in den Erzproben Pb, Se, Fe und P wurden mit einem nicht automatischen Röntgenfluoreszenzspektrometer (Philips PW 1410) gemessen (Mo-Strahlung). Für U und Th wurde bei niedrigen Gehalten (<100 ppm) die Methode von JAMES (1977) angewandt, bei der das Peak/Background-Verhältnis zur Matrixkorrektur verwendet wird. Bei allen anderen Messungen

wurde die Intensität des $Mo_{K\beta}$-Comptonpeaks zur Matrixkorrektur verwendet (SUMARTOJO & PARIS 1980). Da nur wenige und z.T. schlecht definierte Standards für Se und W zur Verfügung standen, sind die angegebenen Werte dieser Elemente als semiquantitativ zu betrachten. Zweiwertiges Eisen und Bor wurden spektralphotometrisch, Li photometrisch (nach Abtrennung mit Ionenaustauscher), $CO_2$ coulometrisch bestimmt. $H_2O$ wurde aus dem Glühverlust mit Korrekturen für $CO_2$ und FeO bestimmt (Vollanalysen), an den Erzproben wurde $H_2O$ mit der Penfield-Methode bestimmt. Zur Bestimmung des pyritgebundenen Schwefels wurde die Probe in einem Penfield-Rohr unter Luftabschluss geglüht. Pyrit zerfällt dabei unter Abgabe von 1 S zu Pyrrhotin. Der ausgetriebene Schwefel kondensiert im kühlen Teil des Röhrchens und kann gravimetrisch durch Weglösen mit Natriumsulfidlösung bestimmt werden. Der Fehler beträgt nach Messungen an reinem Pyrit im Mittel 3.5%, die Nachweisgrenze liegt bei etwa 0.1% Pyrit. Störend sind hohe As-Gehalte, welche die Bildung eines As-Spiegels bewirken.

### 3.1.3. Geochemie der Rahmengesteine

Geochemische Untersuchungen an Gesteinen der Badenweiler-Lenzkirch-Zone, des sogenannten Randgranits und an Gneisen der Zentralschwarzwälder Gneismasse nördlich des Bärhaldegranits sind in ALTHERR (1975), ALTHERR & MAASS (1977) und WIMMENAUER & SCHREINER (1981) enthalten. Da Spurenanalysen weitgehend fehlen, wurden 7 Proben von Metasedimenten, 3 Gneise und 1 Kalifeldspatmetablastit analysiert, um den geochemischen Einfluss der Rahmengesteine auf die Lagerstätte Krunkelbach zu untersuchen. Die Mittelwerte der analysierten Metasedimente und Gneise unterscheiden sich in den Hauptkomponenten nur wenig (Tab. 12). Die Analysen der Metasedimente sind innerhalb der Variation identisch mit den Analysen in ALTHERR (1975). Es wird deshalb angenommen, dass die analysierten Proben auch in ihren Spurenelementgehalten für die Gesteinsserie repräsentativ sind. Die Einzelprobe eines Kalifeldspatmetablastiten vom Rabenfelsen entspricht recht gut den $SiO_2$-ärmeren Varietäten metablastischer Biotit-Hornblende-Gneise von ALTHERR (1975).

Trotz des sehr ähnlichen Hauptelementchemismus unterscheiden sich die Metasedimente der Badenweiler-Lenzkirch-Zone von den Gneisen der Zentralschwarzwälder Gneismasse durch erhöhte Gehalte von As, Sr, Pb, V, Cr, Ni, Cu, Zn. Im Vergleich zum Spurenelementgehalt mittlerer Tone (TUREKIAN & WEDEPOHL 1961) zeigt nur As (96 gegenüber 13 ppm) und Cr (142/90 ppm) in den Metasedimenten anomale Werte.

Völlig aberrant ist der Chemismus der Kalifeldspatmetablastitprobe. Nach ALTHERR (1975) sind diese Gesteine wie der gesamte Komplex des "Randgranits" durch partielle Anatexis und Kalifeldspatblastese aus Metasedimenten, Gneisen und Amphiboliten hervorgegangen. Gegenüber den angenommenen Ausgangsgesteinen müsste dabei

eine starke Anreicherung von K, Rb, Ba, Sr und P stattgefunden haben (in allen Gesteinen des "Randgranits"!). Die neu analysierte Probe enthält ebenfalls erhöhte Konzentrationen dieser Elemente, zudem sind gegenüber den Metasedimenten und Gneisen U, Th, Nb, La, Ce, Nd, V, Cr und Co angereichert. Eine kombinierte Mobilität und Anreicherung dieser Elemente erscheint sehr unwahrscheinlich. Es müsste geprüft werden, ob der Randgranit nicht doch als ein Komplex stark gestörter magmatischer Gesteine zu interpretieren ist, in dem auch durbachitische Gesteine (Teil der Hbl-Bio-Metablastite) vorkommen. Den durbachitischen Charakter dieser Gesteine (hohes $K_2O$, MgO, $P_2O_5$, $TiO_2$, Cr, Ba) hat auch ALTHERR (1975) erkannt. Er hat diese Gesteine als kalifeldspatmetablastisch überprägte Restite interpretiert. Gegenüber Durbachiten aus dem Nordschwarzwald (MORCHE 1979), den Vogesen (FLUCK 1980) und den durbachitähnlichen Gesteinen der Nordschweizer Bohrung Schafisheim (PETERS 1987) ist der durbachitische Charakter der Kalifeldspatmetablastite am wenigsten ausgeprägt; sie zeigen tiefere Gehalte von $K_2O$, $P_2O_5$ und Cr und höhere Gehalte von $SiO_2$. Den Kalifeldspatmetablastiten sehr ähnlich ist der Chemismus des "Granite des Crêtes", Vogesen (Tab. 16 in MORCHE 1979). Dieser Autor hat die Durbachite des Nordschwarzwaldes auch mit den Kalifeldspatmetablastiten verglichen und lehnt einen genetischen Zusammenhang ab.

### 3.1.4. Geochemie des frischen Bärhaldegranits

Der Bärhaldegranit ist ein geochemisch sehr gut untersuchtes Gestein (HAHN-WEINHEIMER & JOHANNING 1963, LECHNER & HAHN-WEINHEIMER 1974, EMMERMANN 1977). Petrographisch völlig frischer Granit konnte im Rahmen dieser Arbeit in der Grube Krunkelbach nicht gefunden werden. Zur Charakterisierung des unveränderten Granits diente die Probe M34/1 (240 mS, frischer Aspekt, aber Biotit chloritisiert) und eine petrographisch frische Probe aus dem Steinbruch von Menzenschwand Vorderdorf (MV1). Das Mittel dieser beiden Proben ist mit dem von EMMERMANN (1977) gegebenen Mittel von 17 Proben des Bärhaldegranits praktisch identisch. Die Proben von EMMERMANN weisen lediglich einen deutlich höheren Ba-Gehalt auf (Tab. 13).

Nach den Untersuchungen von EMMERMANN (1977) ist der Bärhaldegranit von allen Südschwarzwälder Graniten der am stärksten differenzierte: Er hat den höchsten Quarzgehalt und die tiefsten Gehalte an mafischen Mineralien sowie den tiefsten mittleren An-Gehalt der Plagioklase. Geochemisch fällt er durch sehr hohe Gehalte an $SiO_2$ (75.4%), F (2985 ppm; Topas, Fluorit!) und Rb sowie durch sehr tiefe Gehalte von Ti, Al, Ca, Fe, Mg, Zr, Ba und Sr auf. Das K/Rb-Verhältnis ist sehr tief (87). Nach EMMERMANN et al. (1975) sind die Seltenerdgehalte sehr niedrig (3.1.8.) und die Seltenerdpatterns zeigen eine stark negative Eu-Anomalie. Das Th/U-Verhältnis ist mit 0.6 sehr tief, bedingt durch eine Kombination von tiefen Th-Gehalten (8 ppm) mit hohen U-Gehalten (14 ppm). Mit 24

ppm ist der W-Gehalt sehr hoch (wenige Bestimmungen mit XRF). Der B-Gehalt ist mit 23 ppm relativ gering.

Der Li-Gehalt von 127 und 85 ppm in frischen Proben ist für granitische Gesteine hoch. Nach BEUS (1964) enthalten Granite im Mittel etwa 38 ppm Li. Die Li-Anreicherung ist jedoch typisch für hochdifferenzierte, an inkompatiblen Elementen angereicherte Granite (ROSSOVSKIY & MOGAROVSKIY 1988). Der Li-Gehalt der Probe MV1 (Granit mit frischem Biotit) ist rund 1.5fach höher als der Gehalt der Probe M34 (Granit mit chloritisiertem Biotit). Da Li in Graniten vorwiegend an Biotit gebunden ist (ROSSOVSKIY & MOGAROVSKIY 1988), ist anzunehmen, dass bei der Chloritisierung des Biotits in der Probe M34 ein Teil des Li freigesetzt wurde. Bei der Biotit-Chloritisierung freigesetztes Li dürfte die Quelle des in der Lagerstätte angereicherten Li darstellen.

Gegenüber mittleren Elementgehalten in Graniten sind im Bärhaldegranit einige für Sn-U-Granite typische Elemente angereichert, andere hingegen abgereichert (mit Anreicherungsfaktoren GBH/mittlerer Granit):

Li (3.3), U (2.9), F (2.7), K (1.23)

Ta (0.5), Nb (0.4), Y (0.3), Th (0.28), Ce (0.19)

Typisch für Sn-U-Granite ist die Abreicherung von Ti (0.34), Zr (0.31), Ba (0.13), Sr (0.11), Eu (0.05)

F, Ce, Eu nach Daten in EMMERMANN (1977) und EMMERMANN et al. (1975). Normierung auf mittlere Granitwerte in WEDEPOHL (1969). Ta nach INAA-Daten von R. Alexander (SURRC).

Viele dieser An/Abreicherungen sind nach PLANT et al. (1985) für Sn-U-Granite charakteristisch, mit Ausnahme der tiefen Gehalte von Nb, Ta, Y, REE und Th. Nach CUNEY & FRIEDRICH (1985) ist die REE-Abreicherung auf Monazitfraktionierung zurückzuführen. Monazit ist im Bärhaldegranit tatsächlich extrem selten. Nach CUNEY & FRIEDRICH (1985) tritt Monazitfraktionierung vorwiegend in Ca-armen, peraluminösen Graniten auf, da in Ca-reichen Magmen die Monazitkristallisation durch Apatitbildung behindert wird. Seltene Erden sind in solchen Graniten zusammen mit Th und U in sehr spät gebildetem Thorianit und Th-reichem Uraninit eingebaut; das Gestein weist dann neben hohen U- auch hohe Th- und REE-Gehalte auf. Nach SCHLEICHER & PUCHELT (1984) könnte die negative Eu-Anomalie des Bärhaldegranits ein postmagmatischer/hochhydrothermaler Effekt sein.

Die geochemische Evolution des Bärhaldegranits kann durch Fraktionierung von Plagioklas, Kalifeldspat, Zirkon, Monazit und Biotit gut erklärt werden (HANSON 1978). PLANT et al. (1985) glauben hingegen, tiefe Ti-Gehalte bei hohen Nb-Konzentrationen nur durch eine Ti-arme Quelle erklären zu können, und nehmen für solche Granite eine Mantelherkunft an. Dies basiert auf der An-

nahme, dass Ti zusammen mit Nb durch Titanit aus dem Magma entfernt wird.

Ein Kuriosum stellt ein in einem aplitischen Granit auf der 60 mS gefundener kugeliger Körper von rund 20 cm Durchmesser dar. In diesem Körper sind die Quarze infolge erhöhter Strahlendosis rauchig. Die "Kugel" ist von einer wenige cm mächtigen Zone von Fe-Hydroxid-imprägniertem Aplitgranit umgeben, der sich aber weiter nicht vom Gestein in der "Kugel" unterscheidet. Beide Gesteine sind frisch, d.h. der Plagioklas ist nicht vertont und der Biotit ist nur teilweise chloritisiert. Unter UV-Bestrahlung zeigt die "Kugel" intensiv grüne Fluoreszenz, bedingt durch ein auf Mikrorissen auftretendes Mineral, vermutlich U-haltigen Opal (Hyalith). Das Uran wurde offenbar sekundär aus dem im Biotit eingelagerten Coffinit mobilisiert. Analysen der Kugel (M19/1) und des direkt angrenzenden Nebengesteins (M19/2) zeigen eine starke Anreicherung von Uran in der Kugel (224 gegenüber 10.5 ppm). Zudem ist die Kugel an As und Ba an- und an Sr, Pb, Nb, Y, Zr, Ni, Cu, Zn, Ga abgereichert. Die Unterschiede in der Konzentration der immobilen Elemente Nb, Y, Zr, Ga deuten auf eine magmatische Anlage der Struktur.

### 3.1.5. Geochemie der umgewandelten Granite

Die petrographisch auffälligste Veränderung in den umgewandelten Graniten ist die Vertonung der Feldspäte und des Biotits. Die Vertonung des Plagioklases beginnt bei geringerer Umwandlungsintensität als diejenige des Kalifeldspats. Für eine erste Beurteilung der Analysen wurden Gruppen von petrographisch frischen (F), leicht umgewandelten (L), mittelstark umgewandelten (M) und stark umgewandelten (S) Graniten gebildet und deren Mittelwerte verglichen. Die Mittelwerte der Konzentrationen aller gemessenen Elemente dieser Gruppen sind auf Tab. 18 aufgeführt. Folgende Kriterien wurden bei dieser Gruppenbildung verwendet:

| | |
|---|---|
| *Frisch:* | Keine Plagioklasvertonung |
| *Leicht umgewandelt:* | Partielle Plagioklasvertonung, z.T. Hämatitisierung |
| *Mittelstark umgewandelt:* | Plagioklas völlig vertont, Kalifeldspat grösstenteils erhalten |
| *Stark umgewandelt:* | Alle Feldspäte völlig vertont |

Anhand der Mittelwerte dieser Gruppen sind von den frischen zu den stark umgewandelten Granitvarietäten folgende Trends zu erkennen:

- Zunahme von $SiO_2$, $Fe_2O_3$, $Fe_{tot}$, $H_2O$, As, Sr, Pb, U, Cu, S, Li, B und ev. Nb, Y, V

- Zunahme in den schwach und mittelstark umgewandelten Proben und Abnahme in den stark umgewandelten Proben (Kalifeldspatumwandlung) zeigen $K_2O$ und Rb

- Kontinuierliche Abnahme resp. Verdünnung zeigen $Al_2O_3$, FeO, MnO (=$Mn_{tot}$), CaO, $Na_2O$

- Indifferent verhalten sich $TiO_2$, MgO, $P_2O_5$, $CO_2$, Th, Zr, Ni, Zn, Ca, Sc

Die geochemische Signatur der umgewandelten Granite ist in Fig. 13 in einem Spiderdiagramm dargestellt. Die Konzentrationen aller untersuchten Proben sind über den Gehalt im mittleren frischen Granit normiert. Die Umwandlung ist durch starke Abreicherungen von $CO_2$ Na, Ca, FeO und durch starke Anreicherungen von $H_2O$, Sr, Ba, Y, U, $Fe_2O_3$, Cu und As charakterisiert.

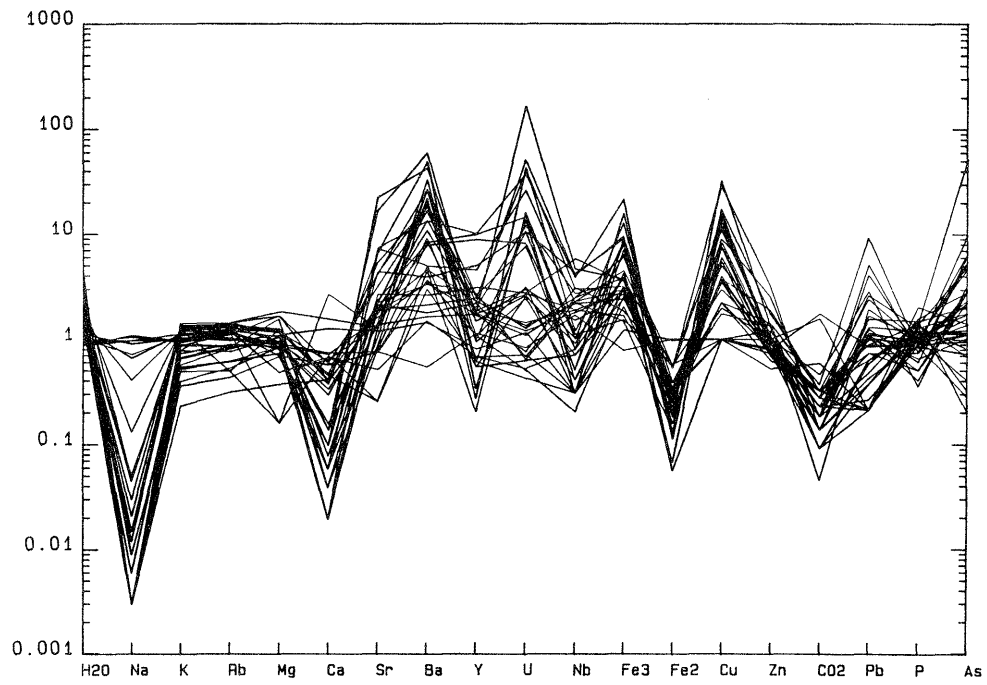



**Fig. 13:** Spiderdiagramm der analysierten Proben des Bärhaldegranits. Konzentrationen normiert auf das Mittel der beiden frischesten Proben (M43/1 und MV1).

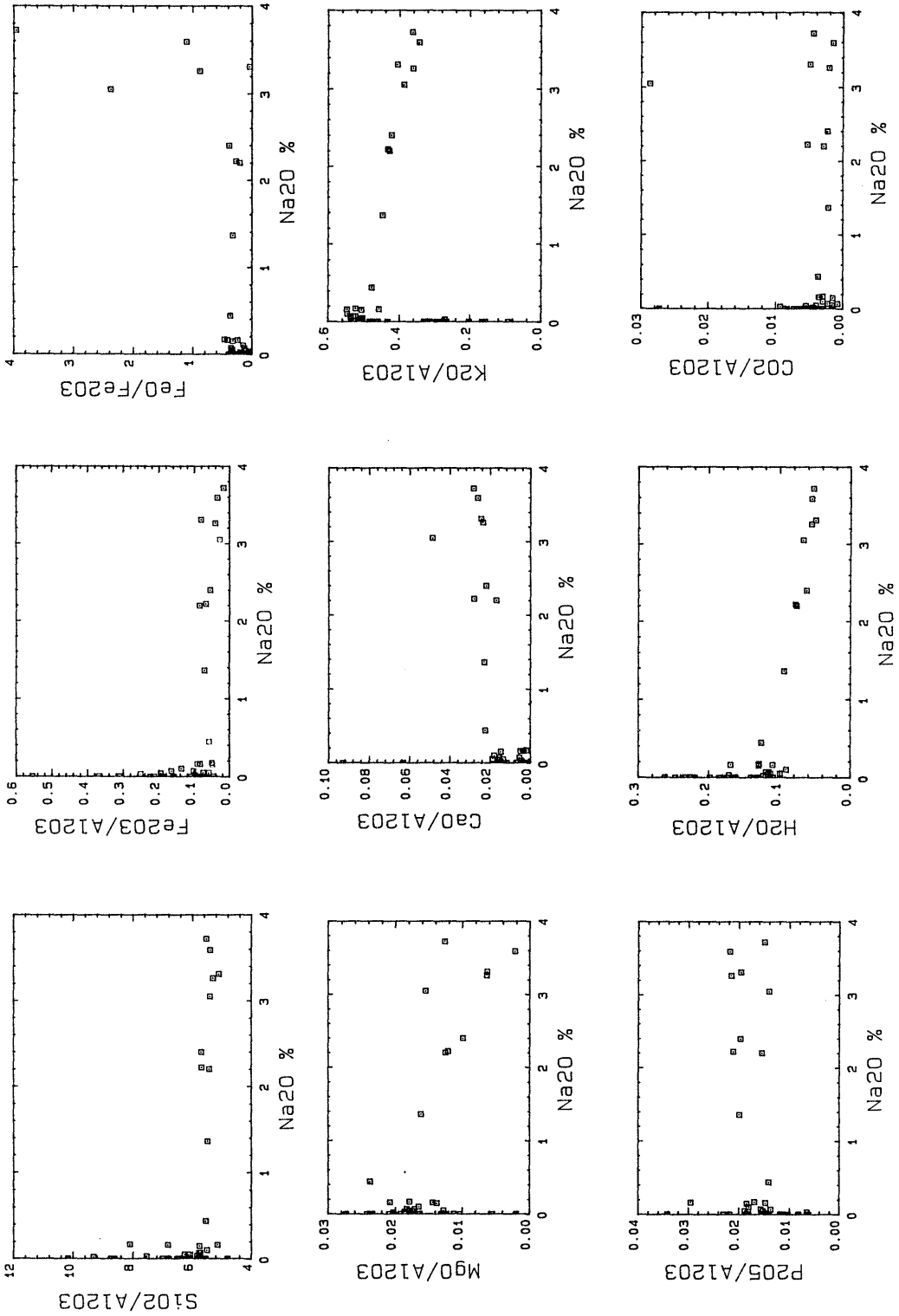



**Fig. 14 a:** Elementgehalte ($Al_2O_3$-normiert) im Bärhaldegranit in Funktion des $Na_2O$-Gehalts (als Gradmesser der Umwandlung)

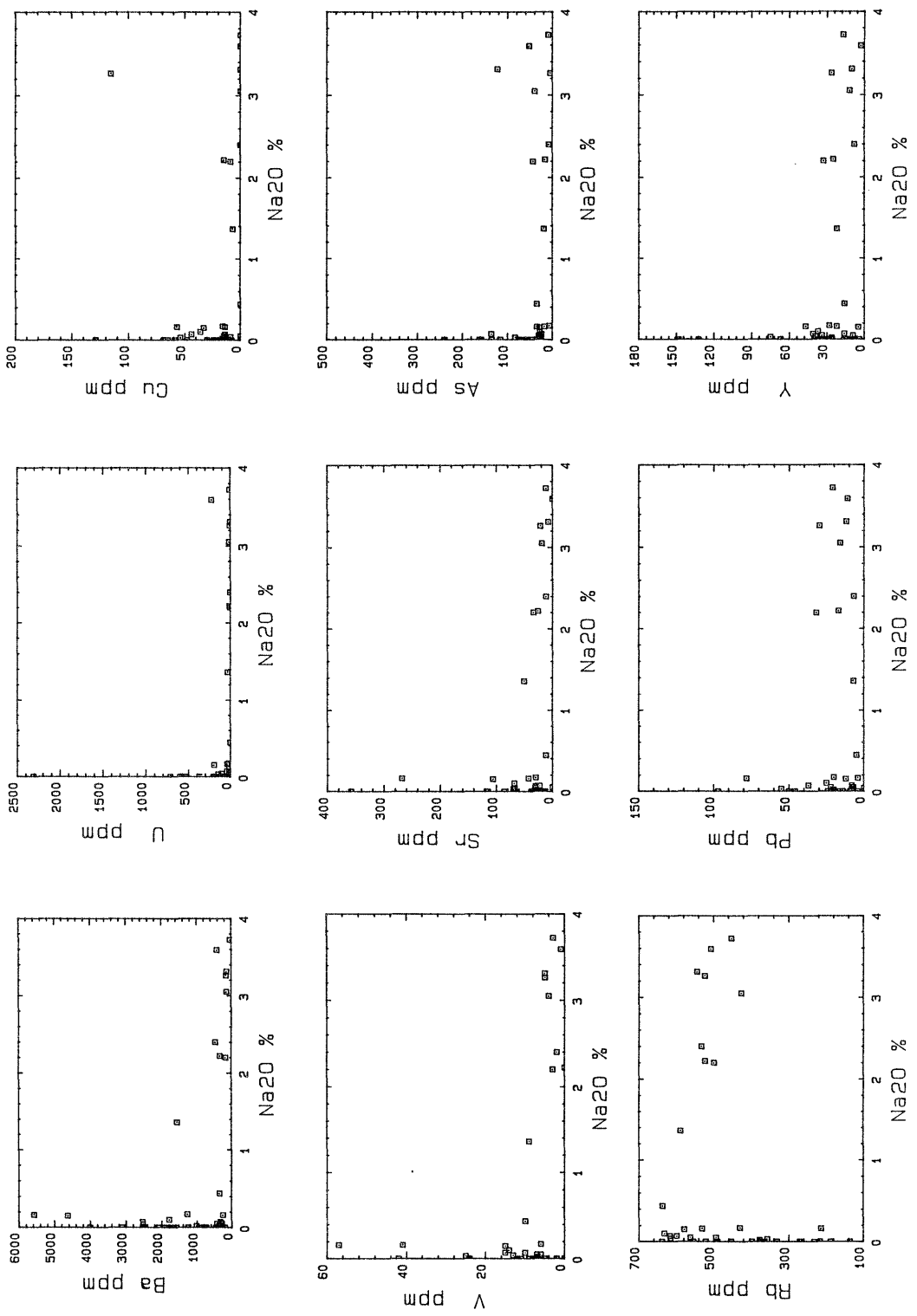



**Fig. 14 b:** Spurenlementgehalte im Bärhaldegranit in Funktion des $Na_2O$-Gehalts (als Gradmesser der Umwandlung)

Da die Umwandlung im wesentlichen eine Feldspatzersetzung ist, wurde das Verhalten aller Elemente in Abhängigkeit der $Na_2O$ - Konzentration untersucht (Fig. 14). Es stellte sich heraus, dass sich die Proben mit unvollständig abgebautem Plagioklas ($Na_2O$ > etwa 0.3%) grundsätzlich von den plagioklasfreien Proben ($Na_2O$ < 0.3%) unterscheiden. Im $Na_2O$-$K_2O$-Diagramm ist dies an einer Trendwende erkennbar. Mit abnehmendem $Na_2O$-Gehalt nimmt zuerst der $K_2O$-Gehalt von 5 auf 7 Gew.% zu. Dass es sich um eine absolute K-Aufnahme des Gesteins handelt, zeigt die Zunahme des $K_2O/Al_2O_3$-Verhältnisses. Die Illitisierung der Plagioklase erfolgt also nicht isochemisch, sondern ist mit einer $K_2O$-Aufnahme des Gesteins verbunden. Unterhalb 0.3% $Na_2O$ findet infolge der Kalifeldspatzersetzung ein starker $K_2O$-Verlust statt. Das K/Rb-Verhältnis ist in den stark umgewandelten Graniten deutlich tiefer (81) als in den schwach umgewandelten (90 - 97). K wird offenbar gegenüber Rb bevorzugt mobilisiert.

Eine sprunghafte Aenderung von Elementkonzentrationen bei etwa 0.3% $Na_2O$ lässt sich bei vielen Elementen beobachten, welche in der Mineralisation stark angereichert sind (U, Ba, Cu). Sowohl die schwach als auch die stark umgewandelten Granite zeigen mit Ausnahme von U nur Anreicherungen und keine Abreicherungen der im Erz konzentrierten Elemente Fe, As, Ba, Sr, Nb, V, Cu. Die in der Grube vorgefundene Art der Umwandlung des Granits kommt also als Quelle dieser Elemente nicht in Betracht. Da die Anreicherung der erzbildenden Elemente mit zunehmendem Umwandlungsgrad und mit räumlicher Annäherung an die Erzgänge zunimmt, ist es wahrscheinlich, dass Gesteinsumwandlung und Mineralisation cogenetisch sind. Auffallend ist die sehr starke Anreicherung von Ba auch in den nur schwach umgewandelten Graniten im Vergleich zu den frischen Graniten mit <100 ppm Ba. Zusammen mit Ba wird auch Sr bereits in schwach umgewandelten Graniten angereichert. Die nur in wenigen Proben bestimmten Elemente Li und B (Tab. 25) zeigen eine starke Anreicherung in den umgewandelten Graniten. Die Li-Anreicherung ist mit der Neubildung des Li-Chlorites Cookeit verbunden. Die Anreicherung von Li und B in hydrothermal umgewandelten Gesteinen scheint eine verbreitete Erscheinung zu sein, z.B. in Böttstein (PETERS et al. 1987).

Im Zusammenhang mit der Lagerstättengenese ist das Verhalten von U von besonderem Interesse. Die meisten umgewandelten Granite zeigen im Vergleich zu frischen Proben (rund 14 ppm U) eine starke Urananreicherung. Nur in den schwach umgewandelten Proben ist häufiger eine Ab- als eine Anreicherung feststellbar.

Welche Rückschlüsse lassen sich von den Gesteinsumwandlungen auf die Zusammensetzung der hydrothermalen Lösungen ziehen? In den schwach umgewandelten Gesteinen (Kalifeldspat stabil) nahm bei der Umwandlung der Gehalt von Na und Ca ab, der K-Gehalt zu. Das Na/K-Verhältnis der hydrothermalen Lösung musste also

steigen, ebenso in geringfügiger Weise die Salinität (infolge Hydratation). Die Lösung nahm kein $SiO_2$ auf. Im Gegensatz dazu erfolgte bei der starken Umwandlung eine K-Abgabe des Gesteins, d.h. eine Abnahme des Na/K-Verhältnisses. Bei der schwachen Umwandlung war der pH wahrscheinlich durch Kalifeldspat-Illit gepuffert. Eine Zunahme des Na/K-Verhältnisses kann durch ein Abkühlen der Lösung erklärt werden (HENLEY et al. 1984). Eine Abnahme des Na/K-Verhältnisses muss mit einem tieferen pH (Illit-Kaolinit-Puffer ?) erklärt werden.

### 3.1.6. Geochemie der Erzgänge

An 28 Erzproben wurde U, Pb, W, As, Se, Fe, pyritgebundenes Fe, $P_2O_5$ und $H_2O$ bestimmt (Tab. 15 ). An 7 Proben wurden Vollanalysen durchgeführt (Tab. 14, Mittelwerte Tab. 18).

*Angereicherte Elemente:* Gegenüber dem stark umgewandelten Granit zeigen die Erzproben höhere Konzentrationen von $SiO_2$, Fe, Mn, Ba, As, Sr, Pb, U, Nb, W, Ce, Y, V, Co, Cu, Zn, Se, S, Li und B. Die XRF-Analysen ergaben relativ hohe $Na_2O$-Gehalte (bis 0.26%). Flammenphotometrische Analysen konnten jedoch diese Gehalte nicht bestätigen. Die Anreicherung von Seltenen Erden, Mn, Cr ist auf wenige Proben (M12/5) beschränkt, welche aus wasserführenden Zonen stammen (vgl. 3.7.). Die Erzproben sind gegenüber dem Granit an $TiO_2$, $Al_2O_3$, MgO, CaO, $K_2O$, Rb, Zr, Ga ärmer, was vorwiegend ein Effekt der Verdünnung granitischen Materials durch Gangquarz ist. Ungewöhnlich für hydrothermale Uranlagerstätten ist der hohe W-Gehalt. Aehnliches wurde von KIRCHHEIMER (1953, 1957) und V. GEHLEN (1958) aus dem mittleren Schwarzwald beschrieben. Nach diesem Autor enthalten U-haltige Manganerze von Eisenbach, Schottenhöfen und Wittichen 0.16 bis 1.75% W. Hohe W-Gehalte in hydrothermalen Uranerzen sind jedoch kaum bekannt (WENGER 1987). Neuerdings wurde hohe W-Gehalte von Pechblenden aus sedimentären Vorkommen Grossbritanniens bekannt (PARNELL 1988).

Die im Erz angereicherten Elemente sind an folgende Mineralien gebunden:

U: Primäre und sekundäre Uranmineralien, Tonmineralien, Goethit, Psilomelan
Ba: Baryt, Gorceixit, Ba-Uranylmineralien
Fe: Pyrit, Hämatit, Goethit
S: Baryt, Sulfide
Sr: Baryt, Gorceixit
Pb: Pechblende, Clausthalit, Pb-Uranylmineralien
Cu: Cu-Sulfide, Cu-(Uranyl)-Phosphate, Arsenate
W: Pechblende, Uranyl-Wolframate, Hämatit
As: Pyrit, Arsenkies, Löllingit, Pechblende, Uranylarsenate, Gorceixit, Goethit
Se: Pyrit, Clausthalit, Naumannit, ged. Se, Fe-Oxyhydroxide?
Co: Pyrit, Co-Arsenide?
Nb: Nb-haltiges $TiO_2$, Pechblende?
Y: Pechblende, Gorceixit
V: Hämatit, Illit?
Zn: Tennantit-Tetraedrit

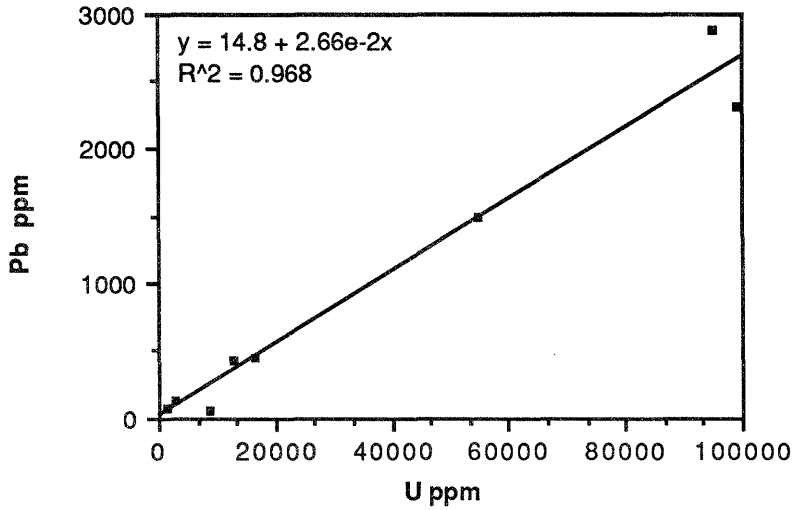
*Geochemische Veränderungen der Oxidationsphase:* Im Folgenden werden 11 makroskopisch frische Proben mit 16 makroskopisch oxidierten Proben (mit Fe-Oxiden, Uransekundärmineralien) verglichen. Die Analysen und Mittelwerte sind auf Tab. 15 und 16 dargestellt. Trotz grosser Schwankungen der Konzentrationen in den Einzelproben weisen die frischen und oxidierten Proben im Mittel ähnliche Konzentrationen an U, Pb, W, Fe auf. Die oxidierten Proben sind etwas Fe-reicher und U-ärmer als die reduzierten. Signifikante Unterschiede zeigen die Konzentrationen von pyritgebundenem Fe (frisch 1.57, oxidiert 0.20%) und von $P_2O_5$ (0.05/0.18%). Die höhere Porosität der oxidierten Proben ist teils bedingt durch das Weglösen von Mineralien, teils durch die preferentielle Oxidation der porösen Gesteinspartien. Deutliche Unterschiede sind bei den Elementverhältnissen zu erkennen. P wird relativ zu As angereichert.

Das Pb/U-Verhältnis (atomar) sollte in der 300 Ma alten Lagerstätte Krunkelbach bei 0.05 liegen (vgl. 2.4.4.). Die frischen Proben haben ein $Pb/U_{at}$ von 0.038 ± 0.012, die oxidierten Proben 0.29 ± 0.40. 8 frische Erzproben ergaben eine Pb-U-Korrelation mit $Pb/U_{at}$ = 0.0266 (r = 0.984, Fig. 15). Da in den frischen Proben relativ zu U zuwenig Pb vorhanden ist, wird gefolgert, dass praktisch alles vorhandene Pb radiogen sein muss und dass sich der im U-Pb-System dokumentierte Pb-Verlust auch auf frische Proben von Kg-Gewicht ausgewirkt hat. Ein $Pb/U_{at}$-Verhältnis von 0.0266 entspräche einem Alter von 160 Ma respektive einem Pb-Verlust von 47%. Das W/U-Verhältnis zeigt ebenfalls eine gegenüber U geringere Mobilität von Wolfram und somit eine relative Anreicherung von W in den oxidierten Proben.

Die stark schwankenden und im Mittel zu hohen Pb/U-Verhältnisse in den oxidierten Proben lassen sich am ehesten durch einen U-Verlust erklären, währenddem das Pb unter oxidierenden Bedingungen als immobil angenommen werden kann. Die geringe Mobilität von Pb unter Verwitterungsbedingungen wird durch tiefe

Pb/U-Verhältnisse in den Wasserproben aus der Erzzone gestützt (<0.0016). Wohin das mobilisierte Uran migrierte, ist aufgrund der geochemischen Daten nicht eruierbar. Nur eine Probe von Granit aus dem Nebengestein des Ganges 1 (M31/1) hat ein sehr tiefes Pb/U-Verhältnis (<0.012), was auf relativ junge U-Akkumulation hindeutet.

**Fig. 15: Pb-U-Beziehung in frischen Erzproben**




Anhand der Erzanalysen lassen sich mit einigen Annahmen Angaben über die U-Mobilität, Wasser/Gesteins-Verhältnisse und mittlere U-Gehalte des Wassers bei der Oxidationsphase machen:

*U-Mobilität:* Unter der Annahme, dass Pb immobil ist und das Pb/U-Verhältnis im frischen Erz bei 0.038 ± 0.012 liegt, lässt sich aus dem Pb/U-Verhältnis einer Probe der U-Verlust berechnen. Infolge der Unsicherheit im primären Pb/U sind nur Verluste >24% oder Anreicherungen >46% erkennbar. Die Ergebnisse sind auf Tab. 17 zusammengestellt.

*Wasser/Gestein-Verhältnisse:* Totale Wasser/Gestein-Verhältnisse der Oxidationsphase lassen sich aus dem P-Gehalt des Erzes, welcher durch das Grundwasser zugeführt wurde, und dem mittleren P-Gehalt des Grundwassers berechnen. Da die frischen Proben 0.05 ± 0.02% $P_2O_5$ enthalten, sind nur Verhältnisse >2200 erkennbar. Weitere Annahmen: Mittlerer $PO_4^{3-}$-Gehalt im Grundwasser 0.14 ppm, mittlere Dichte des Erzes 2.7 kg/dm$^3$. Die Ergebnisse sind auf Tab. 17 dargestellt. Für die oxidierten Erzproben ergaben sich Wasser/Gestein-Verhältnisse von $<2.2 \cdot 10^3$ bis $2.2 \cdot 10^5$, der Median ist $9 \cdot 10^3$. Bei einer mittleren Porosität von 4.7% muss das Porenwasser also $1.9 \cdot 10^5$mal ausgetauscht worden sein. Bei einem Alter der Oxidationsphase von 0.5 Ma ergibt sich eine mittlere Fliessgeschwindigkeit von 0.4 m pro Jahr. (Piston-flow Modell.)

*Mittlere Urangehalte der Wässer bei der Oxidation:* Für Proben, bei denen eine signifikante U-Mobilität nachgewiesen wurde, kann

zusammen mit dem Wasser/Gestein-Verhältnis ein mittlerer U-Gehalt des Wassers berechnet werden, das an der Oxidation beteiligt war. Die so berechneten U-Gehalte im Wasser (Tab. 17) liegen zwischen 0.1 und 11 ppm (Mittel 3.3, Median 1.7 ppm). Dieses Ergebnis ist in guter Uebereinstimmung mit dem U-Gehalt der rezent im Gang 2 fliessenden Wässern mit 1 - 3 ppm U (Mittel 1.8 ppm), vgl. 6.5.3.

Das Verhalten der Elemente wurde weiter anhand von xy-Plots (Fig. 16) untersucht. Die wichtigsten Ergebnisse sind:

- W und Pb sind positiv mit U korreliert. Nur bei tiefen U-Gehalten (<0.1%) ist ein Ast mit abweichend hohen Pb/U und W/U-Verhältnissen erkennbar. --> Nur U-arme Proben zeigen erkennbare U-Verluste. In U-armen Proben macht sich zudem der W-Gehalt des Hämatits durch fehlende W-U Korrelation bemerkbar. Die Proben mit den tiefsten Pb/U-Verhältnissen zeigen auch die tiefsten W/U-Verhältnisse. Dies könnte auf einen gleichzeitig mit dem Pb-Verlust erfolgten W-Verlust hindeuten.

- Als Oxidationsindex wurde der Prozentsatz des pyritgebundenen Eisens am Gesamteisen (% $Fe_{py}$) benützt. Pb/U und W/U sind über 40% $Fe_{py}$ konstant, unter diesem Wert treten z.T sehr hohe Verhältnisse auf. Das W/Pb-Verhältnis ist in den oxidierten Proben erhöht, vermutlich durch den Einfluss von W-haltigem Hämatit. $P_2O_5$ und $H_2O$ sind in Proben mit $Fe_{py}$ <30% teilweise stark erhöht.

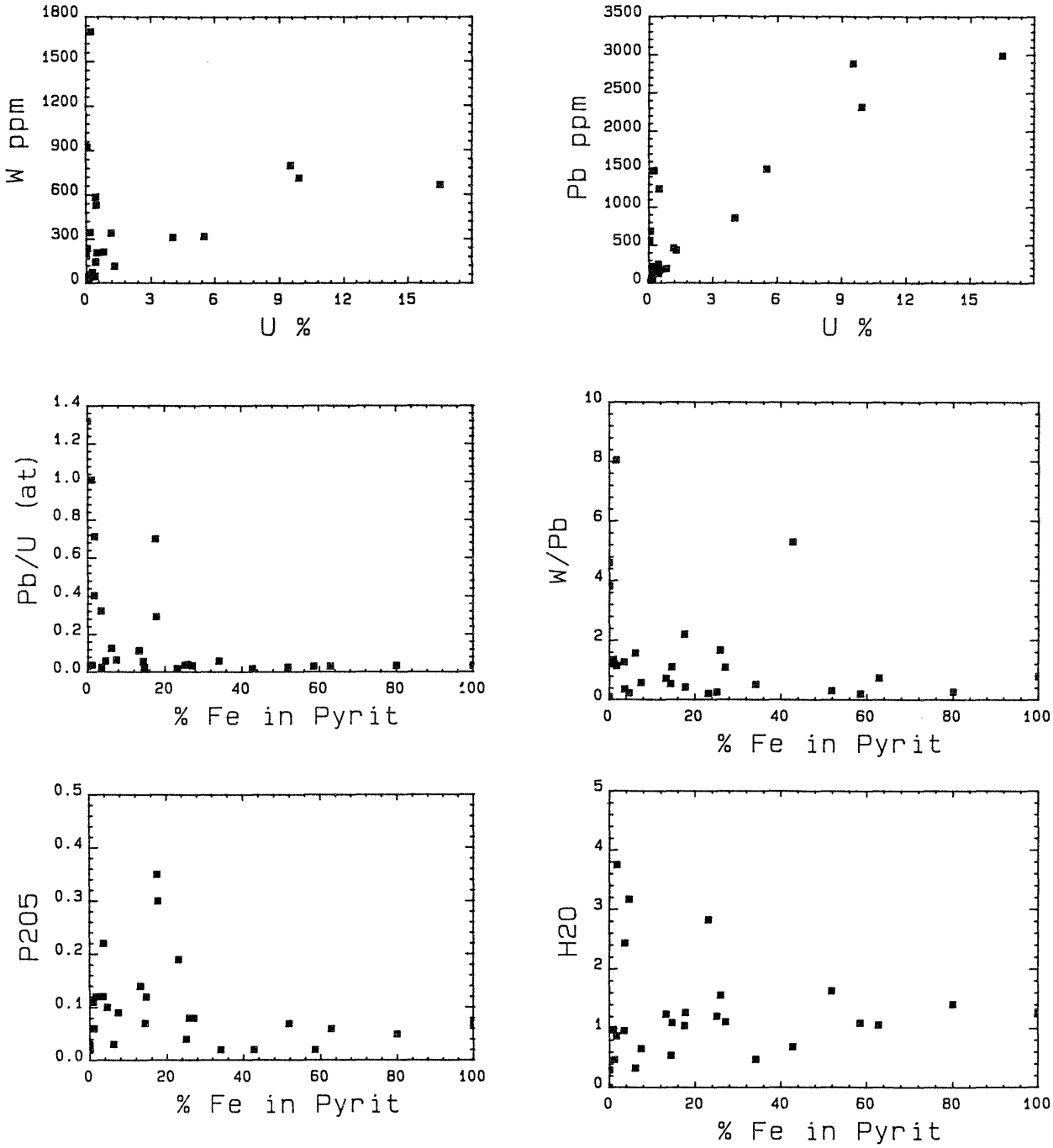



**Fig. 16:** xy-Plots der Erzproben

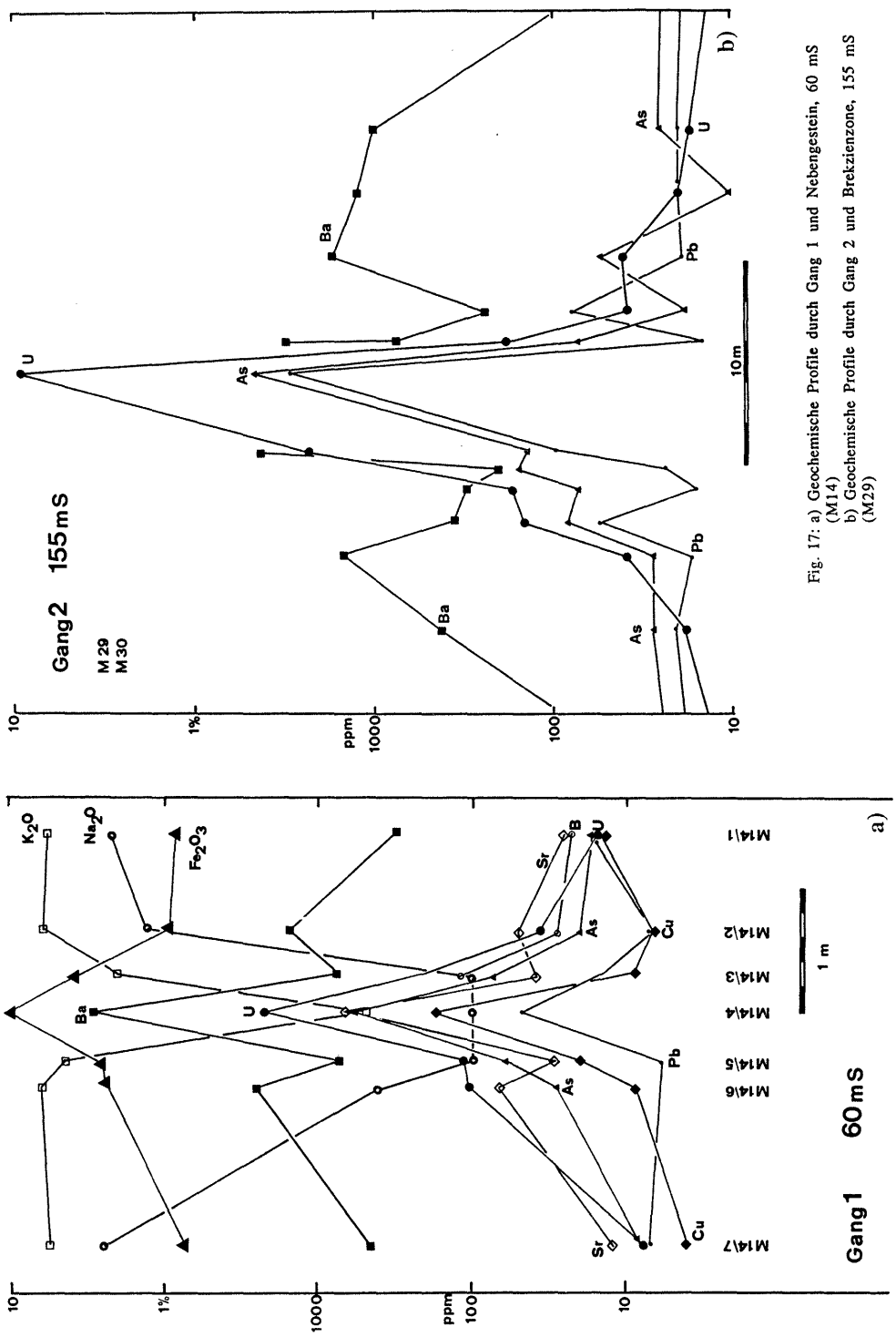



Fig. 17: a) Geochemische Profile durch Gang 1 und Nebengestein, 60 mS (M14)
b) Geochemische Profile durch Gang 2 und Brekzienzone, 155 mS (M29)

**Fig. 17:** Geochemische Profile
a) Gang 1 und Nebengestein, 60 mS (M14).
b) Gang 2 und Brekzienzone, 155 mS (M29).

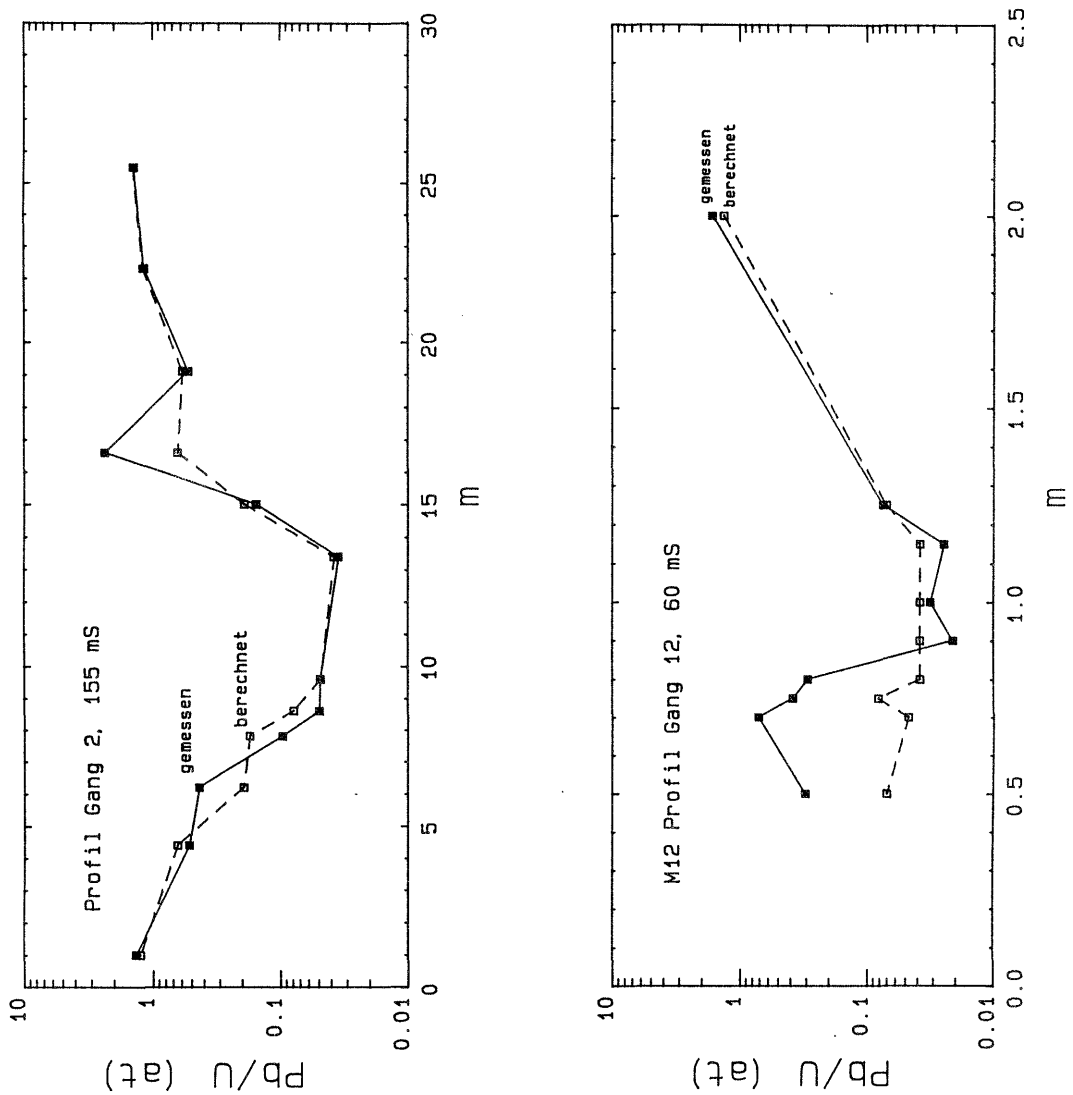



**Fig. 18:** Gemessene und berechnete Pb/U(at)-Profile durch die Erzgänge 2 und 12.

Zusammenfassung der wichtigsten geochemischen Veränderungen bei der Erzoxidation:
- Wegtransport von U relativ zu Pb und W
- Oxidation von Eisensulfiden
- Zufuhr von $P_2O_5$ und $H_2O$
- Bevorzugte Oxidation poröser Gesteine

### 3.1.7. Geochemische Profile durch Erzgänge und Nebengestein

*Hydrothermale Elementdispersion:* Auf Fig. 17 sind die Konzentrationen einiger wichtiger erzbildender Elemente in Profilen durch Gang 1 (60 mS) und Gang 2 mit Brekzienzone (155 mS) dargestellt. Es lassen sich die bereits diskutierten Konzentrationszu- und abnahmen in Abhängigkeit der Entfernung von den Erzgängen und somit in Abhängigkeit der Intensität der hydrothermalen Nebengesteinsumwandlung erkennen. Der Mechanismus der Elementdispersion muss in den beiden Profilen verschieden gewesen sein. Im Gang 1 fallen die Konzentrationen über 1 bis 2 Meter auf Normalwerte zurück, währenddem im Gang 2 eine mindestens 10 m mächtige Zone um den Gang anomale Konzentrationen aufweist. Im Nebengestein des Ganges 1 dürfte der Stofftransport vorwiegend durch Diffusion im Porenwasser stattgefunden haben, im stark brekziierten Nebengestein des Ganges 2 war hingegen advektiver Lösungstransport möglich.

*Elementdispersionen der Oxidationsphase:* Interessant ist das Verhalten des Elementes Ba, dessen Konzentration in beiden Profilen vom Nebengestein zum Erzgang ansteigt, um in unmittelbarer Gangnähe abzufallen und im Gang wieder anzusteigen. Eine derartige Unstetigkeit lässt sich nur durch einen mehrphasigen Prozess erklären, da nach dem mineralogischen Befund in allen Proben Baryt für die Ba-Anreicherung verantwortlich ist und somit kein Anlass für eine Unstetigkeit besteht, welche durch eine Aenderung der Ba-Bindung bedingt wäre. Es ist anzunehmen, dass primär eine kontinuierliche Konzentrationszunahme in Gangrichtung bestand. Bei einem späteren Eereignis wurde Baryt ausgehend vom Erzgang gelöst. Diese Argumentation ist in Uebereinstimmung mit der aus anderen Gründen geforderten Barytlösungsphase während der Oxidation (vgl. 6.5.9.).

In Fig. 18 sind die $Pb/U_{at}$-Verhältnisse von zwei untersuchten Gangprofilen dargestellt und mit den folgendermassen berechneten Pb/U-Verhältnissen verglichen (Annahmen: Granit mit 14 ppm U, 20 ppm Pb, Mineralisation mit Pb/U 0.038):

$$Pb/U_{at} = \frac{(U_{tot} - 14)\cdot Pb/U + 20}{U_{tot}} \cdot M_{(U)}/M_{(Pb)}$$

$U_{tot}$ = U-Konzentration in ppm
Pb/U = mittleres Pb/U im frischen Erz (ppm/ppm) = 0.0331
$M_{(U)}$, $M_{(Pb)}$: Atomgewichte

Positive Abweichungen der gemessenen Werte sind auf stark oxidierte Erzpartien beschränkt und bedeuten relativ junge Uranabreicherung; negative Abweichungen bedeuten relativ junge Uranakkumulation. Es handelt sich dabei um Proben mit einem hohen Anteil von Uransekundärmineralien. Im Gang12, 60 mS, zeigen einige oxidierte Gangpartien stark erhöhte Pb/U-Verhältnisse. Das mobilisierte U scheint in Form von U-Sekundärmineralien in den angrenzenden Gangteilen wieder angereichert worden zu sein (sehr niedrige Pb/U-Werte). Im Profil durch Brekzienzone und Gang 2, 155 mS, zeigt nur eine Probe eines stark vertonten Granits (M29/4) Anzeichen von starker U-Mobilisierung.

### 3.1.8. Geochemie von Feinmaterial aus wasserführenden Zonen

Die Proben M3c, M7, M12/5 und MEND29 stellen Feinmaterial aus wasserführenden Zonen dar. M3c und M7 stammen aus der Krunkelbachstörung, M12/5 aus dem Gang 12, 60 mS und MEND29 ist die Suspensionsfracht der entsprechenden Wasserprobe. Mit Ausnahme der Probe MEND29 sind alle Proben reich an Gorceixit. Probe MEND29 besteht aus Illit und Quarz. Das Material stammt sehr wahrscheinlich aus einer vom Wasser ausgespülten hydrothermalen Störungszone. Der Chemismus dieser Probe ist sehr ähnlich demjenigen stark umgewandelter Granite aus den Störungszonen (M41/4, M41/5). Die anderen 3 Proben zeichnen sich durch hohe Gehalte von $P_2O_5$, Ba, Sr, As, Pb, La, Ce, Y aus, vermutlich alle gebunden an Gorceixit. Probe M12/5 enthält zudem erhöhte Gehalte von Fe, Th, Nb, Cr, Ni, Co, Cu. Es ist die einzige Probe aus der Grube Krunkelbach mit einem nachweisbaren Cr-Gehalt. Möglicherweise enthält diese Probe aus den Rahmengesteinen in Suspension herbeitransportiertes Material (Cr, Th, La, Ce !). Der La- und Ce-Gehalt der drei Proben (La 70 ± 31 ppm, Ce 300 ± 115 ppm) ist wesentlich höher als der der Erzproben (La 18 ± 8, Ce 40 ± 37). Der erhöhte Seltenerdgehalt dürfte an Gorceixit gebunden sein. Minerale der Plumpogummitgruppe enthalten häufig hohe Seltenerdgehalte (2.4.5.). Da die Erzproben wesentlich tiefere Seltenerdgehalte aufweisen, scheint es eher unwahrscheinlich, dass der Seltenerdgehalt der Proben aus den wasserführenden Zonen aus dem Erz stammt. Es wurden bedeutende Mengen Phosphat zugeführt, was sehr hohe W/R-Verhältnisse anzeigt. Die Seltenerdgehalte des Bärhaldegranits und von Fluoriten der Lagerstätte Krunkelbach sind sehr gering (Angaben in ppm):

| *La* | *Ce* | *Nd* | *Sm* | *Eu* | *Tb* | *Dy* | *Yb* | *Lu* | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3.8 | 7.6 | -- | 4.5 | 1.3 | 1.6 | -- | 9.4 | 1.2 | 5 Fluorite (1) |
| 9.0 | 18.0 | 13 | 2.2 | 0.1 | 0.5 | 2.4 | 2.0 | 0.3 | 2 Proben |

Bärhaldegranit (2)

(1) aus MÖLLER et al. (1982), (2) aus EMMERMANN et al. (1975)

Die Seltenen Erden in den Fliesswegen könnten aus den Gneisen oder aus den Th, REE-reichen Kalifeldspatmetablastiten stammen, welche in der Nähe der Grube aufgeschlossen sind.

### 3.1.9. Geochemische Beziehungen zwischen Rahmengesteinen, Bärhaldegranit und Erz

Auf Tab. 18 sind die Mittelwerte aller analysierten Gesteinsgruppen aufgeführt. Unter der Annahme, dass der Inhalt der Lagerstätte aus deren näherem und weiterem Umfeld stammt und durch hydrothermale Lösungen transportiert wurde, kann versucht werden, die Herkunft der in der Lagerstätte konzentrierten Elemente zu bestimmen. Auf Fig. 19 sind die Mittelwerte der Konzentrationen im Bärhaldegranit, in den Metasedimenten und in den Gneisen in einem Dreiecksdiagramm dargestellt. Es ist deutlich, dass nur die im Erz angereicherten Elemente U, W, Nb und Li typische Granitelemente sind; Ba, Fe, Sr, Cu, As, Co, Y, V, und Zn sind in den Gneisen und Metasedimenten, bevorzugt in den letzteren, stärker angereichert. Dasselbe trifft für die vermutlich erst während der Oxidationsphase transportierten Elemente La und Ce zu. Das ebenfalls erst während der Oxidationsphase transportierte P tritt in allen Gesteinen in etwa gleicher Konzentration auf. Die Gesteine des "Randgranits" kommen mit ihren hohen Ba-Gehalten für die Ba-Herkunft zumindest theoretisch in Frage.

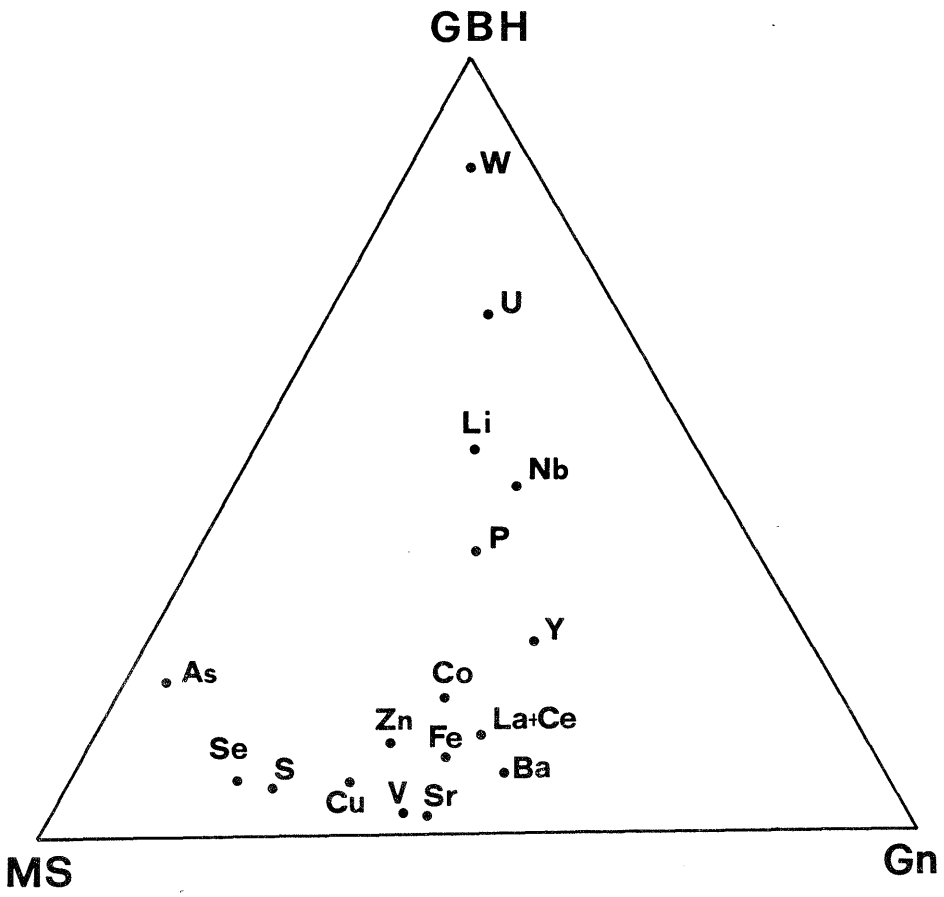



**Fig. 19:** Dreiecksdarstellung der relativen Konzentrationen in der Lager-stätte Krunkelbach angereicherter Elemente im Bärhalde-granit (GBH), in den Metasedimenten (MS) und in den Gneisen (Gn).
Se, S: Mittelwerte für Granite/Tone/Gneise nach KELTSCH (1983)
La+Ce: Werte des Bärhaldegranits nach EMMERMANN et al. (1975)
W: Mittelwerte für Sedimente/Gneise nach WENGER (1987)
Li: Mittelwerte für Sedimente/Gneise nach WEDEPOHL (1966)

Der Schwefelgehalt von Graniten ist im Vergleich zu Sedimenten gering. SIEWERS (1974) gibt mittlere Gehalte von 125 ppm in Magmatiten und 240 ppm in metamorphen Sedimenten Süddeutschlands an. Nach KELTSCH (1983) sind mittlere S-Gehalte in Graniten 200 ppm, in Gneisen 830 ppm und in Tonschiefern 2500 ppm. Obwohl die Isotopenanalysen keine sichere Aussage über die Herkunft des Sulfidschwefels zulassen (3.3.3.3.), scheint aufgrund der Konzentrationsunterschiede eine granitexterne Herkunft wahrscheinlicher.

Für das im Erz teilweise stark angereicherte Element Se ist eine granitexterne Herkunft ebenfalls wahrscheinlich. Nach KELTSCH (1983) enthalten granitische Gesteine im Mittel 0.04 ppm Se, Grauwacken 0.1 ppm und Tone 1.0 ppm. Dies ist in Uebereinstimmung mit einer Analyse eines Schiefers von Bernau

(ca. 3 km SW der Grube Krunkelbach) mit 0.4 ppm Se LEUTWEIN (1938, in WEDEPOHL 1969).

### 3.1.10. Wärmeproduktion von Bärhaldegranit und Rahmengesteinen

Als Wärmequelle für hydrothermale Konvektionssysteme kommt nicht nur Wärme in Betracht, welche mit aufsteigenden Fluids (Magma, Hydrothermen) transportiert wird, sondern auch die in situ durch den radioaktiven Zerfall entstehende Wärme. Dies trifft insbesondere für sogenannte HHPG (High Heat Production Granites) zu (FEHN et al. 1978, PLANT et al. 1985). Der Bärhaldegranit hat einen tiefen Th-Gehalt und kann deshalb nicht als HHPG eingestuft werden; seine Gehalte der Radioelemente U und K sind jedoch gegenüber den Rahmengesteinen erhöht. Nach den elementspezifischen Wärmeproduktionsraten (aus BALLARD 1973) und den Konzentrationen der Elemente ergeben sich folgende Wärmeproduktionsraten:

| | | *Sedimente* | *Gneise* | *Bärhaldegranit* | |
|---|---|---|---|---|---|
| K | % | 1.83 | 2.30 | 4.21 | |
| U | ppm | 3.0 | 3.8 | 14.0 | |
| | Th ppm | | 8.0 | 9.0 | 9.0 |
| Wärmeproduktion (J/t·a) | | 17.9 | 21.8 | 54.8 | |

Der Erzkörper mit mittleren Gehalten von 0.7% U produziert hingegen 21.39 kJ/t·a, der ganze Erzkörper $3.05 \cdot 10^6$ kJ/a. (Zum Vergleich: die jährliche Wärmeproduktion der Lagerstätte entspricht etwa dem Heizwert von 100 kg Steinkohle.) Der thermische Einfluss der Lagerstätte ist wegen ihres kleinen Volumens vernachlässigbar. Die gegenüber den Rahmengesteinen rund 2.8fach höhere Wärmeproduktion des Bärhaldegranits könnte jedoch für die Zirkulation von hydrothermalen Lösungen einen gewissen Einfluss gehabt haben. Die (unbekannte) Tiefenausdehnung des Granitkörpers spielt für die Beurteilung dieser Frage eine wesentliche Rolle.

### 3.1.11. Vergleich mit Umwandlungserscheinungen im Hochfirst-Eisenbach-Granit (Fischerhof bei Eisenbach)

Hydrothermale Gangmineralisationen treten in der Umgebung von Eisenbach (W Villingen, mittlerer Schwarzwald) im Hochfirst-Eisenbach-Granit in grosser Zahl auf. Es handelt sich vorwiegend um Gänge mit Eisen- und Manganoxiden und Baryt. Die Mn-Oxide sind reich an U (bis 1000 ppm) und W (bis über 1%, KIRCHHEIMER 1957). Die Gänge streichen meist NW-SE. 1978/1979 wurden beim Fischerhof Kernbohrungen durchgeführt, um das U-Potential abzuklären (FRITSCHE & PECHMANN 1985). Proben der Bohrungen KB11 (232 m tief) und KB14 (227 m tief) konnten durch freundliche Vermittlung von Prof. R. Emmermann (Giessen) entnommen und untersucht werden.

Der Hochfirst-Eisenbach-Granit gehört zu demselben Pluton wie der Bärhaldegranit und besitzt einen sehr ähnlichen Chemismus (LECHNER & HAHN-WEINHEIMER 1974). In den beiden untersuchten Bohrungen sind über 50% des Granits durch Albitisierung, Vertonung und starke kataklastische Deformation überprägt. Die Albitisierung ist am stärksten in der Bohrung KB14 von 183 m bis 200 m ausgebildet. Der Granit ist zu einem fast reinen Albitit (oder Episyenit) umgewandelt. In Quarzlösungsporen ist etwas sekundärer Quarz und Illit ausgeschieden. Der magmatische Quarz wurde vollständig weggelöst. Ein Teil des albitisierten Granits ist zudem von einer jüngeren Hämatitisierung überprägt worden. Etwa 40% des Kernmaterials zeigt Vertonungserscheinungen in unterschiedlicher Intensität. Hierbei wurde nur Plagioklas und Biotit umgewandelt, nicht der Kalifeldspat. Bei den neugebildeten Tonmineralien handelt es sich um eine sehr ähnliche Assoziation wie in Menzenschwand. Gut kristallisierter Illit ist vorherrschend, in zurücktretender Menge kommen Smektit, Chlorit und Kaolinit vor. Das Auftreten von Kaolinit ist mit der Hämatitisierung verknüpft, wobei er aus Illit gebildet wurde, wahrscheinlich infolge einer pH-Erniedrigung als Folge der Oxidation von Pyrit. Sehr häufig sind bis meherere Meter mächtige Zonen von spröddeformiertem, völlig zu feinkörnigen Brekzien desintegriertem Granit. Die Brekzienkomponenten bestehen teils aus albitisiertem, teils aus vertontem Granit. Die Matrix der Brekzien ist durchwegs stark silifiziert. Die Albitisierung ist gleichaltrig oder wenig älter als die Vertonung.

*Erzmineralien* treten in mm- bis cm-mächtigen Aederchen aus feinkristallinem Quarz, z.T. mit idiomorphem Fluorit, auf. Diese Aederchen sind häufig als Mikrobrekzien ausgebildet. Neben Aederchen mit Sulfiden treten auch solche mit Hämatit und mit feinstem, gelbbraunem Eisenoxidpigment auf. Diese meist mikrobrekziösen Aederchen sind sehr ähnlich wie die in der Grube Krunkelbach in der ältesten Hydrothermalphase (Phase I) auftretenden brekziösen Quarze.

Die Erzmineralien der Mineralisation vom Fischerhof wurden von FRITSCHE & PECHMANN (1986) bearbeitet. Diese Autoren beschreiben Pechblende, Uraninit, gediegen Arsen, Pyrit, Safflorit,

Hämatit, Fahlerz, Bornit, Chalkopyrit, Skutterudit und Covellin. Eigene Untersuchungen ergaben zudem das Vorkommen von Pyrrhotin als Einschlüsse im Pyrit, von Markasit, Bleiglanz, Zinkblende, Arsenkies, Löllingit, Tetrahedrit (Zn-Sb), Digenit und Coffinit. Es wurden jedoch keine Ni-Co-Arsenide beobachtet. Die Pyrite zeigen sehr ähnlich wie die Pyrite der Grube Krunkelbach Umwandlungsgefüge, welche auf eine Enstehung des Pyrits aus Pyrrhotin deuten. Sehr oft sind auch hydrothermale Oxidationserscheinungen (Hämatitisierung von Pyrit) zu beobachten. Die Erzmineralparagenesen vom Fischerhof und aus der Grube Krunkelbach sind somit sehr ähnlich. Auch im Vorkommen Fischerhof gibt es Anzeichen für sehr stark schwankende Redoxbedingungen (Löllingit und Pyrrhotin, andererseits Oxidation von Pyrit). Flüssigkeitseinschlüsse in Gesteinsquarzen und in Fluoriten sind niedrigsalin. Besonders in den Brekzien sind gasreiche Einschlüsse unterschiedlichen Füllungsgrades verbreitet, welche auf ein Kochen der Hydrothermen hindeuten.

*Geochemische Analysen* von frischen und vertonten Gesteinen sind auf Tab. 19 zusammengestellt. Die Zusammensetzung der frischen Granite ist sehr ähnlich wie bei den untersuchten Proben des Bärhaldegranits von Menzenschwand. Die Gehalte an Ti, Ba, Sr, Th, Zr sind etwas höher, der Na-Gehalt ist tiefer; dies deutet auf eine geringere Differentiation hin. Der U-Gehalt der drei frischesten Proben ist mit 15.3 ± 1.6 ppm praktisch gleich wie im Bärhaldegranit. Die frischesten Granite vom Fischerhof sind bereits schwach umgewandelt, was sich in einem höheren Oxidationsgrad des Eisens als im frischen Bärhaldegranit ausdrückt. Mit dieser geringfügigen Umwandlung dürfte auch der im Vergleich zu den umgewandelten Proben hohe Arsengehalt (29-93 ppm) zusammenhängen. Trotz des offenbar nicht erniedrigten U-Gehalts konnte in den frischesten Proben kein primärer gesteinsbildender Uraninit nachgewiesen werden. Dieser dürfte im Zusammenhang mit der Fe-Oxidation zerstört worden sein, ohne dass es zu einer Mobilisierung des U kam.

*Albitisierung* (11:196, 11:197) ist mit folgenden Elementwanderungen verbunden: -Si, -Fe, -Mn, -Mg, -K, -Ba, -Rb, -Pb, -U, -Y, -Zn, -Sc, +Na, +Cu. Hauptsächlich sind also die an den Kalifeldspat gebundenen grossen Ionen sowie Biotitelemente weggeführt worden. Ob die Uranabreicherung mit der Albitisierung oder mit einer späteren schwachen Ueberprägung zusammenhängt, ist unklar. Der relativ hohe Fe-Gehalt der Probe 11:196 ist auf sekundäre Hämatitisierung zurückzuführen. Nach α-Autoradiographien scheinen α-Strahler vorwiegend an Anatas gebunden zu sein.

*Albitisierung des Plagioklases* ohne Kalifeldspatumwandlung (11:155) ist mit der Abreicherung von Fe, Mn, Mg, Y und Zn verbunden. U ist in dieser Probe angereichert.

*Plagioklasvertonung* (11:211) ist mit dem Verlust von Fe, Mn, Na, und U gekoppelt. Ba und Cu sind angereichert.

*Kataklasite* (11:165, 14:202, 14:203) zeigen erhöhte Si-Gehalte infolge der Zementation mit hydrothermalem Quarz. Der Chemismus ist stark vom Umwandlungsgrad des deformierten Gesteins abhängig. Alle Kataklasite sind stark an U verarmt (Mittel 4.3 ± 1.5 ppm, entspricht rund 70% U-Verlust!). Weiter sind die Elemente Rb, Pb, Sr, Th (?), Y, Zr abgereichert. Ba und B sind angereichert.

Bei den Umwandlungen im Kernmaterial vom Fischerhof spielen die Albitisierungen eine grosse Rolle. Dieser Umwandlungstyp wurde in genetischer Verknüpfung mit der Lagerstätte Krunkelbach nicht festgestellt. Im Gegensatz zu den untersuchten Proben aus der Grube Krunkelbach sind im Fischerhof die Elemente U, Zn, Y, Sr und Rb häufiger ab- als angereichert. Eine Gemeinsamkeit mit den Umwandlungserscheinungen in der Grube Krunkelbach besteht in der Anreicherung von Ba und Cu in den umgewandelten Gesteinen. Dies deutet auf eine granitexterne Quelle dieser Elemente. Das teilweise gegenläufige Verhalten von Elementen an den Lokalitäten Fischerhof und Grube Krunkelbach kann so interpretiert werden, dass es sich beim Fischerhof um einen ähnlichen Typ der Umwandlung handelt, bei dem die in der Lagerstätte Krunkelbach angereicherten Elemente aus ihren Muttergesteinen freigesetzt wurden. Dies könnte für U, Fe, Si, Ba, Y und Zn zutreffen.

## 3.2. K-Ar-Altersbestimmungen an Illiten

### 3.2.1. Methodik

Kalium wurde an Flusssäure-Perchlorsäure-Aufschlüssen flammenphotometrisch bestimmt (Dreifachbestimmungen). Ar wurde massenspektrometrisch an der Abteilung für Isotopengeologie der Universität Bern nach der Methode der Isotopenverdünnung ($^{38}Ar$-spike) gemessen. Für Details der Methodik wird auf FLISCH (1982, 1986) verwiesen. Die Alter wurden mit den in STEIGER & JÄGER (1977) empfohlenen Zerfallskonstanten berechnet.

### 3.2.2. Problemstellung

K-Ar-Altersbestimmungen werden häufig benützt, um hydrothermale Mineralbildungen zu datieren. Illite und Adulare aus Mineralgängen Mitteleuropas ergeben oft mesozoische Alter (BONHOMME et al. 1983, 1987), teilweise im Widerspruch zu geologischen Evidenzien und U/Pb-Altern, welche oft ein spätvariszisches Primäralter ergeben (BAUBRON et al. 1980, BONHOMME et al. 1987, v. GEHLEN 1987). Aus dem Schwarzwald sind K-Ar-Altersbestimmungen an Illiten der Gruben Clara und Käfersteige bekannt. BONHOMME et al. (1983) bestimmten an Illiten der Grube Clara Alter zwischen 185 und 196 Ma (Mittel 190 Ma, 6 Proben). LIPPOLT et al. (1986) und MERTZ (1987) erhielten an Seriziten der Grube Clara konkordante oberjurassische K-Ar-, $^{40}Ar/^{39}Ar$- und Rb/Sr - Alter. Für eine weitere Probenserie mit grösserer mineralogischer Variationsbreite erhielten BONHOMME et al. (1987) Alter zwischen 142 und 262 Ma (die meisten 142 bis 200, Mittel 183 ± 31 Ma). Neben diesen mesozoischen Illitaltern sind eine Reihe von permokarbonischen Altern bekannt: Illit aus einer hydrothermalen Quarzader an der oberen Wutach ergab ein oberkarbonisches Alter von 291 ± 3 Ma (B. HOFMANN 1985). Illitalter aus den Nagra-Bohrungen der Nordschweiz sind grösstenteils permisch (Böttstein: 157 - 289 Ma, Mittel 236, Median 246, n = 9, HUNZIKER et al. 1987). BROCKAMP & ZUTHER (1985) datierten Fluoritgänge bei Nabburg (Adular, 254 ± 6 Ma) und Wolframitgänge bei Neualbenreuth (Serizit, 262 ± 6 Ma), beide in der Oberpfalz. MERTZ (1987) erhielt permische Adularalter ($^{40}Ar/^{39}Ar_{tot}$) an Proben der Grube Clara (268 ± 2 Ma) und von Wölsendorf (257 ± 4 Ma).

Offensichtlich gibt es in Mitteleuropa in ausseralpinen Gangmineralisationen 2 Typen von K-Ar-Altern, einerseits karbonisch-permische und andererseits mesozoische (Trias-Jura). An der gut datierten, mehrphasigen Lagerstätte Krunkelbach bot sich die Möglichkeit, zu testen, ob K-Ar-Illitalter mit anderen Methoden übereinstimmende Resultate liefern. Aufgrund petrographischer (2.3.3.) und geochemischer (3.1.5.) Evidenzien scheint es gesichert, dass die Nebengesteinsumwandlung und die Tonmineralneubildung cogenetisch sind; die Tonmineralien wurden also vor rund 300 Ma gebildet (Pechblendealter, WENDT et al. 1979, EIKENBERG 1988).

### 3.2.3. Ergebnisse und Diskussion

Aus den Mineralgängen und deren Nebengestein in der Grube Krunkelbach wurden 8 Illitproben separiert. Es handelt sich teils um illitisierte Plagioklase aus dem Nebengestein der Gänge, teils um tonige Kataklasite (Krunkelbach-störung) und um eine Tonmineral-Drusenfüllung aus dem Gang 2. Die Ergeb-nisse der K-Ar-Messungen sind auf Tab. 20 zusammengestellt. Die drei Typen von Tonproben zeigen deutliche altersmässige Unterschiede. Die vertonten Plagioklase ergaben Alter zwischen 180 und 208 Ma, Illite aus der Krunkelbachstörung 133 und 166 Ma und Illit/Cookeit aus einer Druse 119 resp. 121 Ma. Diese Alter sind durchaus vergleichbar mit denjenigen der Grube Clara, lassen sich jedoch nicht mit den U/Pb-, U/Kr-, U/Xe Primäraltern von rund 300 Ma (EIKENBERG 1988) vereinbaren. Im U/Pb-System ist keinerlei Hinweis für ein mesozoisches Ereignis erkennbar. Somit ist anzunehmen, dass die K-Ar-Alter entweder verjüngt sind und kein geologisches Ereignis datieren, oder dass ein jurassisches Ereignis stattgefunden hat, im U/Pb-System jedoch nicht erkennbar ist. Die erstere Interpretation scheint wahrscheinlicher. Die K-Ar-Alter korrelieren positiv mit dem $\partial$D-Wert der Proben (Fig. 20, r = 0.94). Die beiden jüngsten Proben M1 und M41/3 aus der Krunkelbachstörung zeigen die negativsten $\partial$D-Werte. Die positivsten $\partial$D-Werte zeigen die ältesten Illite (-40‰). Diese Werte lassen sich nicht mit einem varistischen Fluid mit einem $\partial$D von vermutlich um -60‰ bis -100‰ vereinbaren und müssen somit bei der tertiären Überprägung eingestellt worden sein. Nach der tertiären hydrothermalen Überprägung erfolgte offensichtlich eine weitere Verjüngung, verbunden mit einer Erniedrigung der $\partial$D-Werte. Dafür kommen am ehesten die Wässer des heutigen (<2 Ma) Fliesssystems in Frage ($\partial$D um -65‰ ).

Zwischen Alter, Illitkristallinität, 002/001, $H_2O$- und K-Gehalt, sind innerhalb der 5 Proben aus umgewandeltem Plagioklas keine Unterschiede festzu-stellen. Die beiden Proben aus der Krunkelbachstörung zeigen bei erniedrigtem Alter erhöhte Wassergehalte. Auffallend ist, dass die Probe M5b mit dem tiefsten Alter bei weitem am besten kristallisiert ist. Ar-Verluste kommen als Verjüngungsursache nicht in Frage, da sie zuerst in schlecht kristallisierten Illiten zu erwarten wären. Die Probe M25/3 mit einem Alter von 199 ± 2 Ma stammt aus nur 1 m Entfernung von Probe M5b, welche mit 120 ± 2 Ma ein um 80 Ma jüngeres Alter ergab! Im Harper - Diagramm ($^{40}K$ - $^{40}Ar_{rad}$, Fig. 21) ist keine saubere lineare Anordnung der Messpunkte erkennbar. Dies ist mit einer mehrphasigen Überprägung durch tertiäre Hydrothermen und rezente meteorische Wässer vereinbar. Aus einem $^{40}K/^{40}Ar$- $^{40}Ar/^{36}Ar$ - Plot (Fig. 22) lässt sich keine gutdefinierte Isochrone ableiten. Die Steigung der Gerade entspricht einem "Alter" von 183 Ma. Aufgrund dieser Ergebnisse lassen sich die mesozoischen Illitalter am ehesten durch zweifache Überprägung der variszisch gebildeten Mineralien erklären. Es liegt nahe, die hydrothermale Verjüngung der Illite mit dem im U/Pb-System dokumentierten tertiären Ereignis zu korrelieren. Die höchsten Illitalter (180 - 207 Ma) stammen aus dem

Nebengestein der Gänge 1, 2 und 12, ohne dass sich dabei Unterschiede zeigen. Deutlich jüngere Alter (133, 166 Ma) zeigt die intensiv tektonisierte Krunkelbachstörung, das tiefste Alter stammt aus einem Gang selbst (120 Ma). Die Verjüngung ist also an Zonen erhöhter Permeabilität gebunden.

Alle untersuchten Proben weisen einen hohen Anteil von radiogenem Argon auf (Mittel 98.67%, 96.86 - 99.80%). 9 hydrothermale Illite aus der Bohrung Böttstein (Beil. 7.42 in PETERS et al. 1987) zeigen geringere Anteile von radiogenem Argon (Mittel 95.26%, 82.05 - 98.92%), ebenso 63 von BONHOMME et al. (1987) untersuchte Illite vorwiegend mesozoischen Alters aus verschiedenen Lagerstätten Europas (Mittel 95.0%, 84.1 - 99.1%).

Die in Menzenschwand angetroffenen Altersverhältnisse (U/Pb >> K-Ar Illit) sind durchaus nicht aussergewöhnlich. Nach BONHOMME et al. (1987) werden in den meisten U-Vorkommen des Massif Central ähnliche Verhältnisse angetroffen: U/Pb um 280 Ma, K-Ar Illit 210 bis 245 Ma. In keinem der beschriebenen Fälle ist die Altersdifferenz jedoch so gross wie in Menzenschwand (>100 Ma). In "unconformity-related" U-Lagerstätten des Athabasca-basins sind Illite in der Erzzone of verjüngt, ein Effekt, der wie in Menzenschwand mit einem Austausch von O- und H-Isotopen verbunden ist. WILSON et al. (1987) erklären dies mit der erhöhten Permeabilität der Erzzone und Reaktion mit meteorischen Wässern, welche den heutigen entsprechen. HALTER et al. (1987) machen durch hohe Strahlendosen induzierte Reaktion mit meteorischen Wässern für die Verjüngung verantwortlich. Nach BRAY et al. (1988) sind die erniedrigten $\partial$D-Werte in der Erzzone jedoch ein primärer Effekt. Nach HALTER et al. (1987) erfolgte die Verjüngung bei Urangehalten über 0.1%. Die Menzenschwander Proben stammen mit Ausnahme von M5b alle aus Gesteinen mit tieferen U-Gehalten, so dass für die Verjüngung am ehesten die erhöhte Permeabilität eine Rolle spielte.

Die wichtigsten Schlüsse, die sich aus den Datierungsversuchen an Illit ziehen lassen sind:

- Es hat im gesamten Lagerstättenbereich eine Verjüngung der K-Ar-Alter stattgefunden, speziell in Zonen erhöhter Permeabilität. Die jüngsten Alter zeigen Illite aus der Krunkelbachstörung, sie zeigen auch Anzeichen für D-Austausch mit meteorischem Wasser.

- Die Verjüngung ist vermutlich mit einem im U/Pb-System dokumentierten Ereignis im Tertiär zu korrelieren. Eine weitere Verjüngung und H-Isotopen-Austausch findet mit meteorischem Wasser (vermutlich im Zusammenhang mit der Lagerstättenoxidation) statt.

Es besteht eine Diskrepanz zwischen den verschiedenen Interpretationen mesozoischer Illit-(Serizit)-Alter im mittleren Schwarzwald (Gruben Clara und Käfersteige), wo sie als geologisch relevant interpretiert werden (MERTZ 1987), und dem Südschwarzwald (Grube Krunkelbach), wo sehr ähnliche Alter of-

fenbar keine geologische Bedeutung haben. Obwohl MERTZ (1987) keine isotopische Evidenz für tertiäre Mineralbildungen gefunden hat, ist es doch evident, dass es solche gibt (Mineralisationen von Badenweiler auf einer Rheintalgrabenstörung, WIMMENAUER 1980). Gegen eine intensive hydrothermale Tätigkeit im Jura (mit Temperaturen über 150°C in <1km Tiefe) spricht auch das völlige Fehlen von exhalativ-sedimentären Mineralisationen und von synsedimentären Störungen im Jura.

**Fig. 20: Beziehung zwischen ∂D und K-Ar-Alter der Illite**

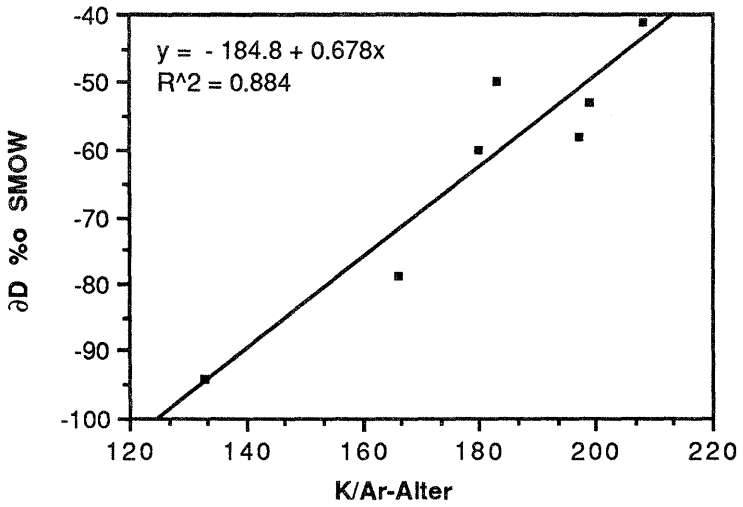


**Fig. 21: Harper-Diagramm der Illite**

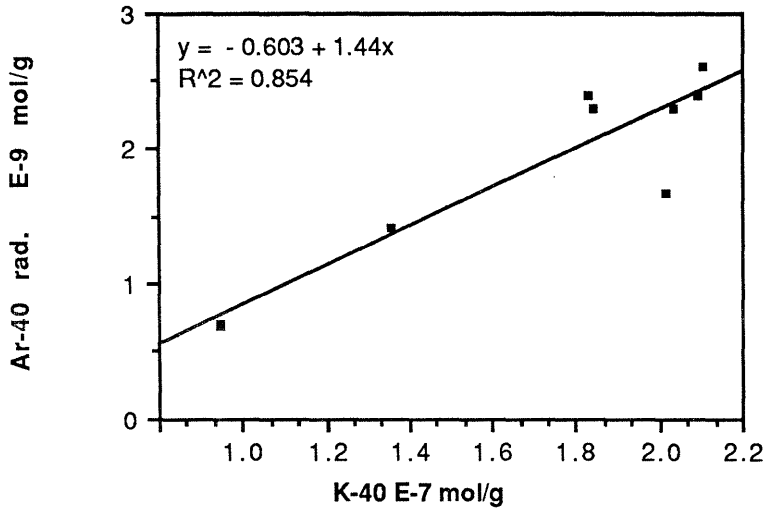
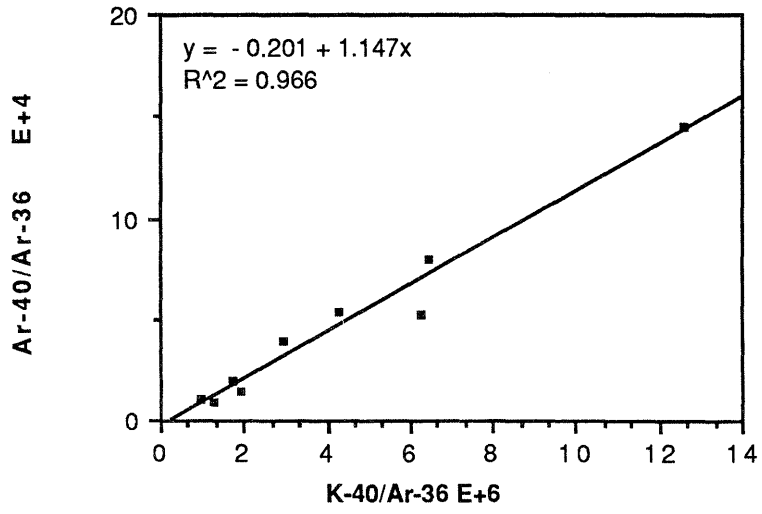



**Fig. 22: Isochronendarstellung der Illite**



## 3.3. Stabile Isotope in Mineralphasen

### 3.3.1. Problemstellung

Stabile Isotope in Mineralphasen wurden gemessen, um Hinweise über die Genese der Lagerstätte zu bekommen, um hydrothermale Mineralien von Oxidationsbildungen zu unterscheiden und um zu testen, ob die Mineralien der Oxidationsphase mit dem heutigen Grundwasser im Gleichgewicht sind. Die Messungen erfolgten durch A. E. Fallick und Mitarbeiter am SURRC in Glasgow. Die Messresultate sind auf Tab. 21 zusammengefasst. Die Angaben erfolgen in ‰ relativ zu V-SMOW ($\partial^{18}O$, $\partial D$), PDB ($\partial^{13}C$), CDT ($\partial^{34}S$). Die für die Interpretation verwendeten Fraktionierungsfaktoren Mineral/Wasser wurden folgenden Arbeiten entnommen(O: Sauerstoffisotopenfraktionierung, D: Deuteriumfraktionierung):

| | |
|---|---|
| *Quarz-Wasser (O):* | MATSUHISA et al. (1979) |
| *Chert-Wasser (D):* | KNAUTH & EPSTEIN (1979)<br>FALLICK et al. (1985) |
| *Magnetit-Wasser (O):* | BECKER & CLAYTON (1977)<br>FRIEDMAN & O'NEIL (1977)<br>BLATTNER et al. (1983) |
| *Illit-Wasser:* | SAVIN (1980) (O)<br>O'NEIL & KHARAKA (1976)<br>YEH (1980) (D)<br>MARUMO et al. (1980) |
| *Smektit-Wasser:* | SAVIN (1980) (O)<br>SAVIN (1980), YEH (1980) (D) |
| *Kaolinit-Wasser:* | KULLA & ANDERSON (1978) (O)<br>SAVIN (1980), TAYLOR (1974)<br>LAMBERT & EPSTEIN (1980) (D) |
| *Baryt-Wasser (O):* | FRIEDMAN & O'NEIL (1977) |
| *Calcit-Wasser (O):* | FRIEDMAN & O'NEIL (1977) |
| *Goethit (O,D):* | YAPP (1987) |

Neben der Quarz-Wasser-Kalibrierung von MATSUHISA et al. (1979) existieren verschiedene andere Kalibrierungen und theoretische Berechnungen (z.B. BOTTINGA & JAVOY 1973), die eine etwas grössere Fraktionierung ergeben (bei 300°C etwa 1‰ grösser). Die Fraktionierung von MATSUHISA et al. (1979) wurde verwendet, da sie im Tieftemperaturbereich (<200°C) am besten mit der experimentellen Kalibrierung für $SiO_{2(amorph)}$ - Wasser übereinstimmt (KITA et al. 1985). Es wird vereinfachend angenommen, dass die für reines Wasser bestimmten Fraktionierungsfaktoren auch auf die z.T. hochsalinen Hydrothermen anwendbar sind. Dies dürfte insbeson-

dere bei den Ca-reichen, hochsalinen tertiären Hydrothermen eine weitere Unsicherheit der bestimmten Isotopenwerte der fluiden Phase bedingen (TAYLOR 1967).

### 3.3.2. Magmatischer Quarz

Die magmatischen Quarze des Bärhaldegranits zeigen mit einem $\partial^{18}O$ von +9.53 bis +9.69‰ typisch magmatische Werte (TAYLOR 1974). Diese Werte liegen zwischen den von HOEFS & EMMERMANN (1983, $\partial^{18}O$ +10.2, +10.4‰) und von SIMON & HOEFS (1987, zwischen +8 und +9‰) gemessenen Proben. Die Probe M12/9 aus unmittelbarer Nähe des Ganges 12 ist nur wenig schwerer als M34/1 aus einem frischen Granit. Die Sauerstoffisotopenzusammensetzung des magmatischen Quarzes wurde demnach bei der hydrothermalen Umwandlung nur wenig überprägt. Dies ist in Übereinstimmung mit Ergebnissen von HOEFS & EMMERMANN (1983) und deutet auf Umwandlungstemperaturen unter 450°C (TAYLOR 1978).

### 3.3.3. Hydrothermale Mineralbildungen

#### 3.3.3.1 Sauerstoffisotope

Für die $\partial^{18}O$-Werte der hydrothermalen Mineralien wurden die $\partial^{18}O$-Werte der korrespondierenden fluiden Phase in Abhängigkeit der Temperatur in Fig. 23 dargestellt.

*Variszisches Fluid:* Über das $\partial^{18}O$ des variszischen Fluids geben am ehesten die Gangquarze und eine assoziierte Hämatitprobe Auskunft. Es wurden 10 Gangquarze untersucht, die sich eindeutig in die "Stratigraphie" einordnen lassen. Es handelt sich um feinkörnigen Quarz der Phase I und um mikro- bis grobkristalline Quarze der Phase II. Die Proben der Phase II wurden zwei Handstücken von gebänderten Quarzabfolgen entnommen. Makroskopisch unterscheidbare Quarzbänder wurden herausgesägt und getrennt untersucht. Die Quarze (II) zeigen eine bimodale Verteilung der $\partial^{18}O$-Werte. Die eine Gruppe zeigt in einem engen Bereich hohe (+20.0 ± 0.6‰), die andere tiefere und stärker streuende Werte (15.3 ± 1.2‰). Die erste Gruppe enthält sowohl fein- als auch grobkristalline Quarze, die zweite Gruppe nur mittel- bis grobkristalline. Hämatit und assoziierter schwerer Quarz fixieren das Fluid bei 195 - 215°C und $\partial^{18}O$ +8.3 bis + 9.5 (Annahme gleicher Fraktionierung von Hämatit und Magnetit, TAYLOR 1967, BECKER & CLAYTON 1976). Nimmt man dieses $\partial^{18}O$ für das Fluid als konstant an, müssten die leichteren Quarze bei Temperaturen bis ca. 350°C gebildet worden sein. Dies ist im Einklang mit den Untersuchungen an fluiden Einschlüssen (Kap. 4), welche Homogenisationstemperaturen bis 370°C aufweisen. Da die Hydrothermen bis in Tiefen von mindestens 680 m unter der Palaeooberfläche gekocht haben (Kap. 4), mussten die Temperaturen beim Kochen zwischen 285°C (hydrostatischer Druck) und 360°C (lithostatischer Druck) gelegen haben. Die Bimodalität der $\partial^{18}O$-Werte der Quarze kann somit

am ehesten durch episodische Wärmepulse, verursacht durch rasch aufsteigende Hydrothermen (mit einem $\partial^{18}O$ von etwa +7 bis +10) und kühleren Zwischenphasen erklärt werden. Sicher hat die Temperatur des Systems nicht kontinuierlich abgenommen. Mit Hilfe der Sauerstoffisotopenverhältnisse konnte die makroskopische Korrelation von Quarz- und Chalcedonbändern in verschiedenen Proben erhärtet werden (vgl. 2.4.1.).

Die Calcite M39/1 I,II sind in einem Fluid mit tieferer Temperatur oder höherem $\partial^{18}O$ gebildet worden als die Quarze. Die $\partial^{13}C$-Werte (-3.9, -6.3‰) liegen im Bereich normaler hydrothermaler Calcite (OHMOTO & RYE 1979). Die Zuordnung dieser Proben zum variszischen Ereignis ist nicht völlig gesichert.

Die Bildung der variszischen Mineralien lässt sich bei Temperaturen von 170 bis 300°C mit einem Fluid mit $\partial^{18}O$ +7 bis +10‰ erklären. Dieser Wert ist höher als der von SIMON & HOEFS (1987) aus Gesamtgesteins- und Mineraldaten ermittelte Wert (etwa +2, Fig. 7 in SIMON & HOEFS 1987).

*Postvariszisches Fluid:* Aussagen über das $\partial^{18}O$ des postvariszischen Fluids lassen sich mit dem Quarz M52 und den je 2 postvariszischen Baryten resp. Calciten machen. Der Quarz korrespondiert bei 150 bis 200°C (fluide Einschlüsse, Kap. 4) mit einem Fluid mit $\partial^{18}O$ +1.5 bis +5.3. Die $\partial^{18}O$-Werte der Baryte der Phase III entsprechen, falls ein Gleichgewicht zwischen Sulfat-O und Wasser erreicht wurde, einem Wasser mit $\partial^{18}O$ 0 bis +5‰ (150 - 200°C). Die beiden Calcite ergeben ein praktisch identisches Fluid wie die Baryte. Für das postvariszische Fluid kann somit ein $\partial^{18}O$ von 0 bis +5‰ angenommen werden. Mit assoziiertem Calcit und Quarz der Probe M52 lässt sich eine Gleichgewichtstemperatur von 111°C bestimmen. Wird die Quarz-Wasser-Fraktionierung von BOTTINGA & JAVOY (1973) verwendet, ergibt sich eine unrealistische Temperatur von 288°C.

Die aufgrund geologischer Evidenz während der variszischen Phasen I-II entstandenen Illite könnten sowohl mit dem variszischen als mit dem postvariszischen Fluid im Gleichgewicht sein. Da die K-Ar-Alter verjüngt sind und die $\partial D$-Werte auf eine starke postvariszische Überprägung hindeuten, ist es möglich, dass bei diesem Ereignis auch die $\partial^{18}O$-Werte beeinflusst wurden. Bei 150 bis 200°C deckt sich der Bereich der mit den Illiten im Gleichgewicht stehenden Wässer ($\partial^{18}O$ -2 bis +6) recht gut mit den Werten des postvariszischen Fluids. Die meisten $\partial^{18}O$-Werte der Illite liessen sich aber auch mit dem variszischen Fluid erklären (Bildung zusammen mit den isotopisch leichten Quarzen). Die $\partial^{18}O$-Werte der Illite können nicht durch Interaktion mit rezentem Wasser erklärt werden. Die relativ grossen Variationen könnten durch Verunreinigungen (Fe-Oxide) und durch die chemische Heterogenität der Illite bedingt sein.

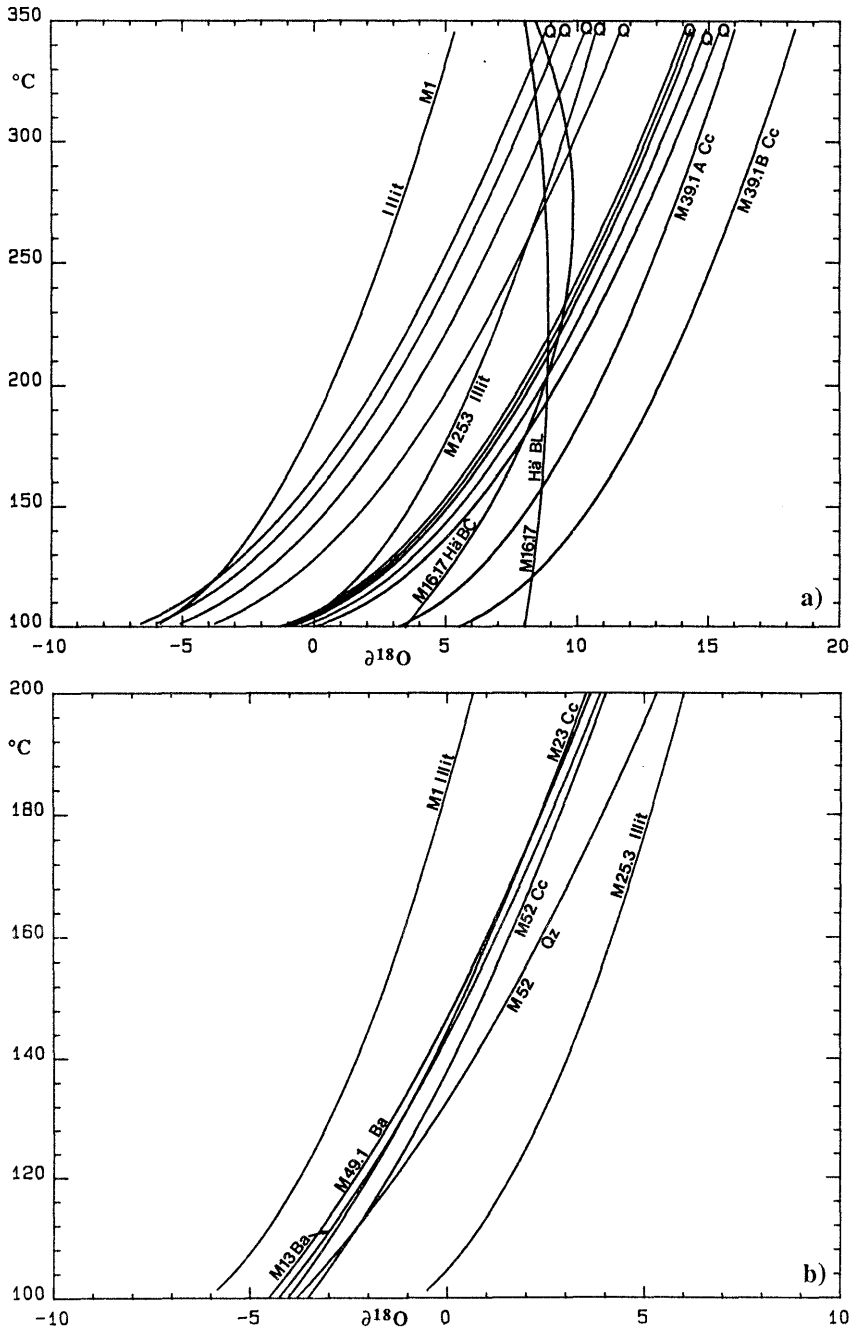



**Fig. 23:**
a) Berechnete $\partial^{18}O$-Werte der variszischen Hydrothermen
b) Berechnete $\partial^{18}O$-Werte der postvariszischen Hydrothermen
BL: Magnetit-$H_2O$-Fraktionierung nach BLATTNER et al. (1983)
BC:: Magnetit-$H_2O$-Fraktionierung nach BECKER & CLAYTON (1977)

### 3.3.3.2. Deuterium

*Variszisches Fluid:* ∂D wurde im gebundenen Wasser zweier Chalcedone und in einem Quarz (Flüssigkeitseinschlüsse) gemessen. Der Wert der fluiden Einschlüsse kann direkt als repräsentativ für die eingeschlossene fluide Phase angenommen werden. Die ∂D-Werte der Chalcedone entsprechen bei Temperaturen >100°C ebenfalls annähernd dem ∂D der fluiden Phase (FALLICK et al. 1985). Die ∂D-Werte der Flüssigkeitseinschlüsse und des gebundenen Wassers im Chalcedon (-74 bis -102‰) könnten dem ∂D-Wert der variszischen Hydrothermen entsprechen. HOEFS & EMMERMANN (1983) geben einen Wert von -60‰ an. Im K-Ar permische Illite der Bohrung Böttstein haben ein mittleres ∂D von -77 ± 5‰ Beilage 7.41 in PETERS et al. 1987). Unter Annahme einer geringen Fraktionierung bei 200°C (YEH 1980, LAMBERT & EPSTEIN 1980) ergeben auch diese Illite ein ähnliches Wasser.

*Postvariszisches Fluid:* Einschluss-Wasser in Fluorit mit ausschliesslich hochsalinen Flüssigkeitseinschlüssen der Phase III (M49/1) ergab ein reproduzierbares ∂D von -52‰. Der Baryt M49/2 hat einen sehr ähnlichen Wert von -49‰. Somit erscheint das Fluid relativ gut charakterisiert. Ein Calcit III (M52) mit unbekanntem Einschlusstyp ergab einen Wert von -76‰, eventuell bedingt durch sekundäre Einschlüsse von Wasser der Oxidationsphase?

Die Illite ergaben ein ∂D von -41 bis -94‰. Auffallend ist dabei, dass die ∂D-Werte positiv mit dem Alter korrelieren (Fig. 20, r = 0.94). Die im K-Ar älteren Illite mit einem ∂D von -41/-53‰ sind auch bereits stark verjüngt. Die ∂D-Werte können mit einem variszischen Fluid mit ∂D ≤-60‰ nicht erklärt werden (D ist im Mineral relativ zu Fluid abgereichert). Es ist deshalb anzunehmen, dass die ∂D-Werte der Illite durch das postvariszische Fluid überprägt wurden und dass während der Oxidationsphase weiterer K-Ar- und H-D-Austausch stattfand.

Die Temperaturabhängigkeit der Deuteriumfraktionierung von Illit ist schlecht bekannt. O'Neil & KHARAKA (1976) geben eine Fraktionierung Illit-Wasser von rund -40‰ bei 200°C an, nach YEH (1980) und LAMBERT & EPSTEIN (1980) bestehen jedoch Anzeichen, dass bei rund 200°C kaum eine Fraktionierung zwischen den Tonmineralien Kaolinit, Smektit, Illit und Wasser stattfindet. Aufgrund natürlicher Vorkommen in einem hydrothermalen System schliessen MARUMO et al. (1980), dass die Serizit-Wasser-Fraktionierung zwischen 130 und 250°C praktisch temperaturunabhängig ist und rund -26‰ beträgt.

Die ∂D-Werte der ältesten Illite (-53, -41‰) entsprechen bei 200°C einem Fluid mit ∂D -13 bis -1‰ (O'NEIL & KHARAKA 1976), -15/-27‰ (MARUMO et al. 1980) oder etwa -50‰ (keine Fraktionierung). Der letztere Wert würde gut den an Fluorit und Baryt gemessenen ∂D-Werten von -49 bis -52‰ entsprechen. Illite der Bohrung Böttstein (PETERS et al. 1987, Beilage 7.41) sind im Vergleich zu den Menzenschwander Illiten im ∂D-Wert viel weniger variabel:

-77 ± 5‰ (n=15). Da diese Illite höhere K/Ar-Alter haben, dürften ihre ∂D-Werte eher durch die permischen Hydrothermen eingestellt worden sein.

### 3.3.3.3. Schwefelisotope

Mit Pechblende assoziierte Baryte der Phase II (variszisch) ergaben $\partial^{34}S$-Werte von +8.0 und +7.2‰. Zwei Baryte der Phase III (tertiär) ergaben ein $\partial^{34}S$ von +15.4 und +15.8, drei Pyrite (variszisch) +2.6, +0.3 und -0.8‰. Die variszischen Baryte liegen im tiefsten Bereich der an Schwarzwälder Baryten gemessenen Werte (v. GEHLEN 1987). Die Werte der postvariszischen Baryte sind hingegen typisch für andere postvariszische Baryte aus dem Schwarzwald: Die meisten hydrothermalen Baryte liegen zwischen +10 und +15, Pyrite um 0-5‰ (Clara, Kirchzarten, Kaibengrund, nach v. GEHLEN 1987). Ebenfalls ähnlich liegen die Werte von Südschwarzwälder Graniten (+2.9) und Gneisen (+4.3, nach SIEWERS 1974, in HUCK 1984). Typische Werte für Grauwacken liegen jedoch auch ähnlich (Häufigkeitsmaximum bei +2‰, NIELSEN 1979), so dass eine Herkunft des Schwefels sowohl aus dem Granit als aus der Badenweiler-Lenzkirch-Zone oder aus den Gneisen in Frage kommt.

Die Differenz im $\partial^{34}S$ von 5 bis 8‰ zwischen koexistierenden Pyriten und Baryten ist viel zu gering, um einer Gleichgewichtsfraktionierung zu entsprechen (ergäbe eine Temperatur von >500°C, OHMOTO & RYE 1979). Das Sulfat der variszischen Baryte müsste, falls es durch Pyritoxidation entstanden wäre, ähnliche Werte zeigen wie die Pyrite. Die gemessenen Werte liegen jedoch deutlich höher. Dies kann durch Disproportionierung von intermediären Schwefelspezien mit pyritähnlichem $\partial^{34}S$ oder durch Herkunft aus einer anderen Quelle als der des Pyritschwefels erklärt werden (aus oxidierenden, oberflächennahen Lösungen?).

Die gemessenen Schwefelisotopenwerte lassen sich nicht in das Schwefelisotopen-Zeit-Schema von R. HOFMANN (1980) einordnen, welcher ein $\partial^{34}S$ von +6 bis +17 für variszische Sulfide fordert.

### 3.3.3.4. $\partial^{13}C$ in Calciten

Die $\partial^{13}C$-Werte der tertiären Calcite sind deutlich leichter als diejenigen der variszischen. Alle gemessenen Werte liegen jedoch im Bereich typischer hydrothermaler Calcite von 0 bis -10‰ PDB (OHMOTO & RYE 1979). Diese Werte lassen keine eindeutige Aussage über die Herkunft des Kohlenstoffs zu.

### 3.3.4. Das Fluid der Oxydationsphase

Zwei unsicher der Oxidationsphase zugeordnete Proben von teilweise verfestigtem Quarzsilt mit Sedimentstrukturen (M6, M50) ergaben $\partial^{18}O$-Werte zwischen +14.8 und +17.4‰, wobei die stärker zementierte Probe die tieferen, stark streuenden Werte lieferte (+14.8 bis +16.8‰). Diese Werte zeigen eindeutig, dass diese Quarze keine Tieftemperaturkristallisationen sind. Im heutigen Fliesssystem gebildeter Quarz müsste ein $\partial^{18}O$ von etwa +28‰ haben. Es handelt sich offensichtlich um detritisches Material älterer hydrothermaler Quarzphasen und eventuell um magmatischen Quarz ($\partial^{18}O$ um +9.5‰). Die stärker zementierte Probe ist etwas leichter. Dies deutet darauf hin, dass der Quarzzement noch leichter ist als die Messwerte. Falls dies bestätigt werden könnte, müsste es sich um eine höher temperierte Bildung handeln, die der Phase III zuzuordnen wäre.

Sicher der Oxidationsphase zuzuordnen sind eine Goethit- und drei Kaolinit-Beidellit-Proben. Der Goethit M30/1 ist ebenfalls nicht mit dem heutigen Wasser im Gleichgewicht (weder $\partial^{18}O$ noch $\partial D$). Da die D-Fraktionierung Wasser-Goethit im Stabilitätsbereich des Goethits praktisch nicht temperaturabhängig rund -100‰ beträgt (YAPP 1987), fixiert der Goethit das $\partial D$ des Fluids der Oxidationsphase auf -23 ± 10‰ (Fehler = maximale Variation in den Experimenten in YAPP 1987). Dieser D-Wert ist eindeutig höher als im heutigen Wasser (-65 bis -75‰). Das $\partial^{18}O$ des Wassers, in dem der Goethit gebildet wurde, liegt bei 20°C bei +0.5 ± 2‰, ebenfalls deutlich höher als im rezenten Wasser (-9.5 bis -10.5‰). Das berechnete Goethit-Wasser liegt nicht auf der meteoric water line (Fig. 24). Dies könnte durch die Unsicherheiten in der Kalibrierung oder durch unentdeckte Quarzeinschlüsse bedingt sein. Zwei Beidellit-Kaolinit-Mischproben und ein reiner Kaolinit zeigen trotz einiger Unsicherheit in der D-Fraktionierung zwischen den Tonmineralien und Wasser (angegeben ist die maximale Variation bei 20°C, die sich aus der Anwendung der verschiedenen Fraktionierungsfaktoren nach SAVIN 1980 und YEH 1980 ergibt), dass sie nicht im rezenten Wasser gebildet wurden. Sie korrespondieren mit einem Wasser mit einem $\partial^{18}O$ von -7.5 bis -5‰ und $\partial D$ -13 bis -47‰. Die aus den drei Tonproben berechneten Wässer der Oxidationsphase liegen bei 20°C nahe der meteoric water line. Aus den beiden Tonmineralproben M16/11 (86% Smektit, 14% Kaolinit) und M16/13 (75% Kaolinit, 25% Smektit) lässt sich aufgrund des $\partial^{18}O$-Unterschieds von 2.9‰ (und unter Annahme gleichzeitiger Bildung) eine Temperatur von 53°C berechnen. Dieser Wert ist allerdings stark von der mineralogischen Zusammensetzung abhängig, welche relativ ungenau (XRD) bestimmt ist. Jedenfalls handelt es sich um eine Tieftemperaturbildung.

Die $\partial^{34}S$- und $\partial^{18}O$-Werte von zwei Barytproben der Oxydationsphase können ebenfalls nicht mit dem heutigen Wasser erklärt werden, da sie nicht im Variationsbereich der an gelöstem Sulfat gemessenen Werte liegen (Fig.42). Sulfat im Wasser, das im Erzgang 2 fliesst (MENE26), zeigt sogar den grössten Unterschied zum Sulfat des sekundären Baryts im Erz. $\partial^{34}S$ ist im Baryt der Oxydationsphase

deutlich niedriger als im tertiären und etwas niedriger als im variszischen Baryt. Die Werte des sekundären Baryts lassen sich durch eine Mischung von schwerem Sulfat (aus älterem Baryt oder atmosphärisch) mit leichtem Sulfat aus der Pyritoxydation erklären. Eine weitere Möglichkeit zur Erklärung dieser Sulfatwerte wäre, dass bei der Pyritoxidation Schwefelspezien mit intermediärem Oxidationsgrad (z.B. Thiosulfat) entstehen, aus welchen durch Disproportionierung (eventuell bakteriell unterstützt, BAK & CYPIONKA 1987) leichteres Sulfid und schwereres Sulfat entstehen könnten.

Aehnliche leichte $\partial^{34}S$-Werte wie die Oxidationsbaryte von Menzenschwand zeigen junge Sulfate anderer Fundorte im Schwarzwald (v. GEHLEN 1987).

### 3.3.5. Zusammenfassende Interpretation

Die Interpretation der stabilen Isotope wird dadurch erschwert, dass sich die Auswirkungen von drei Phasen der Fluidzirkulation überlagern (vgl. Kap. 4):

- variszisch, 120 - 350°C, niedrigsalin
- tertiär, 150 - 200°C, hochsalin
- jungtertiär bis rezent, 5 - 15°C, schwach mineralisiert und oxidierend

*Variszisches Ereignis:* Das postulierte variszische Fluid mit $\partial^{18}O$ +7 bis +10 und $\partial D$ -74 bis -103 ist etwas verschieden vom Fluid, das HOEFS & EMMERMANN (1983) und SIMON & HOEFS (1987) für die postmagmatische hydrothermale Überprägung annahmen ($\partial^{18}O$ +2‰, $\partial D$ -60‰). Für Menzenschwand muss jedoch ein $\partial^{18}O$ der Hydrothermen von +7 bis +10‰ gefordert werden. Unter Einbezug aller Daten ergibt sich ein Spielraum des $\partial D$ von -60 bis -102‰. Es könnte sich bei diesem Fluid um ein meteorisches, ein magmatisches oder eventuell ein metamorphes Wasser handeln. Für ein metamorphes Wasser sind die $\partial D$-Werte etwas zu tief (TAYLOR 1974). Da an den Zirkulationssystemen riesige Wassermengen teilgenommen haben müssen, scheint es auch eher unwahrscheinlich, dass es sich um ein magmatisches Wasser gehandelt hat.

Aufgrund von Gesamtgesteins-$\partial D$-Werten (enstsprechen etwa dem Biotit) von rund -100‰ und einer Biotit-Wasser-Fraktionierung von 40‰ bei 400°C postulierten HOEFS & EMMERMANN (1983) ein variszisches meteorisches Wasser mit $\partial D$ -60‰ im Südschwarzwald. Muskowite der Bohrung Böttstein (HAMMERSCHMIDT & FRIEDRICHSEN 1987) ergeben ein $\partial D$ des korrespondierenden Fluids von -55/-72‰ (550°C). Diese Werte sind in Uebereinstimmung mit dem von HOEFS & EMMERMANN (1983) postulierten meteorischen Wasser. Die Möglichkeit, dass alle diese Werte magmatisches Wasser repräsentieren, kann jedoch nicht völlig ausgeschlossen werden. Unerklärt ist auch, wieso die Biotite der Bohrung Böttstein ($\partial D$ -82 ± 6‰, n=9) schwerer sind als diejenigen im Südschwarzwald (-100‰).

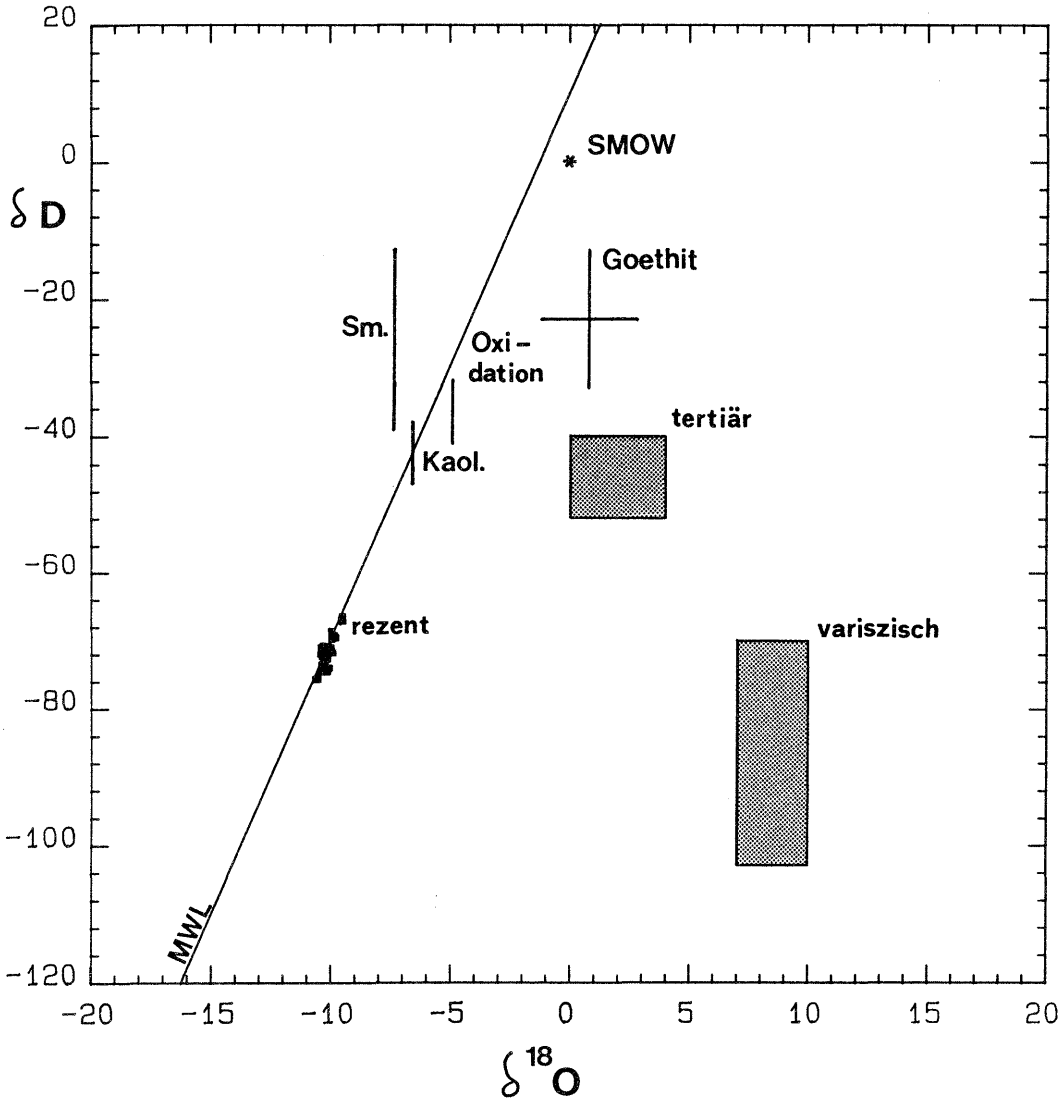



**Fig. 24:** Wahrscheinlichste $\partial D$ - $\partial^{18}O$ - Bereiche der wässerigen Phase von in der Lagerstätte Krunkelbach nachgewiesenen Fluidzirkulations-Ereignissen.

MAGARITZ & TAYLOR (1981) fanden in den Paragneisen und Metasedimenten in der Nähe des Randgranits tiefe $\partial^{18}O$-Gesamtgesteinswerte, welche sie mit einer unterkarbonischen Interaktion mit meteorischen hydrothermalen Lösungen erklärten.

Eine isotopische Unterscheidung der im Kapitel Genese (5.) geforderten zwei variszischen Fluide ist aufgrund der vorliegenden Daten nicht möglich. Dies ist dadurch bedingt, dass die Quarze hauptsächlich durch die aufsteigenden, sich abkühlenden Hydrothermen abgesetzt wurden. Die Calcite M39/1 könn-ten am ehesten aus dem oxidierenden Fluid gebildet worden sein.

*Tertiäres Ereignis:* Für das tertiäre Ereignis kann ein $\partial^{18}O$ von 0 bis +5‰ und ein $\partial D$ von rund -52 bis -40‰ angenommen werden. Diese Werte sind vereinbar mit der Annahme, dass es sich bei den hochsalinen Lösungen um Formationswässer gehandelt hat. Neben den K-Ar-Altern (3.2.) wurden beim tertiären Ereignis auch die $\partial D$-Werte der Illite verändert.

*Oxidationsphase:* Goethit und Tonmineralien der Oxidationsphase sind nicht im heutigen Grundwasser gebildet worden. Dasselbe gilt für die Hauptmasse der Baryte der Oxidationsphase und die jüngste Calcitgeneration. Der grösste Teil der beobachtbaren Oxidationserscheinungen hat also mit dem rezenten Fliesssystem nichts zu tun. Sie wurden in Wasser mit gegenüber heute deutlich positiverem $\partial^{18}O$ und $\partial D$ gebildet. Nach den Datierungen sekundärer Uranmineralien (3.5.), welche mit den bei der Oxidationsphase gebildeten Tonmineralien und Eisenhydroxiden vergesellschftet sind, dürften die relativ schweren meteorischen Wässer am ehesten dem Mindel-Riss-Interglazial zuzuordnen sein. Ein diesem Ereignis etwa entsprechendes $\partial D$ von -40‰ (Fig. 24) würde nach SIEGENTHALER (1979) einer mittleren Jahrestemperatur von ca. 11°C entsprechen.

## 3.4. Verteilung von α-Strahlern

### 3.4.1. Methodik

Die Verteilung von α-Strahlern in Gesteinsproben wurde anhand von α-Autoradiographien untersucht. Kodak LR 115 Typ II - Filme (Cellulosenitratfilm) wurden mit angeschliffenen oder polierten Gesteinsoberflächen direkt in Kontakt gebracht. Die Expositionszeit betrug zwischen 30 Minuten (Ra-Baryt, Pechblenden) bis 4 Monate (Granite). Die Entwicklung erfolgte in 2.5N KOH im Wasserbad unter ständigem Rühren bei ca. 60°C. Um ein optimales Resultat zu erreichen, muss das Fortschreiten der Entwicklung fortlaufend kontrolliert werden. Die meisten Filme waren nach 1 - 2 h genügend entwickelt. Die Spuren einzelner α-Teilchen hinterlassen auf dem entwickelten Film mikroskopisch sichtbare Spuren (tracks). Es können radioaktive Einzelkörner von wenigen µm Durchmesser identifiziert werden. Eine Beschreibung der Methode erfolgte durch BASHAM & EASTERBROOK (1977). Die Identifikation der radioaktiven Mineralien erfolgte lichtmikroskopisch (Auflicht) und mit der Mikrosonde.

### 3.4.2. Ergebnisse

*Frischer Granit (M34):*

- Magmatischer Uraninit ist der stärkste α-Strahler
- Mittelstarke α-Strahler sind Zirkon und Leukoxen in chloritisierten Biotiten
- Selten sind mittelstark strahlende, feinste schwarze Ueberzüge auf Sulfiden (sekundäre Pechblende?)

*Schwach umgewandelter Granit (M18, M14/7):*

- Magmatischer Uraninit als starker α-Strahler ist selten, er fehlt ganz in der leicht hämatitisierten Probe M18
- Relativ häufig ist ein mittelstark α-strahlendes, komplexes Nb-Ti-U-(Fe,Ca)-Mineral von gelber Farbe
- Häufig sind Zirkon und Nb-haltiges Leukoxen als mittelstarke α-Strahler
- Eine schwache Aktivität zeigt feinkörniger Hämatit

*Vertonter Granit nahe der Vererzung:*

- Sekundäre Uranmineralien
- Feinverteilte Pechblende randlich an Pyrit und in Rissen
- Vertonte Feldspäte zeigen oft eine deutliche α-Aktivität, welche homogen verteilt ist. Unvollständig vertonte Kalifeldspäte zeigen eine geringere, ebenfalls homogen verteilte α-Aktivität
- Eisenhydroxide (z.B. oxidierte Pyrite) sind oft stark aktiv
- Unveränderte magmatische Zirkone

*Frischer aplitischer Granit mit hohem U-Gehalt (M19)*

- Das Uran in dieser Probe ist hauptsächlich an Coffiniteinschlüsse in Biotit gebunden

*Erzgänge:*

- Uranmineralien (primäre und sekundäre)
- Sekundärer Baryt, z.T. bis 4x aktiver als Pechblende
- Tonmineralien, homogen verteilte α-Aktivität

*Fliesswege:*

- Tonmineralreiche Ueberzüge auf Brekzienkomponenten, direkt im Kontakt mit dem Wasser
- Gorceixitreiche Sedimente: homogen verteilte α-Aktivität

*Suspensionslast im Wasser:*

Nur ein untersuchter Filter ergab auf dem Film eine deutliche α-Aktivität (MENB'1). Der Filterrückstand weist einen erhöhten U-Gehalt auf (0.24%, Mikrosonde).

### 3.4.3. Diskussion

*Hydrothermale Urandispersion:* Die hydrothermale Umwandlung hat eine Zerstörung des magmatischen Uraninites bewirkt. Dieser Prozess dürfte die wichtigste Quelle für das in der Lagerstätte konzentrierte Uran sein. Auch in nicht oxidierten Proben des hydrothermal umgewandelten Nebengesteins ist Uran teilweise an vertonte Feldspäte gebunden. Da in Erzgangnähe auch Cookeit (Li-Chlorit) in den vertonten Plagioklasen auftritt, ist hier eine hohe Tritiumproduktion zu erwarten.

*Uranmigration während der Oxidationsphase:* U-Fixation an Mineralien der Oxidationsphase konnte für Goethit und Gorceixit nachgewiesen werden. Ra wird in Baryt fixiert.

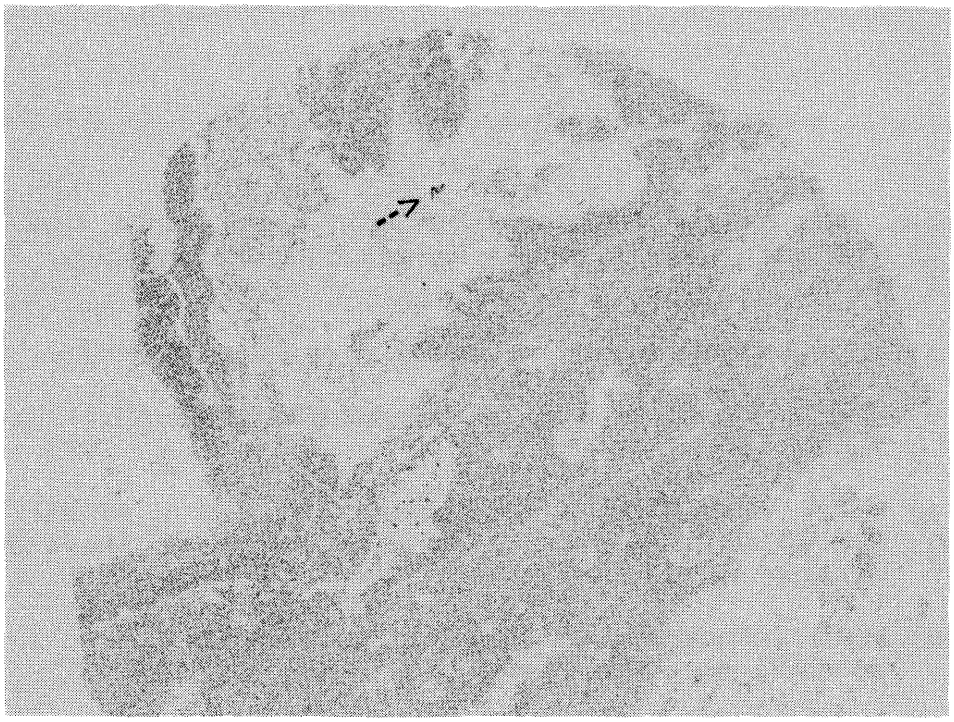


**Fig. 25:** α-Autoradiographie einer Pechblendeprobe (M42, 20 mm Durchmesser). In der Pechblende ist die α-Aktivität homogen verteilt. (-->): Stark aktiver Radiobaryt mit einer gegenüber Pechblende rund 4fach höheren α-Aktivität. Expositionszeit 1h, Kodak LR 115 II.

**Fig. 25:** α-Autoradiographien. Grösse der Radiographien etwa 20 x 40 mm (Dünnschliffgrösse). Kodak LR 115 II, Exposition 2 Monate.

a) M7. Gorceixitsediment mit homogen verteilter Aktivität.

b) M16/16. Oberfläche eines Fliessweges (Goethit+Gorceixit) ist deutlich aktiv.

c) M14/3. Vertonter Granit, Nebengestein des Ganges 1, 60 mS: Stark aktive U-Sekundärminerale in Quarz, vertonte Matrix mit homogen verteilter Aktivität.

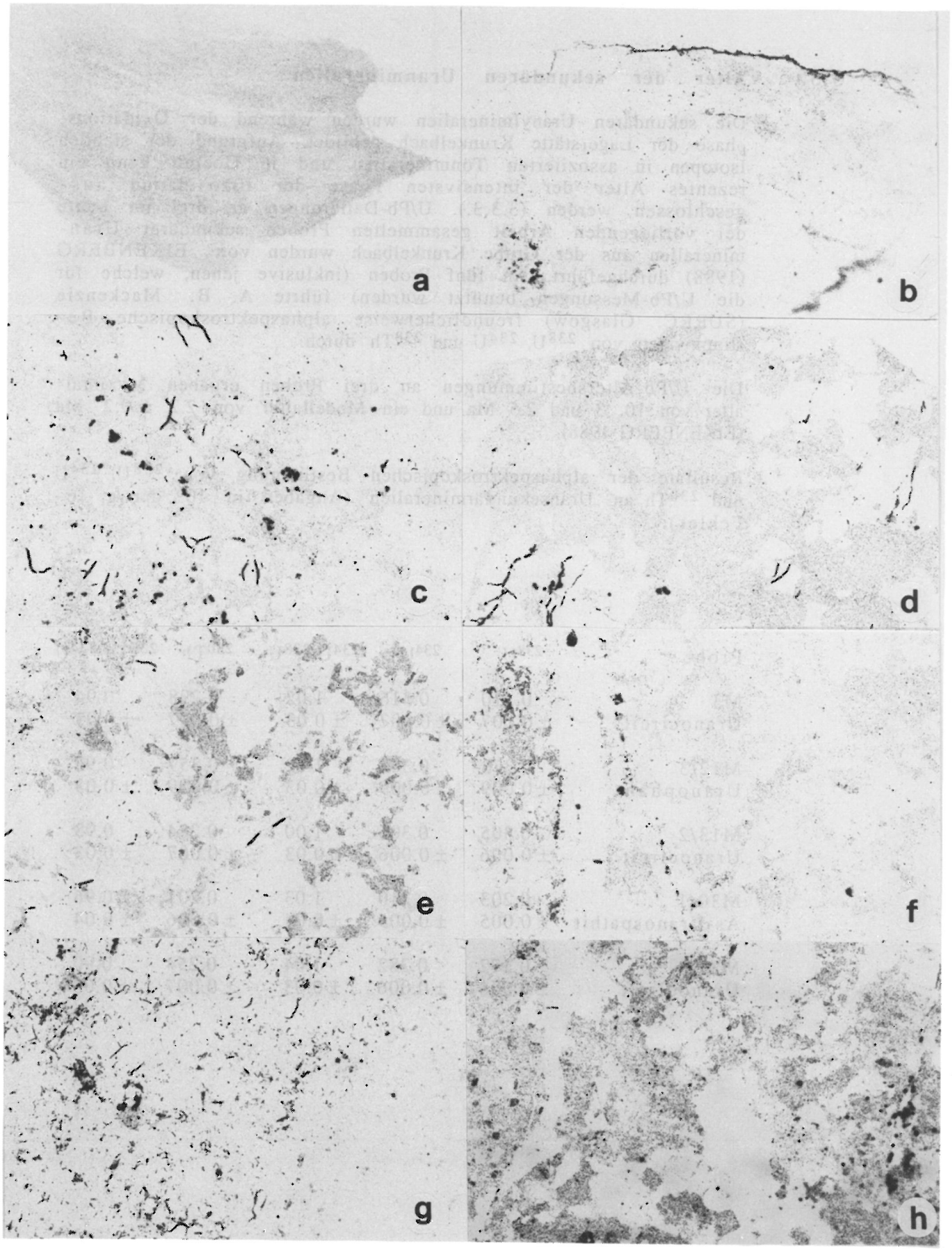
d) M31/1. Nebengestein des Ganges 1, Hochbruch 30->0 m. Verteilung der Aktivität wie bei c).

e) M31/6. Nebengestein des Ganges 1, Hochbruch 30->0 m. Stark aktive Uranylmineralien in Quarz, homogen verteilte Aktivität in vertontem Plagioklas (stärker) und in leicht vertontem Kalifeldspat (schwächer).

f) M14/6. Vertonter Granit aus dem Nebengestein des Ganges 1, 60 mS. Homogen verteilte Aktivität in der tonigen Matrix. Aktive Punkte sind limonitisierte Pyrite, die α-Strahler (vermutlich U) eingebaut haben.

g) M19B. Kugeliger, U-reicher Aplit, 60 mS. U gebunden an Coffiniteinlagerungen in Biotit und an Sekundärmineralien in Rissen.

h) M25/3. Nebengestein des Ganges 2, 240 mS. α-Strahler gebunden an vertonte Feldspäte und an fein verteilte Pechblendekörner.


a
b
c
d
e
f
g
h

## 3.5. Alter der sekundären Uranmineralien

Die sekundären Uranylmineralien wurden während der Oxidationsphase der Lagerstätte Krunkelbach gebildet. Aufgrund der stabilen Isotopen in assoziierten Tonmineralien und in Goethit kann ein rezentes Alter der intensivsten Phase der Erzoxidation ausgeschlossen werden (3.3.3.). U/Pb-Datierungen an drei im Laufe der vorliegenden Arbeit gesammelten Proben sekundärer Uranmineralien aus der Grube Krunkelbach wurden von EIKENBERG (1988) durchgeführt. An fünf Proben (inklusive jenen, welche für die U/Pb-Messungen benützt wurden) führte A. B. Mackenzie (SURRC, Glasgow) freundlicherweise alphaspektroskopische Bestimmungen von $^{238}U$, $^{234}U$ und $^{230}Th$ durch.

Die U/Pb-Altersbestimmungen an drei Proben ergaben Maximalalter von 10, 3 und 2.5 Ma und ein Modellalter von 2.2 ± 0.2 Ma (EIKENBERG 1988).

Resultate der alphaspektroskopischen Bestimmung von $^{238}U$, $^{234}U$ und $^{230}Th$ an Uransekundärmineralien (Angaben in $10^6$ dpm/g, 1σ-Fehler):

| Probe | $^{238}U$ | $^{234}U$ | $^{234}U/^{238}U$ | $^{230}Th$ | $^{230}Th/^{234}U$ |
|---|---|---|---|---|---|
| M3 Uranocircit | 0.310 ± 0.007 | 0.316 ± 0.007 | 1.02 ± 0.03 | 0.298 ± 0.007 | 0.94 ± 0.03 |
| M12/3 Uranophan | 0.373 ± 0.009 | 0.382 ± 0.009 | 1.02 ± 0.03 | 0.357 ± 0.009 | 0.93 ± 0.03 |
| M13/2 Uranocircit | 0.305 ± 0.006 | 0.306 ± 0.006 | 1.00 ± 0.03 | 0.284 ± 0.007 | 0.93 ± 0.03 |
| M30/1 As-Uranospathit | 0.203 ± 0.005 | 0.210 ± 0.005 | 1.03 ± 0.04 | 0.201 ± 0.006 | 0.96 ± 0.04 |
| M31/3 Uranocircit | 0.272 ± 0.006 | 0.282 ± 0.006 | 1.04 ± 0.03 | 0.254 ± 0.007 | 0.90 ± 0.03 |

Die $^{234}U/^{238}U$-Aktivitätsverhältnisse weichen nicht signifikant von 1 ab. Dies ist mit der Bildung der sekundären Uranmineralien aus relativ uranreichen Lösungen mit einem $^{234}U/^{238}U$ AR von annähernd 1 (analog den heute im Gang 2 fliessenden Wässern) vereinbar. Die $^{230}Th/^{234}U$ AR aller Proben sind 0.9 oder grösser. Somit müssen diese Mineralien mindestens ein Alter von einigen 100'000 Jahren haben. Mit Ausnahme der Probe M30/1 sind die $^{230}Th/^{234}U$ AR signifikant kleiner als 1 und es ist somit möglich, $^{234}U/^{230}Th$-(Ionium-Thorium)-Alter zu berechnen. Es wurde angenommen, dass das $^{234}U/^{238}U$ AR bei der Mineralbildung 1 war. Somit gilt:

$$\text{Alter (a)} = - \frac{\ln (1 - {}^{230}Th/{}^{234}U)}{\lambda^{230}Th}$$

($\lambda^{230}Th = 9.217 \cdot 10^{-6}/a$)

Es ergeben sich folgende Alter für die sekundären Uranmineralien:

| | $^{234}U/^{230}Th$-Alter | | U/Pb-Alter (EIKENBERG 1988) | |
|---|---|---|---|---|
| M3: | 310 + 80/- 40 | ka | | |
| M12/3 | 290 + 60/- 40 | ka | <2.5 | Ma |
| M13/2 | 290 + 60/- 40 | ka | | |
| M30/1 | 340 +210/- 70 | ka | <10 | Ma |
| M31/3 | 250 + 40/- 30 | ka | <3 | Ma |

Falls die $^{234}U/^{230}Th$-Alter den Bildungsaltern der Uranylmineralien entsprechen, was die naheliegenste Erklärung ist, muss die intensivste Oxidation der Lagerstätte, verbunden mit der Bildung von Uransekundärmineralien, vor 250 bis 340 ka stattgefunden haben. Da die an der Oxidation beteiligten Wässer isotopisch schwerer waren als die heutigen Grundwässer (3.3.3.), könnte es sich am ehesten um eine interglaziale Warmzeit (Mindel-Riss) handeln. Sicher kann man sagen, dass der Hauptteil der Lagerstättenoxidation zwischen 0.25 und 10 Ma erfolgte und somit nicht rezent ist und auch nichts mit dem alttertiären Sekundäralter der Pechblenden zu tun hat. Die $^{234}U/^{230}Th$-Alter der Sekundärmineralien von Menzenschwand entsprechen mit 250 bis 340 ka der jüngsten Generation von datierten Uransekundärmineralien in NE Bayern, wo CARL & DILL (1985) drei Altersgruppen feststellten: 100 ka, 0.4 bis 3 Ma und 5.6 bis 8.4 Ma.

# 4. FLUIDE EINSCHLÜSSE

## 4.1. Problemstellung

In der Bundesrepublik Deutschland (im Rahmen des kontinentalen Tiefbohrprogramms) und in der Nordschweiz (Tiefbohrungen der Nagra) wurden detaillierte Fluideinschluss-Untersuchungen durchgeführt, die zum besseren Verständnis variszischer und postvariszischer Fluidsysteme beigetragen haben (BEHR & HORN 1984, BEHR et al. 1987, MULLIS 1987, MULLIS & STALDER 1987). Es stellte sich heraus, dass sich in Mitteleuropa variszische (inklusive permische) und postvariszische fluide Einschlüsse stark unterscheiden:

- Variszische Einschlüsse sind niedrigsalin, die Homogenisationstemperaturen betragen 100 bis 400°C. Anzeichen für ein Sieden der fluiden Phase sind häufig

- Postvariszische Einschlüsse sind oft hochsalin (Na-Ca-Cl), die Homogenisationstemperaturen betragen <100 bis 200°C. Ein Sieden ist nicht nachweisbar

Von BEHR et al. (1987) wird das Alter der hochsalinen Einschlüsse als oberrotliegend bis altmesozoisch angegeben. Aus dem Schwarzwald sind die hochsalinen fluiden Einschlüsse aus den Ganglagerstätten der Gruben Clara (Oberwolfach) und Gottesehre (Urberg) bekannt (BEHR & HORN 1984). Aufgrund dieser Ergebnisse stellte sich die Frage, ob Spuren beider Fluidsysteme auch in Menzenschwand nachweisbar sind und ob die Flüssigkeitseinschlüsse somit Argumente für eine zeitliche Einstufung der verschiedenen Phasen der Gangbildung liefern können. Zudem sollte versucht werden, die Fluids der Oxidationsphase zu charakterisieren.

## 4.2. Methodik

Mikrothermometrisch wurden rund 200 Einschlüsse in beidseitig polierten Schliffen von gesteinsbildendem Quarz, Gangquarz, Fluorit, Baryt und Calcit untersucht. Dabei wurde vor allem der Schmelzpunkt des Eises ($T_{mi}$) und die Homogenisationstemperatur ($T_h$) erfasst. In einigen Fällen wurde auch das erste Schmelzen des Eises (eutektische Temperatur) gemessen. Die untersuchten Proben stammen aus den Gängen 1, 2, 12 und deren Nebengestein sowie aus zwei Fluorit(+Baryt)-Gängen auf der 240 mS. Ebenfalls untersucht wurde eine Probe von Gangquarz aus dem Anstehenden des Rabenfelsens (1050 m Höhe). So konnte eine Vertikaldistanz von rund 400 m erfasst werden.

An einigen ausgewählten Proben (M13/1, M12/7, M14/4, M16/4, M30/3, M31/4) wurde eine qualitative Bestimmung der Einschlusschemie vorgenommen. Gangquarze und Baryt der Fraktion 0.5 - 2 mm wurden durch Auskochen in destilliertem Wasser gereinigt und in einer Wolframkarbidmühle gemahlen. Zur Vermeidung von Kontamination wurde das Mahlgut mehrmals verworfen, bevor eine

Probe zur Analyse genommen wurde. Das Mineralpulver (2 - 5 g) wurde in einem Plexiglas-Zentrifugierröhrchen mit einer geringen Menge von destilliertem Wasser zu einer Paste gerührt und zentrifugiert. Von der überstehenden, klaren Flüssigkeit wurde ein Tropfen auf einer Graphittablette eingetrockenet. Dabei schieden sich makroskopisch sichtbare Mengen von Salzen aus. Nach Bedampfen mit Kohlenstoff wurden die Salze auf der Mikrosonde qualitativ (EDS) analysiert.

## 4.3. Ergebnisse der mikrothermometrischen Untersuchung

Es zeigte sich, dass auch in Menzenschwand deutlich verschiedene Einschlussgruppen vorliegen (Fig. 27):

I. Niedrigsaline Einschlüsse, $T_h$ 100 - 400°C
II. Hochsaline Einschlüsse, $T_h$ meist 110 - 160°C
III. Sehr niedrigsaline Einschlüsse in Mineralien der Oxidationsphase

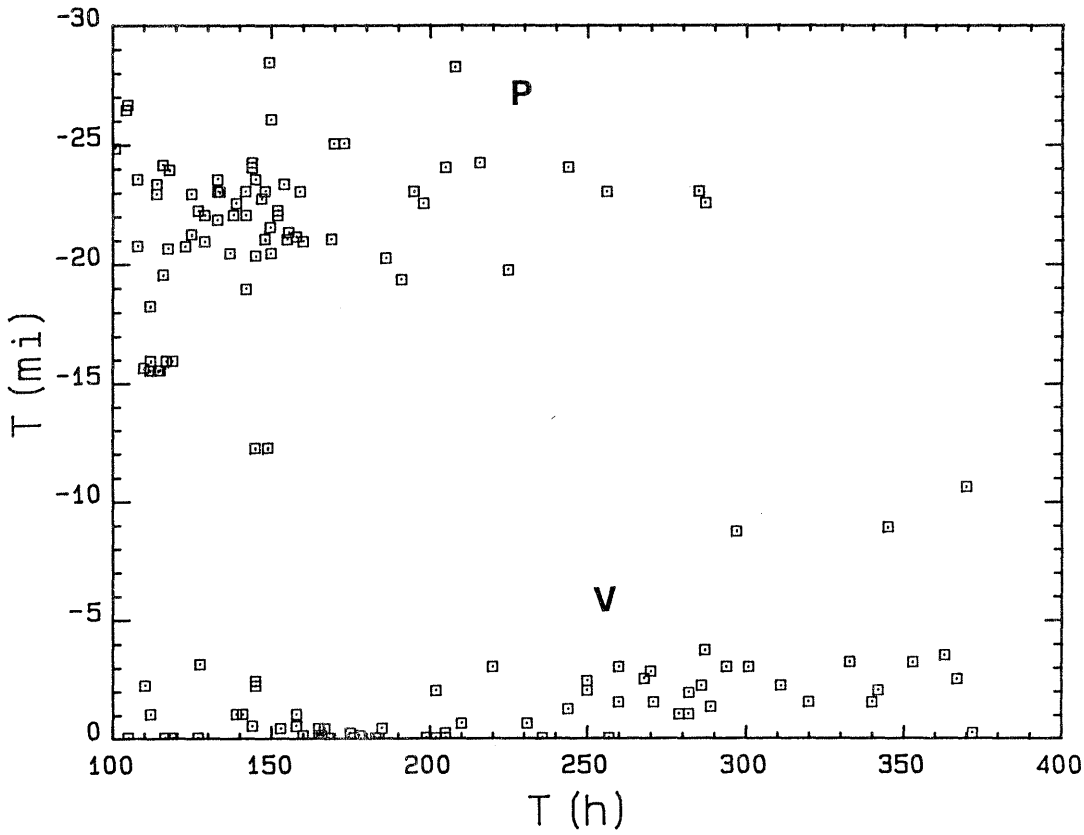



**Fig. 27:** Homogenisationstemperatur $T_{(h)}$ gegen Schmelztemperatur des Eises $T_{(mi)}$ für fluide Einschlüsse in Quarz, Fluorit, Baryt und Calcit. (V = variszische Einschlüsse, P = postvariszische Einschlüsse).

*Typ I:* Dieser Einschlusstyp bildet vorwiegend sekundäre und selten fragliche primäre Einschlüsse in Quarz. Im Gesteinsquarz ist dieser Einschlusstyp dominierend, im Gangquarz tritt er in unterschiedlicher Menge neben hochsalinen Eischlüssen (Typ II) auf. Die Einschlüsse im Gesteins- und im Gangquarz decken einen praktisch identischen Bereich von $T_h$ und $T_{mi}$; die höchsten Homogenisationstemperaturen wurden allerdings in Gesteinsquarzen gemessen. Einschlüsse des Typs I treten in allen Quarzen bis zur jüngsten Generation der hydrothermalen Phase II auf. Die Einschlüsse sind meist zweiphasig. Die Schmelztemperatur des Eises ($T_{mi}$) beträgt -5 bis 0°C mit einem Maximum zwischen -3 und -1°C. Die Homogenisationstemperaturen liegen zwischen 100 und 400°C mit einem Häufigkeitsmaximum bei 140 - 180°C. Oft zeigen Einschlüsse derselben Generation sehr unterschiedliche Füllungsgrade; ein Teil der Einschlüsse homogenisiert in die Gasphase. Ganze Einschlussbahnen solcher Einschlüsse können als Anzeichen für Siedeprozesse gewertet werden. Aus diesem Grund sind die Homogenisationstemperaturen mit Vorsicht zu interpretieren, da nie sicher feststeht, ob es sich um primär einphasige Einschlüsse handelt. Einschlüsse mit höheren $T_h$ weisen im allgemeinen etwas höhere Salzgehalte auf als bei tieferen Temperaturen homogenisierende (Fig. 27). Dieser Einschlusstyp zeigt dieselben Eigenschaften wie die von BEHR et al. (1987) und MULLIS (1987) als typisch variszisch bezeichneten Einschlüsse. SIMON & HOEFS (1987) wiesen denselben Einschlusstyp in gesteinsbildenden Quarzen von Südschwarzwälder Graniten nach und brachten sie mit der variszischen, postmagmatischen Granitalteration durch meteorische Wässer in Zusammenhang. Es kann als gesichert angenommen werden, dass bei der Entstehung der Lagerstätte Krunkelbach typisch variszische Fluids beteiligt waren. Die Temperaturen lagen zwischen 140 bis 180°C (viele Werte), beim Kochen bei 240 bis ev. 350°C. Ein Kochen der Lösungen steht im Einklang mit dem häufigen Auftreten von hydrothermalen Brekzien (Kap. 2.4.1.). Bei den Siedeprozessen musste die Temperatur je nach Tiefe zwischen 240 - 300°C (hydrostatisch) oder 300 - 350°C (lithostatisch) gelegen haben. Aufgrund der geringen Drucke entsprechen die Homogenisationstemperaturen weitgehend den Einschlusstemperaturen. Nach POTTER (1977) ergibt sich eine Druckkorrektur von höchstens 10°C (100 bar, 100-400°C, 5% NaCl). Da die Lagerstätte rund 400 - 700 m unter der Palaeooberfläche des Kristallins liegt, muss das Erosionsniveau während der Lagerstättenbildung bereits grössenordnungsmässig auf dem triadischen Niveau abgeschlossen gewesen sein. Wäre die Überlagerung wesentlich grösser gewesen, so hätten die oberen Bereiche der Gangspalten in den Gneisen gelegen und Gneisfragmente wären als Komponenten in den hydrothermalen Brekzien zu erwarten.

*Typ II:* Hochsaline Einschlüsse sind im Gesteinsquarz selten. Sie wurden jedoch häufig in allen Gangartmineralien beobachtet; die untersuchten Fluorite (Phase III) wiesen ausschliesslich Einschlüsse dieses Typs auf. Die Einschlüsse dieses Typs sind fast ausschliesslich zweiphasig. Im Gangquarz sind (ausschliesslich

sekundäre) Einschlüsse dieses Typs häufiger als die niedrigsalinen Einschlüsse des Typs I. Die Schmelztemperatur des Eises variiert von -29 bis -8°C mit einem ausgesprochenen Maximum zwischen -24 und -20°C. Die meisten Homogenisationstemperaturen liegen zwischen 110 und 160°C, eine Reihe von Einschlüssen weist jedoch Homogenisationstemperaturen bis >300°C auf. Da in einigen Fällen eindeutige Anzeichen für "necking-down" vorlagen (abgeschnürte Einschlüsse mit unterschiedlich grossen Gasblasen), wird angenommen, dass die anomalen $T_h$ auf diesen Effekt zurückzuführen sind. Im Tertiär ist mit einer maximalen Ueberlagerung von 1.7 km (240 mS) und somit mit einem lithostatischen Druck von 440 bar zu rechnen. Für die hochsalinen Einschlüsse ergibt sich nach POTTER (1977) eine Druckkorrektur von rund 40°C (unter Verwendung der Kurven für 25% NaCl, entspricht nur näherungsmässig den vorliegenden Na-Ca-Cl-Lösungen!). Somit dürften die effektiven Einschlusstemperaturen bei 150 bis 200°C gelegen haben. Das erste Schmelzen des Eises konnte in einem Einschluss bei -74°C beobachtet werden. Mit diesen Eigenschaften liegen die hochsalinen Eischlüsse von Menzenschwand genau im Bereich der meisten postvariszischen Einschlüsse nach BEHR et al. (1987) aus der Bundesrepblik Deutschland (vorwiegend Ganglagerstätten). Die hochsalinen Eischlüsse aus der Nordschweiz weisen im allgemeinen etwas niedrigere Homogenisationstemperaturen auf (Häufigkeitsmaximum <100°C, MULLIS & STALDER 1987). Die Tatsache, dass dieser sekundäre, im Tertiär gebildete Einschlusstyp fast nur im Gangquarz auftritt zeigt, dass die hochsalinen Fluids vorwiegend auf bestehenden Klüften und in Mineralgängen zirkulierten. Fluide Einschlüsse dieses Typs sind in den Fluorit-Barit-Gängen des gesamten Schwarzwaldes sehr verbreitet. Sie wurden in folgenden Lagerstätten nachgewiesen: Grube Finstergrund (Wieden), Fluoritgang bei Bernau, Silberberg NE Bärental (eigene Messungen) sowie in den Gruben Gottesehre (bei Urberg) und Clara (BEHR & HORN 1984). Wie der Fall Menzenschwand zeigt, ist jedoch das Auftreten hochsaliner Einschlüsse noch kein geeignetes Kriterium, eine Lagerstätte altersmässig als postvariszisch einzustufen.

*Typ III:* In 2 Baryten der Oxidationsphase, die sich isotopisch und chemisch deutlich von älteren Barytgenerationen unterscheiden (2.4.5.), wurden sehr niedrigsaline Einschlüsse festgestellt (Schmelzpunkt des Eises durchwegs 0.0°C). Sekundäre Einschlüsse mit identischen Eigenschaften wurden auch in Calcit und Baryt der Phase II festgestellt. Typ III - Einschlüsse sind vergleichbar mit den in v. GEHLEN et al. (1986) beschriebenen sehr niedrigsalinen Einschlüssen in jungem Anhydrit/Gips aus dem mittleren Schwarzwald.

Es handelt sich um Einschlüsse von ganz schwach mineralisierten Lösungen, wie es die heute zirkulierenden Grundwässer sind. Ueberraschenderweise besitzen die Einschlüsse oft grosse Gasblasen; z.T. überwiegt das Volumen der Gase dasjenige der Flüssigkeit um ein Mehrfaches. Die Homogenisationstemperaturen liegen zwischen 105 und >200°C. Daneben treten auch blasenfreie Einschlüsse auf. Die sekundären Baryte sind z.T. radioaktiv ($^{226}Ra$) und

müssen deshalb relativ jung sein. Es ist deshalb sehr unwahrscheinlich, dass die gasreichen Einschlüsse durch Einschliessen eines mehrphasigen, kochenden Fluids entstanden sind. Es wäre möglich, dass in primär gasfreien Einschlüssen in den Rahaltigen Baryten durch Radiolyse Gase entstanden sind. Dass fluide Einschlüsse durch Radiolyse beeinflusste Gaszusammensetzungen haben können, wurde von DUBESSY et al. (1988) an Proben verschiedener Lagerstätten gezeigt.

## 4.4. Einschlusschemie

In allen untersuchten Proben (5 Gangquarze, 1 Baryt) liessen sich Cl, Na, Ca, K, Si, S, und z.T. Spuren von Mg und Br nachweisen. S könnte z.T aus der Oxidation von beigemengtem Pyrit stammen, Si ist vermutlich ebenfalls eine Kontamination (feinster Quarz). Da die hochsalinen Einschlüsse des Typs II in den untersuchten Proben überwiegen, dürften die analysierten Auszüge im wesentlichen diesen Typ repräsentieren. Es handelt sich um Na-Ca-Cl-reiche Lösungen, in Uebereinstimmung mit den Ergebnissen von BEHR & GERLER (1987).

## 4.5. Zusammenfassende Interpretation

Die Lagerstätte Krunkelbach wurde durch niedrigsaline, vermutlich meteorische Wässer gebildet, wie sie für variszische und spätvariszische Hydrothermalsysteme als typisch erachtet werden. Die Lagerstättenbildung erfolgte oberflächennah (< 1km) bei Temperaturen von 120 bis eventuell 350°C. Das System hat zeitweise gekocht. Während eines späteren Ereignisses erfolgte eine intensive Durchströmung der Gänge mit einem hochsalinen Na-Ca-Cl-Fluid bei Temperaturen von 150 bis 200°C. An der Oxidation der Lagerstätte waren sehr niedrigsaline Lösungen beteiligt, vergleichbar mit dem heutigen Grundwasser.

# 5. GENESE UND GESCHICHTE DER LAGERSTÄTTE KRUNKELBACH

## 5.1. Genese

### 5.1.1. Relevante Daten

Die für die genetische Interpretation der Lagerstätte relevanten Daten werden im Folgenden nochmals zusammengefasst:

*Alter:* Bärhaldegranit: 333 ± 3 Ma (WENDT et al. 1979)
329 ± 13 Ma (diese Arbeit, 2.4.4.)

Lagerstätte: 310 ± 3 Ma (WENDT et al. 1979)
295 ± 7 Ma (EIKENBERG 1988)

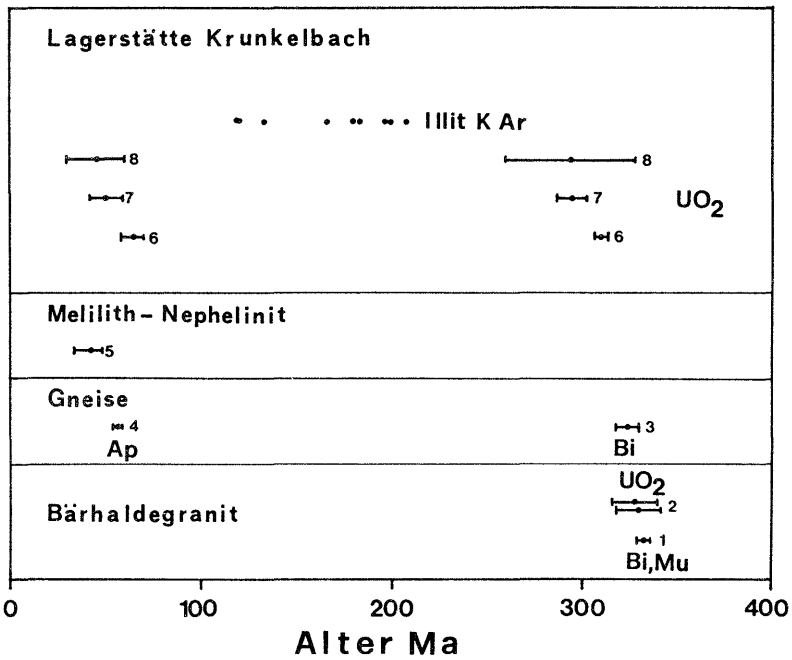



**Fig. 28:** Zusammenstellung der für die Grube Krunkelbach relevanten Alterdaten:
(1) WENDT et al. (1979)
(2) diese Arbeit, Mikrosonden-Pb/U-Alter
(3) HAMMERSCHMITD & WAGNER (1983) und MICHALSKI (1987), praktisch identische Biotit K/Ar-Alter von Urach und aus dem mittleren Schwarzwald.
(4) Spaltspuralter von Apatit, Steinbruch Zipfelhof (MICHALSKI 1987)
(5) K/Ar-Alter des Olivin-Nephelinits vom Hochkopf (HORN et al. 1972)
(6) U/Pb, oberer und unterer Einstichpunkt der Diskordia WENDT et al. (1979)
(7) U/Pb, oberer und unterer Einstichpunkt der Diskordia EIKENBERG (1988)
(8) Gewichtete Mittel der chem. U/Pb-Alter (diese Arbeit)

*Bildungstemperatur der Lagerstätte:*
140 - 350°C (fluide Einschlüsse)
200 - 220°C ( $\partial^{18}O$ Hämatit-Quarz)

*Salinität:* 0 - 7.9 eq.%NaCl, meist 1.7 - 4.9 eq%NaCl

*Druck:* Tiefe maximal 700 m unter der Kristallinoberfläche --> Druck maximal 70 bar (hydrostatisch) bis 180 bar (lithostatisch).

*Isotopische Zusammensetzung der Hydrothermen:*
$\partial^{18}O$: um +7 bis +10‰, $\partial D$: -70 bis -100‰

*Mineralogische Evidenzien:* Die Gangart besteht vorwiegend aus Quarz. Bei der Nebengesteinsumwandlung wurden keine wesentlichen Mengen $SiO_2$ freigesetzt. Deshalb muss der in der Lagerstätte abgesetzte Gangquarz durch abkühlende und somit aufsteigende Lösungen abgesetzt worden sein. Bei der Nebengesteinsumwandlung wurde K fixiert und Na freigesetzt, das Na/K-Verhältnis der Lösung somit erhöht. Dies ist im Einklang mit einer Abkühlung der Hydrothermen (HENLEY et al. 1984). Für einen aszendenten Charakter der Hydrothermen spricht auch der hohe geothermische Gradient. In der unmittelbaren Umgebung der Erzgänge haben die Hydrothermen auch Li abgesetzt, währenddem Mg nicht aus der Lösung entfernt wurde (Nebengestein ist nicht Mg-angereichert, Cookeit ist Li-frei). Dies deutet auf eine Erhöhung des Mg/Li-Verhältnisses in der Lösung hin, was ebenfalls mit einer Abkühlung im Einklang ist (Mg-Li-Thermometer, KHARAKA et al. 1985, in NORDSTROM et al. 1985).

*pH-Wert:* Illit ist als Kaliumphase in allen Stadien der Umwandlung vorhanden. In den schwach und mittelstark umgewandelten Gesteinen ritt er zusammen mit Kalifeldspat, im Erz zusammen mit dem di,trioktaedrischen Li-Chlorit Cookeit auf. Es wird deshalb angenommen, dass der pH der Hydrothermen durch Illit/Kalifeldspat resp. Illit/Cookeit gepuffert war. Bei einer mittleren Salinität von 0.5 mol/l (2.9% NaCl) ergibt sich aus dem empirischen Na/K-Thermometer nach TRUESDELL (in HENLEY et al. 1984) ein Na/K-Verhältnis von 10.2 (250°C) und somit ein $\log(a_K)$ von -1.35 . Für das Paar Kalifeldspat/Muskowit ergibt sich mit einem logK von 3.98 (nach Daten in HENLEY et al. 1984) ein pH von 5.3, für das Paar Muskowit/Kaolinit Annahme:ähnlich Illit/diokt. Chlorit) mit einem logK von 1.98 ein pH von 3.3. Zwischen dem von den erzgangnahen Silikatparagenesen gepufferten Fluid und dem Fluid im Nebengestein besteht somit ein Unterschied von rund 2 pH-Einheiten. Das häufige Auftreten von Markasit im Erz spricht für einen pH <5 (MUROWCHICK & BARNES 1986).

*Sauerstoff-Fugazität:* Das Auftreten von Löllingit und Pyrrhotin zeigt einerseits stark reduzierende, Hämatitisierung, Sulfatausscheidung und U-Transport andererseits stark oxidierende Bedingungen an. Nach HEINRICH & EADINGTON (1986) entsprechen die Paragenesen (bei 250°C, S 0.01 mol/l, As 0.001 mol/l, Fe Ueber-

schuss) Sauerstoff-Fugazitäten von minimal $10^{-48}$ (Paragenese Pyrrhotin + Löllingit) bis $>10^{-33}$ bar (Paragenese Hämatit + Pyrit).

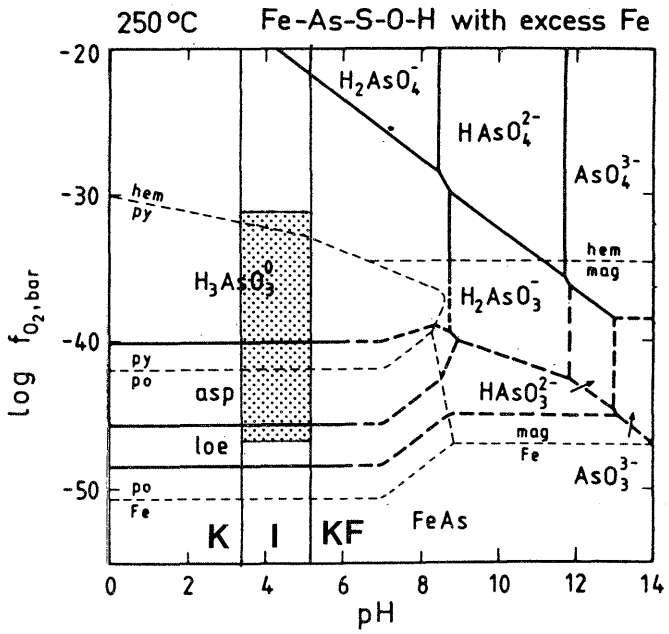



**Fig. 29:** pH - $f_{O2}$ -Diagramm nach HEINRICH & EADINGTON (1986) mit dem vermutlichen Bildungsbereich der Erzgänge der Lagerstätte Krunkelbach (gerastert). t = 250°C, $\Sigma S = 10^{-2}$ mol/l, $\Sigma$ mononukleare As-Komplexe = $10^{-3}$ mol/l, binukleare $5.10^{-4}$, $f_{(AsH3)}$ = 100 bar.

### 5.1.2. Urantransport in hydrothermalen Lösungen

Der Transport von Uran in hydrothermalen Lösungen ist ein kontroverses Thema. Es wird versucht, die in der Literatur wiedergegebenen Lehrmeinungen zusammenzufassen.

Die Löslichkeit von reinem $UO_2$ in Wasser bei kontrolliertem $f_{O2}$ untersuchten NGUYEN-TRUNG & POTY (1985). Danach ist die wichtigste gelöste Spezies bei einem $f_{O2}$ entsprechend dem Magnetit-Hämatit-Puffer $UO_2^+$. Nach dem in dieser Arbeit gegebenen logK ergibt sich bei 200°C, $f_{O2}$ = H/M, pH = 5 eine Löslichkeit von 2.6 ppb U. Nach PARKS & POHL (1988) ist die Löslichkeit von reinem $UO_2$ in Wasser bei einem pH von 4-8 zwischen 100 und 300°C praktisch temperaturunabhängig.und beträgt rund 0.08 ppb U (50 MPa $H_2$). Eine Evaluation der verfügbaren Daten über Urantransport in Hydrothermen erfolgte durch HEDGES et al. (1985). Diese Autoren folgern, dass effektiver Urantransport nur in oxidierenden Lösungen ($f_{O2}$>>H/M) als $U^{(VI)}$ möglich ist. Reduktion zu $U^{(IV)}$ wird als der wichtigste Faktor für Uranabsatz betrachtet. Die Destabilisierung von Uranyl-Karbonat-Komplexen bei der Entgasung (Kochen) der Hydrotherme wird von einigen Autoren (CUNEY 1978, WALLACE & WHELAN 1986) als der wichtigste Mechanismus für die Pechblendeausscheidung betrachtet. In der Lösung mittrans-

portiertes $H_2S$ soll als Reduktionsmittel dienen. Dies impliziert jedoch einen Transport von U in relativ reduzierenden Lösungen ($f_{O2}$ etwa entsprechend H/M) zusammen mit dem Reduktionsmittel. Von den meisten Autoren wird angenommen, dass die Reduktion oxidierender Lösungen ($f_{O2}$ >> H/M) durch ein lösungsexternes Reduktionsmittel der Mechanismus für die Bildung verschiedenster Uranlagerstätten ist (Gangtyp: RICH et al. 1977; unconformity-Typ: HOEVE & SIBBALD 1978, HOEVE & QUIRT 1985, WILDE et al. 1985). Reduktion ist auch der Hauptmechanismus für die U-Anreicherung in Sandsteinen.

Es gibt zudem geologische Evidenzien, die gegen einen Urantransport in reduzierenden ($f_{O2}$<H/M) Lösungen sprechen:

- Praktisch sauerstoff-freie Tiefenwässer in der Nordschweiz (<100°C) weisen durchwegs U-Gehalte unter 1 ppb auf, bei einer $f_{O2}$ etwa ensprechend dem H/M-Puffer (PEARSON 1985).

- U-Mobilisation im Böttsteingranit (PETERS et al. 1987) ist nach den U/Th-Verhältnissen auf hämatitreiche Umwandlungszonen beschränkt. Die Destabilisierung von magmatischem Uraninit ist nur in hämatithaltigen Gesteinen nachweisbar (eigene Untersuchungen).

- Praktisch alle Uranvorkommen der Welt, deren Genese einen hydrothermalen Lösungstransport von Uran bedingt, sind mit hämatithaltigen Gesteinskörpern verknüpft. Dabei handelt es sich z.T. um red-beds (Athabasca basin; Schwarzwalder mine, Colorado; Reduktionshöfe im Perm der Nordschweiz, HOFMANN 1986) oder um Kristallin nahe an einer Palaeooberfläche (Gangvorkommen in Frankreich, im Erzgebirge).

### 5.1.3. Genetisches Modell

Die aus Tiefen von evtl. mehreren km aufsteigenden Hydrothermen, welche an der Lagerstättenbildung in Menzenschwand beteiligt waren, waren stark reduzierend. Dies geht aus den Paragenesen mit Pyrrhotin, Löllingit, Arsenkies und Pyrit hervor und ist in Übereinstimmung mit dem hohen Gehalt reduzierender Substanzen (FeO, $C_{org.}$, Sulfid) in den Rahmengesteinen und den hochhydrothermalen Paragenesen im Bärhaldegranit (2.3.2.). Aufgrund dieser Erkenntnisse scheint es äusserst unwahrscheinlich, dass das Uran der Lagerstätte Krunkelbach in denselben stark reduzierenden Lösungen transportiert wurde, welche für den Absatz von Quarz, Sulfiden und für die relativ hochtemperierte Nebengesteinsalteration verantwortlich waren.

Eine Ueberschlagsrechnung mag dies illustrieren: Das Gangmaterial enthält etwa 80% Quarz und 0.7% U, das Verhältnis von abgesetztem $SiO_2$:U ist demnach rund 114. Wenn der Quarz bei einer Abkühlung der Hydrothermen von 300 auf 200°C abgeschieden

wurde, konnte 1 Liter Lösung 470 mg $SiO_2$ ausscheiden (Gradient 100°C/km, hydrostatischer Druck, nach HOLLAND & MALININ 1979). Der mittlere U-Gehalt der Lösung müsste dann 4.1 ppm sein. Selbst ein 100fach geringerer Gehalt ist noch viel mehr, als in Lösungen mit niedriger $f_{O2}$ transportiert werden kann (NGUYEN-TRUNG & POTY 1985). Bis 2 cm mächtige Spaltenfüllungen aus Pechblende belegen einen sehr hohen Fluiddurchsatz (rund $8 \cdot 10^6$faches Spaltenvolumen bei 1ppm U im Fluid). Hätte es sich dabei um ein abkühlendes Fluid gehandelt, wären grosse Mengen Quarz ausgeschieden worden.

An der Bildung der Lagerstätte Krunkelbach müssen demnach zwei verschiedene Fluids beteiligt gewesen sein:

I) Eine reduzierende, aufsteigende Hydrotherme, welche mit den reduzierenden Rahmengesteinen und/oder den hochhydrothermalen Umwandlungsparagenesen im Granit im Gleichgewicht ist. $f_{O2}$ betrug bei 250°C etwa $10^{-35}$ bis $10^{-48}$. Vermutlich handelt es sich um grosse Konvektionszellen meteorischer Wässer. Das $\partial^{18}O$ von etwa +7 bis +10‰ deutet auf fortgeschrittene Gesteins-Wasser-Interaktion bei hohen Temperaturen. Dieses Fluid könnte von der Isotopenzusammensetzung her auch magmatisches Wasser (eines im Untergrund abkühlenden Plutons?) oder metamorphes Wasser sein (müsste im $\partial D$ allerdings leichter sein). Die Temperatur betrug 250 bis 350°C, die Salinität etwa 8 eq.% NaCl. Dieses Fluid dürfte etwa mit dem von SIMON & HOEFS (1987) postulierten "Fluid 3" (200 - 350°C, $\partial^{18}O$ +2‰) übereinstimmen.

II) Oxidierende ($f_{O2}$>H/M), relativ oberflächennahe Wässer. Im oberen Kristallin des Schwarzwaldes treten sehr verbreitet Hämatitisierungszonen auf. In den davon betroffenen Graniten ist der magmatische Uraninit gelöst und der U-Gehalt erniedrigt. Vergleiche mit der Nordschweiz zeigen, dass Hämatitisierungen bis in Tiefen von mindestens 700 m unter der Kristallinoberfläche auftreten (Böttstein, PETERS et al. 1987). Bei dem generell hohen geothermischen Gradienten im Oberkarbon-Perm (WOLF & HAGEMANN 1987, KEMPTER 1987) dürfte es sich bei den oxidierenden Wässern um tiefthermale Lösungen gehandelt haben. Die Temperatur könnte etwa den tiefsten gemessenen Homogenisationstemperaturen entsprechen (100°C). Es könnte sich um die Wässer eines topographiekontrollierten, oberflächennahen Fliesssystems handeln, das, abgesehen von der Temperatur, dem heutigen ähnlich ist.

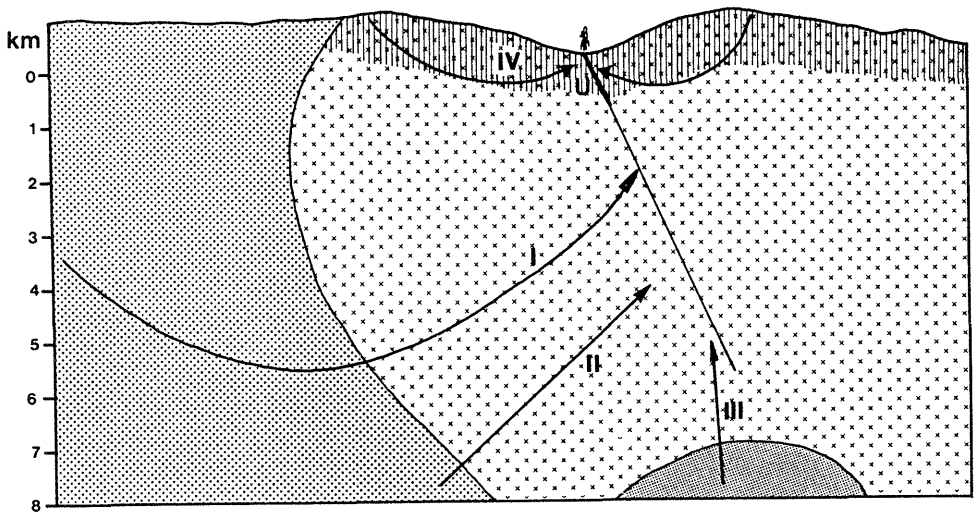



**Fig. 30:** Schematische Darstellung der möglichen Fluidzirkulationswege bei der Bildung der Lagerstätte Krunkelbach im Oberkarbon. I-III: Reduzierende, heisse Lösungen (I meteorisch, II metamorph, III magmatisch), IV: Oxidierende, oberflächennahe Wässer, uranreich. Senkrecht schraffiert: Wahrscheinlicher Herkunftsbereich des in derLagerstätte konzentrierten Urans.

Durch Mischung von Fluid I mit Fluid II oder durch Reaktion des oxidierenden Fluids mit einem von Fluid I abgesetzten sulfidischen Erz konnte das Uran ausgeschieden werden. Die Verknüpfung der Vererzung mit tektonischen Deformationen und hydrothermaler Brekzienbildung lässt vermuten, dass der Mechanismus der Lagerstättenbildung durch tektonische Aktivität kontrolliert war. SIBSON (1987) schliesst aufgrund theoretischer Ueberlegungen und aus Feldvergleichen, dass es in Querbrüchen an Blattverschiebungen in hydrothermal aktiven Gegenden kurz nach tektonischen Ereignissen zu raschen Fluidbewegungen (seismic pumping), zu Mischungen von Fluids und zu hydrothermaler Implosion des Nebengesteins kommen kann, alles Mechanismen, die zur Lagerstättenbildung führen können. Die Bildung der Lagerstätte Krunkelbach kann analog durch relativ kurze, seismisch induzierte hydrothermale Paroxismen und dazwischenliegende Ruhephasen erklärt werden, während derer das Erz und langsahm aufsteigende reduzierende Hydrothermen mit oxidierenden Wässern reagieren konnten und es so zur partiellen Oxidation des sulfidischen Erzes und zur Ausscheidung von Pechblende kam. Ein Modell der möglichen Fluidzirkulationen ist auf Fig. 30 dargestellt. Die in Kap. 5 beschriebenen Beobachtungen von vermutlichen fossilen Mikroorganimen machen es wahrscheinlich, dass die tieftemperierten Prozesse durch Mikroorganismen beeinflusst waren. Dieses Modell kann die

meisten der in der Lagerstätte beobachteten Erscheinungen erklären:

- Die Verknüpfung mit tektonischen Störzonen
- Das häufige Auftreten hydrothermaler Brekzien
- Das Kochen der Hydrothermen
- Die sehr rasche Ausfällung einiger Mineralien (hochthermaler Chalcedon, Pechblende mit Faserstruktur)
- Die grossen Variationen der Sauerstoffugazität
- Den extremen geothermischen Gradienten von >200°C/km, welcher vermutlich den Perioden starker Aktivität im hydrothermalen System entspricht
- Die z.T. starken Variationen in der Sauerstoffisotopenzusammensetzung aufeinanderfolgender Quarzgenerationen
- Das Auftreten von fraglichen biogenen Strukturen in hydrothermalem Quarz

Das vorgeschlagene genetische Modell hat grosse Aehnlichkeit mit dem von HOEVE & SIBBALD (1978) postulierten Modell für die Genese der unconformity-type-Lagerstätten im Athabasca-Basin. Es handelt sich um eine Kombination der "per-descensum"-Hypothesen (BARBIER 1974) mit den "aszendenten" Theorien. Eine solche Kombination lässt sich auch auf andere Lagerstätten anwenden. Die "per-descensum"-Theorien können nur den U-Gehalt, die "aszendenten" Theorien die hochhydrothermalen Erscheinungen, nicht aber den U-Gehalt von Uranlagerstätten erklären. Die Mischung oberflächennaher, oxidierender Lösungen mit stark reduzierenden metamorphen resp. Formationswässern wurde aufgrund stabiler Isotope auch für Uranvorkommen in den französischen Alpen gefordert (NEGGA et al. 1986). Neu ist die Inbetrachtziehung mikrobieller Prozesse bei der hydrothermalen Lagerstättengenese.

Die Nebengesteinsalteration ist im wesentlichen ein Na<->K Austausch und eine Hydratation. Diese Umwandlung kann das Resultat einer Equilibrierung aufsteigender Hydrothermen mit dem Nebengestein bei tieferen Temperaturen sein. Nach dem empirischen Na-K-Thermometer nach TRUESDELL (in HENLEY et al. 1984, Tab. 3.2) ist das molare Na/K-Verhältnis (im Gleichgewicht mit Albit, Kalifeldspat, Quarz) bei 300°C 7.3, bei 200°C hingegen 15. Bei einer Abkühlung hydrothermaler Lösungen im Gleichgewicht mit diesen Mineralien muss also zwangsläufig eine K-Phase (Illit) gebildet und/oder eine Na-Phase (Plagioklas) zerstört werden. In der Nähe der Erzgänge ist von der Gesteinsumwandlung auch der Kalifeldspat betroffen; dies ist auf einen relativ tiefen pH (3.3 bei 250°C) in den hydrothermalen Lösungen zurückzuführen, möglicherweise bedingt durch die Dissoziation von HCl beim Abkühlen der Lösungen. Der höhere Oxidationsgrad der umgewandelten Gesteine ist auf den Einfluss der oberflächennahen, oxidierenden Lösungen und eventuell auf mikrobielle Prozesse zurückzuführen.

Die variszische Geschichte der Lagerstätte Krunkelbach kann wie folgt zusammengefasst werden: Nach der Intrusion des Bärhaldegranits (333 ± 3 Ma) erfolgte eine Hebung, die um 300 Ma abgeschlossen war. Zu dieser Zeit war eine intensive Tektonisierung des oberflächennahen Kristallins im Gange. In einem hohen geothermischen Gradienten waren hydrothermale Konvektionssysteme aktiv. Durch die Wechselwirkung von aufsteigenden Hydrothermen mit relativ oberflächennahen, oxidierenden Lösungen kam es zur Lagerstättenbildung. Der hohe geothermische Gradient, welcher für die Fluidzirkulation verantwortlich ist, dürfte mit dem Aufsteigen saurer Magmen im Oberkarbon/Perm sowie mit einer intensiven Zerklüftung zusammenhängen.

## 5.2. Postvariszische hydrothermale Überprägung

Ueber Ereignisse zwischen ca. 300 Ma und ca. 60 Ma gibt es keine gesicherten Hinweise. Mesozoische K/Ar-Alter (3.2.) sind vermutlich als Mischalter zu deuten. Im Uran-Blei-System ist ein tertiäres Ereignis bei 64 ± 6 Ma (WENDT et al. 1979) resp. 50 ± 8 Ma (EIKENBERG 1988) dokumentiert. Etwa zur gleichen Zeit intrudierte 1 km östlich der Lagerstätte ein Melilith-Nephilinit-Gang (HORN et al. 1972, 42 ± 7 Ma). MICHALSKI (1987) erhielt ein Apatit-Spaltspurenalter von 47 ± 2 Ma für eine Probe aus dem Steinbruch Rotwasser, 4.5 km NE der Grube Krunkelbach. Dieses Alter dokumentiert die Abkühlung des Gesteins auf 100°C. Das tertiäre Sekundäralter der Lagerstätte Krunkelbach kann mit grösster Wahrscheinlichkeit mit einem hydrothermalen Ereignis mit hochsalinen Na-Ca-Cl-Lösungen und Temperaturen von 150 bis 200°C korreliert werden ($\partial^{18}O$ 0 bis +5‰, $\partial D$ -52 bis -40‰). Bei einer Versenkung von maximal 1.7 km entspricht dies einem geothermischen Gradienten von 75 - 105°C/km. Markasit in der Lagerstätte hat dieses Ereignis überlebt. Dies spricht gegen eine lange Erwärmung auf >160°C (MUROWCHICK & BARNES 1986). Während dieses Ereignisses wurde die bestehende Mineralogie der Erzgänge nur geringfügig überprägt. Es kam zu einer partiellen Mobilisation des radiogenen Bleis aus den Pechblenden, abhängig von deren Ausbildung. Das Blei wurde teilweise als Clausthalit im Erz gebunden, teilweise offenbar über grössere Distanzen mobilisiert. Ein Teil der Hämatitisierungserscheinungen dürfte mit diesem Ereignis zusammenhängen. Lokal stark oxidierende Bedingungen im Erz könnten durch Radiolyse der hochsalinen, chloridreichen Lösungen bedingt sein. Neue, erzfreie Gänge vorwiegend mit Baryt, Fluorit, Calcit und wenig Quarz wurden gebildet. Das Ereignis war mit tektonischer Aktivität (Rheingrabenbildung) verbunden, welche vor allem im Gangquarz die Bildung vieler sekundärer fluider Einschlüsse bewirkte. Ein mesozoisches Alter der hydrothermalen Überprägung erscheint im Falle von Menzenschwand unwahrscheinlicher als ein tertiäres, obwohl Baryt-Fluorit-Gänge im Schwarzwald oft mesozoisch zu sein scheinen (Kap. 3.2., MERTZ 1987, DILL 1988).

## 5.3. Oxidation der Lagerstätte

Nach Untersuchungen von Spaltspuren in Apatit (MICHALSKI 1987) wurde das Kristallin des Südschwarzwaldes (10 Proben) vor 29 - 70 Ma auf 100°C abgekühlt (Mittel 49, Median 52, s 15). Es bestehen grosse regionale Unterschiede in den Spaltspurenaltern, was MICHALSKI (1987) als das Resultat differentieller Hebung deutet. Für die Abkühlung auf 60°C erhielten MICHALSKI (1987) und WAGNER (1988) Alter von 19 bis 27 Ma. Die Hebung des Schwarzwaldes und die Erosion des Deckgebirges lassen sich in zwei Phasen unterteilen, eine vormiozäne und eine im mittleren Miozän einsetzende (MÜLLER et al. 1984).

Das Alter der bei der Oxidationsphase gebildeten sekundären Uranmineralien (3.5.) liegt zwischen 250 und 340 ka ($^{234}U/^{230}Th$) resp. <10, <3, <2.5 Ma (U/Pb, EIKENBERG 1988). Die sekundären Uranmineralien sind somit nicht rezent (postglazial). Mit dem Ergebnis, dass der Hauptteil der Lagerstättenoxidation nicht im heutigen Fliesssystem stattfindet, stimmen die stabilen Isotope der Oxidationsprodukte (Tonmineralien, Goethit, Baryt) überein (3.3.), welche für ein im Vergleich zu heute wärmeres Klima sprechen. Nach den quartären Altern der U-Sekundärmineralien handelt es sich bei dieser Warmzeit am ehesten um das Mindel-Riss-Interglazial. Während der Oxidationsphase haben tektonische Bewegungen stattgefunden. Es kam zur Bildung von Klüften, die nur von Oxidationsprodukten gefüllt sind. Damit ist eine quartäre tektonische Aktivität im Hochschwarzwald belegt.

Seit Beginn der Oxidationsphase dürften die heutigen Bedingungen für das Fliesssystem gelten, d.h. im höchsten Gebiet (Feldberg) infiltrieren Niederschlagswässer ins Kristallin und gelangen niedrigmineralisiert und mit hohem Sauerstoffgehalt bis in den Lagerstättenbereich.

# 6. REZENTES FLIESS-SYSTEM

## 6.1. Regionale Hydrogeologie

Ueber die Hydrogeologie der Region Feldberg-Menzenschwand ist relativ wenig bekannt. Eine hydrogeologische Uebersicht gibt PRIER (1981), einige hydrogeologische Details über das Krunkelbachtal finden sich in SCHNEIDER (1971). Im allgemeinen wird die Wasserführung im Kristallin des Schwarzwaldes als unbedeutend eingestuft (PRIER 1981). In der Grube Krunkelbach fallen jedoch bis in 240 m Tiefe bedeutende Mengen von Kluftgrundwasser an. Im Folgenden sind die wichtigsten klimatischen Parameter der Feldbergregion zusammengestellt (hauptsächlich nach PRIER 1981):

| | *Höhe* | *Mittl. Temp.* | *Mittl. Niederschlag* |
|---|---|---|---|
| Menzenschwand | 885 | 5°C | 1680 mm |
| Feldberg | 1468 | 4°C | 1732 mm |

Die wichtigsten oberirdischen Entwässerungssysteme der Feldbergregion sind:

- Menzenschwander Alb --> S
- Bernauer Alb --> S
- Schwarza --> S
- Seebach --> E (Wutach)
- Haslach --> E (Wutach)
- Brugga, St. Wilhelmer Talbach --> N (Dreisam)
- Wiese --> W
- Prägbach --> SW

Alle diese Gewässer fliessen in den Rhein. Vor der Wutachablenkung im Hochwürm (PAUL 1971) bildete der Feldberg die Wasserscheide zwischen Donau und Rhein, Ur-Seebach und Ur-Haslach waren Donauoberläufe. Grössere Seen der Region sind der Schluchsee (930 m ü.M., aufgestaut), der Titisee (846 m ü.M.) und der Feldsee (Karsee am Ostabhang des Feldbergs, 1109 m ü.M.).

Die wichtigsten nutzbaren Grundwasserleiter der Region sind die in z.T beträchtlicher Mächtigkeit vorkommenden Hangschuttmassen und die quartären Talfüllungen mit Mächtigkeiten bis 50 m (Menzenschwander Tiefbrunnen). Hangschuttquellen sind am Feldberg und im oberen Albtal sehr verbreitet. Im Bereich der Grube sind die Kohlerbrunnenquellen (ca. 920 m) und eine Quelle am Rabenfelsen (1200 m) zu erwähnen. Während der Schneeschmelze sind zudem mehrere starke Wasseraustritte aus dem Quartär im unteren Krunkelbachtal zu beobachten. Die Kohlerbrunnenquellen zeigen starke niederschlagsbedingte Schüttungsschwankungen (PRIER 1981). Einige Details über die lokalen Grundwasserverhältnisse im Krunkelbachtal im Jahr 1963, also kurz nach dem Beginn der Aufsuchungsarbeiten (1961) gibt SCHNEIDER

(1973). Danach wurde die in nächster Nähe der Grube gelegene Hangemattquelle durch die Stollen über verlehmte Störungen stark beeinflusst, nicht jedoch die etwas weiter östlich gelegenen Quellen 2-5 (Kohlerbrunnenquellen). Der Hangschuttaquifer hat nach SCHNEIDER (1973) im Bereich der Grube eine Mächtigkeit von 5 - 10 m. Währenddem die Hangschuttquellen starken, niederschlagsbedingten Schüttungsschwankungen unterworfen waren (Faktor 9.5 bis 48), schwankte die Schüttung des Stollenausflusses aus dem Kristallin (Stollen 1 bis 3, 0.3 bis 2 l/s) nur um einen Faktor von 1.3 bis 1.9. Der die Lagerstätte benennende Krunkelbach ist ein westlicher Zubringer (3.4 km) der Menzenschwander Alb. Für die Grube und die Wasserprobenstellen an den Bächen wurden folgende oberirdische Einzugsgebiete bestimmt:

| | | *Einzugsgebiet* | *$km^2$ Mittlere* | *Höhe* |
|---|---|---|---|---|
| Krunkelbach: | Probestelle (MEN4) | 2.99 | | 1210 m |
| | Grube | 3.69 | | 1187 m |
| | Mündung M. Alb | 5.17 | | -- |
| Menzen- | Probestelle (MEN5) | 3.84 | | 1205 m |
| schwander Alb: | Mündung Kr.-bach | 6.46 | | -- |

Aus der Grube Krunkelbach werden 25 bis 30 l/s Wasser abgepumpt (mündl. Mitt. W.D. Bültemann). Im September 1987 (MENE-Proben) waren es rund 28 l/s. Bei einem mittleren Niederschlag von 1700 mm/Jahr entspricht dies rund 14% des im oberirdischen Einzugsgebiet der Grube gefallenen Niederschlags. Da nur ein geringer Teil des Niederschlags ins Kristallin eindringen dürfte, muss die Grube einen starken Einfluss auf die regionalen Kluftgrundwässer haben. MATTHESS & UBELL (1983) geben für das Kristallin im Odenwald eine Grundwassererneuerungsrate von 60 - 95 mm pro Jahr an. Bei einer Erneuerungsrate von 100 mm pro Jahr müsste das Einzugsgebiet der Grube 8.8 $km^2$ betragen, ohne dass es zu einer regionalen Grundwasserspiegelabsenkung kommen würde. Die in der Grube anfallende Wassermenge ist stark von den Niederschlägen und der Schneeschmelze abhängig.

## 6.2. Wasserfliesssysteme in der Grube Krunkelbach

### 6.2.1. Generelle Beschreibung

Infolge der hohen Pumprate fallen in der Grube Krunkelbach oberhalb der 240 mS nur geringe Wassermengen aus Bohrungen und aus einer langen Strecke nach W (60 mS) an. Der Hauptteil der Beobachtungen über Wasserfliesssysteme wurde auf der 240 mS gemacht. Die wichtigsten Wasserfliesswege der Grube liegen in der Krunkelbachstörung und in Parallelstörungen. Stark wasserführend sind auch nicht vererzte Calcit- und Fluoritgänge im 1. und 2. Querschlag N (240 mS). Eine stark wasserführende Störung wurde SW des Schachtes angebohrt (Probestelle MEN13, 50 - 75 m Tiefe). In

Schrägbohrungen von der 240 mS bis in Tiefen unter 300 m erwiesen sich ebenfalls die Krunkelbachstörung und der im 1. Querschlag N aufgeschlossene Fluoritgang als Hauptwasserleiter. In der Krunkelbachstörung entstanden durch die mehrphasige Tektonisierung teils nur schwach verkittete Brekzien mit bis 20 cm grossen Hohlräumen. In solchen Zonen wurden Wasserzutritte mit bis 10 l/s beobachtet (siehe Beilage 1:F). Die Krunkelbachstörung ist vor allem im Norden stark wasserführend. Im südlichen Teil der 240 mS ist sie tonig ausgebildet und völlig frei von Wasserzutritten (Beilage 1:E). Es ist unsicher, wie weit sich diese tonige Ausbildung nach Süden fortsetzt. Der Gang 2 führt nur relativ wenig Wasser. Am stärksten ist seine Wasserführung in einem Bereich von etwa 20 m Länge nördlich des Schachtes (Tropfwasser, Probestellen MEN26,27,28). In anderen Bereichen des Ganges 2 wurden nur geringe Tropfwas-serzutritte beobachtet. Aufgrund der hohen Makroporosität in Brekzien muss die Krunkelbachstörung auch auf der 60 mS stark wasserführend gewesen sein. Verstärkte Bergfeuchte in den Gängen 1, 2 und 12 (60 mS) zeigt ebenfalls eine erhöhte Durchläs-sigkeit dieser Zonen an. Eine Beschreibung der Wasserfliesswege, aus denen die Wasserproben stammen, ist im Anhang 2 enthalten. Die Wasserprobenstellen sind auf Fig. 31, 32 und 56 eingetragen.

Ausserhalb der erwähnten Störungen fallen nur geringe Tropfwassermengen aus steilstehenden, meist N-S streichenden Klüften an. Strecken im frischen Granit sind völlig frei von erkennbaren Wasserzutritten. Es bestehen also grosse Unterschiede zwischen der Durchlässigkeit des frischen Granits und von hydrothermal/tektonisch beanspruchten Zonen.

Da in der Grube die hauptsächlichen wasserführenden Zonen parallel zur Krunkelbachstörung (NNW-SSE) verlaufen und in den Luftbildern eine gleichartig streichende Störung bis auf den Feldberg verfolgbar ist (Fig. 2), wird angenommen, dass das in der Grube anfallende Wasser im wesentlichen aus der NNW-Fortsetzung der Krunkelbachstörung stammt. Dies wird durch die stabilen Isotope (6.3.3.), durch die Gasgehalte (6.5.) und durch die Kolloidfracht (6.2.4.) gestützt. Fig. 33 zeigt ein Profil im (aus Luftbildern abgeleiteten) Streichen der Krunkelbachstörung durch die Grube und den Feldberg. Infolge der Lage der Grube in einem relativ tief eingeschnittenen Tal nahe des Feldbergs kann angenommen werden, dass im Bereich der Lagerstätte in ungestörter Situation Grundwasserexfiltration stattgefunden hat. Heute übt die Grube eine starke Entwässerungswirkung aus, was zum Mischen relativ alter, tiefer Grundwässer mit oberflächennahen, jungen Grundwässern führt. Unter der Annahme einer durchschnittlichen Mächtigkeit der wasserführenden Zone von 1 m mit 10% Porosität (0.1 $m^3$ Wasser pro $m^2$ Störung) müssten pro Jahr rund 8.8 $km^2$ Störung entwässert werden. Dies entspricht grob der Fläche der Störung unter dem Feldbergmassiv bis 300 m ü.M. Da auch nach mehrjährigem Pumpen der Tritiumgehalt nicht wesentlich angestiegen ist, muss das Volumen der wasserführenden Störungen wesentlich grösser sein.

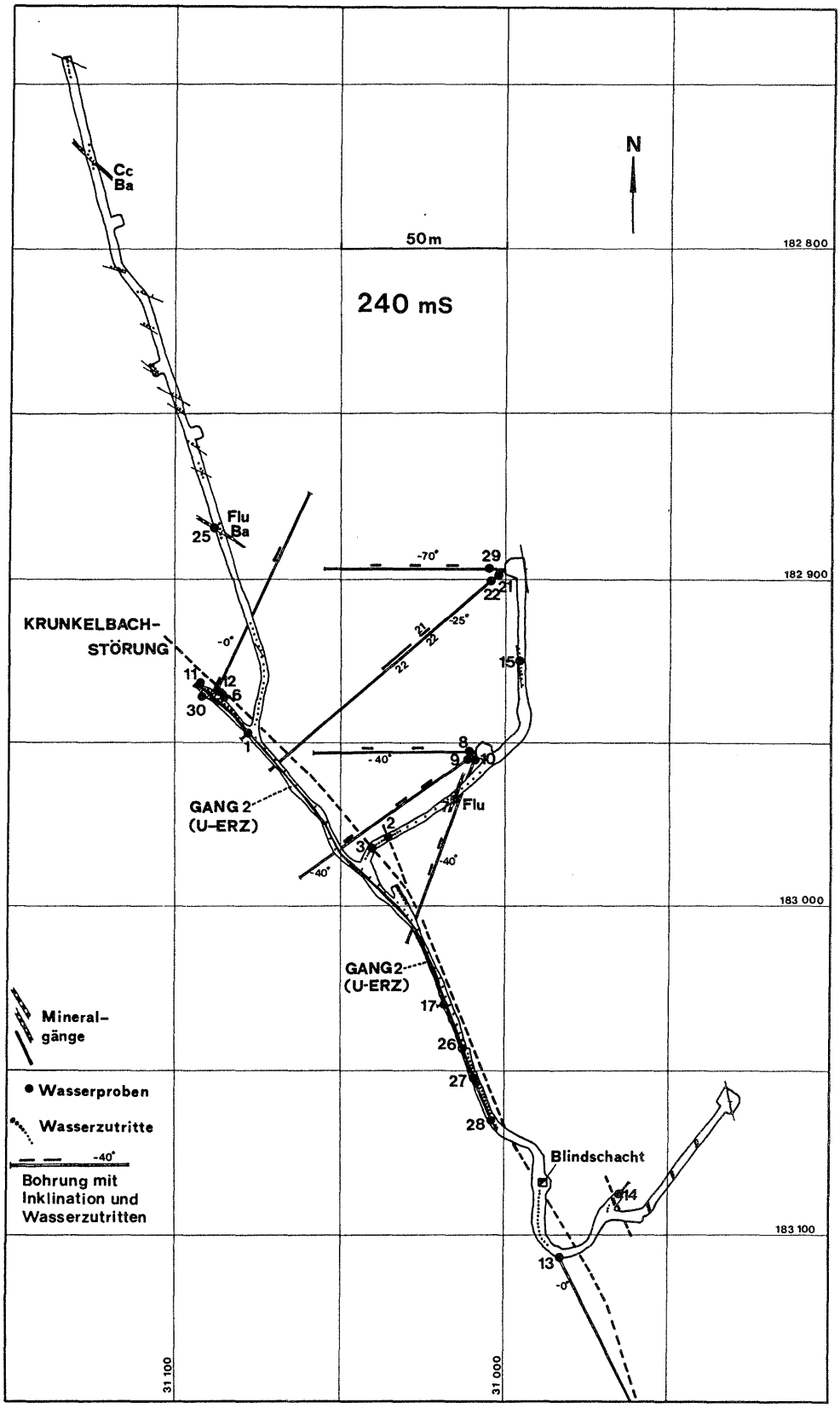



**Fig. 31:** Grundriss der 240 mS, Grube Krunkelbach, mit Wasserprobestellen und Wasserzutritten

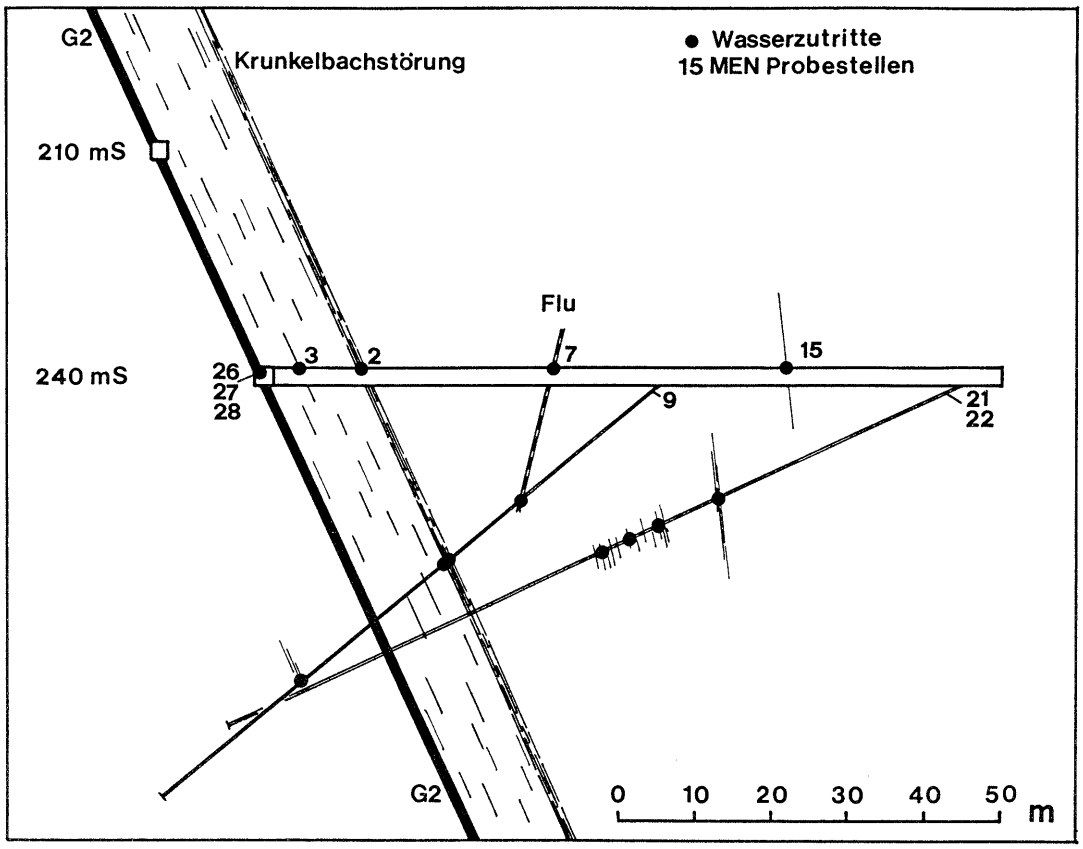



Fig. 32: Schematisches Profil durch Gang 2, Brekzienzone und Krunkelbachstörung auf dem Niveau der 240 mS mit Lage der beprobten Bohrungen und Wasserzutritte.

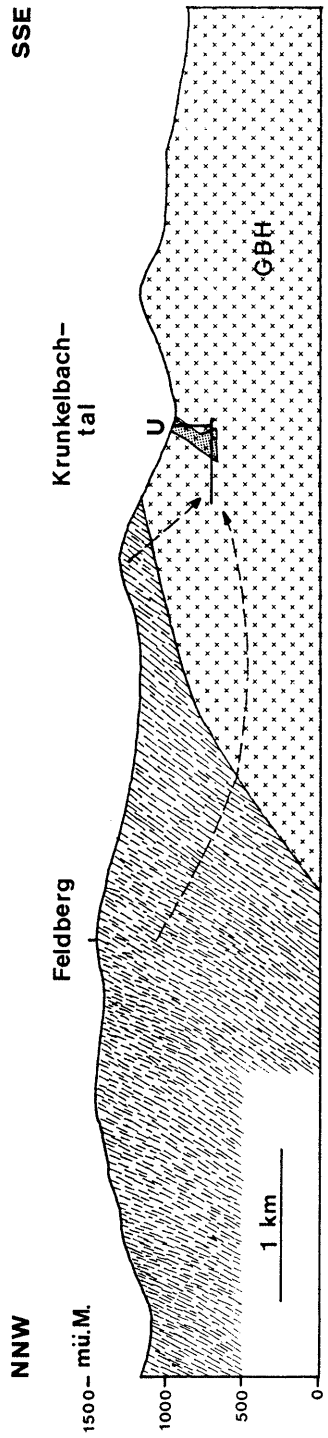



**Fig. 33:** NNW-SSE-Profil durch Feldberg und Grube Krunkelbach mit vermuteten Hauptfliesswegen der Grundwässer.

### 6.2.2. Porositäten

Porositätsbestimmungen wurden an Proben von frischem und umgewandeltem Granit, Gangmaterial und an einigen Proben aus wasserführenden Zonen durchgeführt. Die Porositätsbestimmung erfolgte durch Wasseraufnahme im Vakuum (BÜHLER 1986), die Bestimmung des Raumgewichtes durch Auftriebsmessung in Quecksilber. Bei der Wasseraufnahme im Vakuum wird der offene Porenraum bestimmt. Diese Methode ist für nicht quellende Proben geeignet und liefert besonders bei niedriger Porosität die besten Werte, da grosse Proben (bis mehrere 100 g) untersucht werden können. Die Mittelwerte der Porositäten (Vol.%) und Raumdichten werden im Folgenden verglichen:

Mittlere Porositäten und Raumgewichte verschiedener Gesteinstypen.

| | *n* | *Poros. (vol%)* | *s* | *Raumdichte* | *s* |
|---|---|---|---|---|---|
| Frischer Granit | 8 | 0.44 | 0.09 | 2.60 | 0.02 |
| Umgew. Granit | 43 | 4.46 | 3.12 | 2.54 | 0.08 |
| Gangquarz | 7 | 0.51 | 0.28 | 2.63 | 0.03 |
| Erzproben | 50 | 2.94 | 2.84 | 2.69 | 0.20 |
| Oxidiertes Erz | 12 | 4.99 | 3.97 | 2.65 | 0.25 |
| Qz-Flu-Brekzie | 4 | 18.9 | 11.2 | 2.26 | 0.29 |

Die Porosität der frischen Granite entspricht mit 0.44% recht gut den Werten, welche WADDEN & KATSUBE (1982) für frische kanadische Granite angeben (0.31 ± 0.07 %, n = 16). Die umgewandelten Granite besitzen eine im Mittel 10fach höhere Porosität (maximal 16.2%) als die frischen Typen. Die Porosität in den Erzgängen ist sehr heterogen verteilt, reine Gangquarze sind wenig porös, oxidierte vererzte Partien weisen die höchste Porosität auf. Die Porosität der Wasserfliesswege kann anhand von Laboranalysen nicht gemessen werden, da die Porengrösse von oft mehreren cm zu grosse Proben erfordern würde.

### 6.2.3. Geometrie und Mineralogie der Wasserfliesswege

Der wichtigste Wasserfliessweg sind unvollständig zementierte Brekzien (Beilage 1:B). Die Brekzienkomponenten sind meist mit einer unterschiedlich mächtigen Schicht von nach der Brekziierung entstandenem hydrothermalem Quarz überzogen. Frei von solchen Ueberzügen sind z.T. schwach umgewandelte Granite. Als Brekzienkomponenten kommen unterschiedlich umgewandelter Granit, Gangquarz, Erz und Fluorit vor. Teils ist das fliessende Wasser direkt mit dem schwach umgewandelten Granit (Quarz, Kalifeldspat, Muskowit, Illit) oder Quarzüberzügen in Kontakt; häufig ist die Oberfläche der Komponenten mit einer Schicht als Kolloid transportierter (Ti-reicher) Tonmineralien (Illit, Smektit, Kaolinit) überzogen. Grössere Hohlräume können vollständig mit

einem wasserreichen, wenig verfestigten Tonmineralsediment dieses Typs gefüllt sein, z.T. zusammen mit Mn-Hydroxiden. In einem Teil des Porenraumes sind plastische bis verhärtete, gorceixitreiche Sedimente enthalten.

Die Wasseraustritte aus dem Gang 2, 240 mS (MEN26,27,28) stammen aus brekziierten, quarzreichen, mit Pyrit und Pechblende vererzten Gangpartien. Proben aus den Erzgängen weisen oft grosse Drusen auf, die sicher auch mit Grundwasser gefüllt waren. Eine Beteiligung dieser Makroporen am aktiven Fliesssystem ist nur dann möglich, wenn sie gegenüber den Wasserleitern zugänglich sind. Diese Drusen enthalten sekundäre Uranmineralien (vorw. Uranocircit), Baryt, Quarz, Hämatit und Pyrit (mit frischen Kristalloberflächen).

Die Geometrie der wasserführenden Zonen ist sehr unregelmässig. Neben gangförmigen, einigermassen homogen durchlässigen Brekzien sind röhrenförmige Wasserleiter häufig. Die Ausbildung der wasserführenden Zonen ist durchaus vergleichbar mit den in PETERS et al. (1987) erläuterten Verhältnissen im Kristallin der Bohrung Böttstein. Vergleichbare Wasserfliesssysteme wurden auch in anderen Bohrungen in der Nordschweiz angetroffen (GAUTSCHI et al. 1986).

Eine starke Wasserführung weisen auch die Calcit-Fluorit-Baryt-Gänge der Hydrothermalphase III auf. Wasser zirkuliert hier auf nicht vollständig ausgefüllten Spalten, in sekundären, durch Calcit- und Fluoritlösung entstandenen Hohlräumen und in assoziierten Brekzien. Spaltenöffnungen bis über 10 cm sind in allen Fliesswegen keine Seltenheit. Das Wasser ist in Kontakt mit Baryt, Calcit, Fluorit, Mn- und Fe-Hydroxiden, Halloysit, Smektit, Illit und Gorceixit.

Etwas abweichend ist die Charakteristik der nur wenig Wasser führenden Tropfwasseraustritte (MEN15). Es handelt sich um Klüfte mit sehr geringer Oeffnung (<1mm), meist belegt mit hydrothermalen Tonmineralien (Illit, Illit/Smektit) und Calcit, Fluorit, Quarz.

Die Fliesswege der Proben MEN1, MEN13, MEN14 (Bohrlöcher) sind unbekannt. Die verschiedenen Typen der Fliesswege sind auf Fig. 34 dargestellt. Beilage 1 enthält Abbildungen typischer Fliesswege.

Auf der folgenden Zusammenstellung sind die in den verschiedenen Wasserfliesswegen angetroffenen Mineralien aufgelistet:

| | *Krb.-Störung* | *Gang 2* | *Cc-Flu-Gänge* | *Klüfte* |
|---|---|---|---|---|
| Quarz | x | x | x | x |
| Kalifeldspat | x | | x | x |
| Muskowit | x | | x | x |
| Illit | x | x | x | x |
| Cookeit | | x | | |
| Illit-Smektit | x | | | x |
| Kaolinit/Halloysit | x | x | x | x |
| Smektit | x | x | x | |
| Baryt | | x | x | |
| Fluorit | x | | x | x |
| Fe-Hydroxide | x | x | x | x |
| Mn-Hydroxide | x | x | x | x |
| Gorceixit | x | x | x | |
| Calcit | | | x | x |
| Pyrit | | x | | |
| Hämatit | x | x | x | x |
| Pechblende | | x | | |
| U-Sekundärmineralien | | x | | |
| U-Si-Al-Hydroxide | | x | | |

### 6.2.4. Suspendierte Stoffe im Grundwasser

Die Grundwässer der Grube Krunkelbach enthalten suspendierte Stoffe. Meist ist die Konzentration zu gering, um optisch aufzufallen. Nur in wenigen Fällen (Probestelle 29) ist der Suspensionsgehalt so hoch, dass das Wasser milchig-trübe wirkt. Die suspendierten Stoffe wurden untersucht, um Hinweise über die Mineralogie der durchflossenen wasserführenden Zonen zu erhalten. Wasserproben von 2 bis 15 l wurden im Labor durch ein 0.22µ Milliporefilter filtriert. In einem Fall wurde ein Filterhalter direkt in der Grube an einen Hahn angeschlossen (MEN13). Die Menge der suspendierten Stoffe wurde gravimetrisch bestimmt. Die Filterrückstände wurden röntgenographisch (Diffraktometer, Guinieraufnahmen), mikrosondenanalytisch und mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht.

Die Resultate der Konzentrationsbestimmungen und der tonmineralogischen Untersuchungen sind auf Tab. 23, Mikrosondenanalysen der Suspensionen auf Tab. 11 aufgeführt.

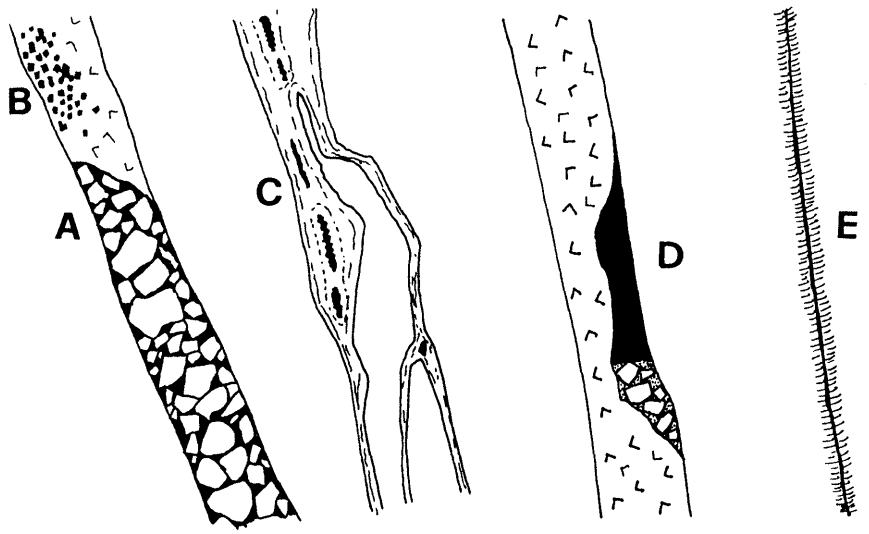



**Fig. 34:** Schematische Darstellung typischer Fliesswege in der Grube Krunkelbach (Porenraum = schwarz).
A: Unzementierte Brekzien, vor allem in silifizierten Störungen (Krunkelbachstörung). Mächtigkeit wenige cm bis >1 m.
B: Fluoritlösungsporen, wenige mm gross. Krunkelbachstörung.
C: Offene Drusen in Quarzgängen (Erzgänge, Krunkelbachstörung). Grösse der offenen Drusen bis einige cm.
D: Hohlräume in postvariszischen Baryt-, Fluorit- und Calcitgängen, bis einige Dezimeter gross. Entstehung durch Lösung und/oder tektonische Bewegungen.
E: Klüfte im nur wenig umgewandelten bis frischen Granit, belegt mit Tonmineralien und z.T.Calcit. Öffnungsbreite meist <1 mm (Tropfwasserzutritte).

Wasserprobenstelle MEN29 liefert ein hoch suspensionshaltiges Wasser (bis 6.77 g/l). Die geochemische Analyse dieses Materials (Tab. 14) und die Mikrosondenanalyse der Feinstfraktion (Tab. 11) zeigen, dass es sich um hydrothermale Tonmineralien handelt. Das Material stammt vermutlich aus einer hydrothermal vertonten Störung.

Die anderen untersuchten Wässer enthielten wesentlich geringere Mengen suspendierter Stoffe (0.006 bis 5.86 ppm, x = 1.63 ppm, s = 1.63 ppm).

### 6.2.5. Mineralogie und Geochemie der Tonmineralien (Fliesswege und Grobkolloide)

Die Tonmineralien in den Fliesswegen sind ein Gemenge von hydrothermal gebildetem Illit und bei der Oxidation entstandenem Kaolinit-Halloysit und Smektit (2.3.5.). Genau dieselbe Tonmineralassoziation bildet auch die Suspensionsfracht in den Wasserproben (Tab. 10). Unter dem REM (Fig. 52) sind plättchenförmige Tonmineralien (Illit) und röhrenförmige Halloysite unterscheidbar. Die Kristallinität des suspendierten Illits ist niedriger als diejenige des in der Lagerstätte vorkommenden Illits. Dies könnte durch die geringe Korngrösse bedingt sein. Chemisch unterscheiden sich die Tonmineralfraktionen aus wasserführenden Zonen (M49/1) und aus den Wasserproben signifikant von den hydrothermal gebildeten Tonen vor allem in den Gehalten von Fe, Mg, Ti, Mn, As und im $Na_2O/K_2O$-Verhältnis:

| | *Hydrothermale Tone* n = 8 | | *Suspension* n = 7 | |
|---|---|---|---|---|
| | x | s | x | s |
| $FeO_{tot}$ | 3.49 | 2.07 | 7.20 | 2.12 |
| $MnO_{tot}$ | 0.01 | 0.01 | 0.13 | 0.11 |
| MgO | 0.60 | 0.38 | 1.73 | 0.25 |
| CaO | 0.42 | 0.22 | 0.58 | 0.10 |
| $TiO_2$ | 0.02 | 0.02 | 0.39 | 0.11 |
| BaO | 0.13 | 0.15 | 0.28 | 0.16 |
| $As_2O_5$ | 0.02 | 0.02 | 0.13 | 0.07 |
| $K_2O/Na_2O$ | 0.010 | 0.003 | 0.022 | 0.008 |

Die gegenüber den hydrothermalen Tonmineralien erhöhten Gehalte von Fe, Ba, Mn und As können durch den Einfluss der Lagerstätte erklärt werden. Auffällig sind die hohen $TiO_2$- und MgO-Gehalte. Beide Elemente kommen im Bärhaldegranit und im Erz nur in geringer Konzentration vor. Eine über 10fache Anreicherung von $TiO_2$ in den Kolloiden gegenüber dem Bärhaldegranit scheint auf eine granitexterne Quelle der Kolloide hinzudeuten. Sie könnten aus illitisierten Störungszonen in den Gneisen des Feldberges stammen. Aufgrund der vermuteten Wasserfliesswege ergeben sich Transportdistanzen für die Kolloide von mindestens 1 km. Mit der Mikrosonde erfassbare Urangehalte wiesen nur 2 Proben von Kolloiden aus nicht im Erz fliessenden Wässern auf. Die Filterrückstände der uranreichen Wasserproben MENE26 und MENE27 sind jedoch deutlich U-haltig und enthalten nach mikroskopischem Befund amorphes U-Si-Al-Material (vgl. 2.4.5.). Aufgrund der Wasseranalysen an filtrierten und unfiltrierten Proben sowie den Mikrosondenanalysen des Filterrückstandes lässt sich für die Probe MENE26 der Anteil partikulär transportierten Urans berechnen. Aus der Differenz von filtriertem Wasser (1.42 ppm U) und unfiltriertem (1.50 ppm) ergibt sich ein Anteil von 4.1 % partikulärem U. Der U-Gehalt des Filterrückstandes (3.55 % U) und dessen Anteil im Wasser (2.0 ppm) ergeben 4.0 % partikuläres U.

## 6.3. Wassertemperatur und "environmental isotopes"

### 6.3.1. Wassertemperatur

Die Temperaturdaten sind zusammen mit den $\partial D$-, $\partial^{18}O$- und Tritiumwerten der Wasserproben auf Tab. 24 zusammengestellt. Weitere Temperaturmessungen sind in Fig. 35 und 36 eingetragen. Zwischen der Temperatur und der Tiefe der Probeentnahme besteht ein direkter Zusammenhang. Die Maximaltemperaturen, welche auf den verschiedenen Sohlen und in Bohrungen gemessen wurden, entsprechen einer annähernd linearen Tiefenzunahme mit einem Gradient von etwa 4°C pro 100 m. Dies ist ein lokaler, nicht topographiekorrigierter Gradient. Für die oberflächennahen Grundwässer wurde eine Temperatur von 5°C (mittlere Jahrestemperatur) angenommen. Der Punkt in 110 m Tiefe (Fig. 35) stammt aus CARLE (1975) und ist ein Messwert aus einer 1972 abgeteuften Bohrung im noch ungestörten System. Dieser Wert stimmt gut mit den neu gemessenen Maximaltemperaturen auf den verschiedenen Sohlen überein.

Auf der 240 mS wurden grosse Temperaturunterschiede zwischen den einzelnen Wasseraustritten beobachtet. Die Minimaltemperatur liegt mit 7°C nur wenig über der Temperatur der oberflächennahen Wässer, bei einer lokalen Ueberlagerung von rund 600 m. Die höchste Temperatur zeigt Probestelle MEN13 (14.3°C) mit einer lokalen Ueberlagerung von nur rund 230 m. Diese grossen Temperaturunterschiede werden durch eine Mischung sehr schnell infiltrierender, kalter Oberflächenwässer mit wärmeren, mit der Gesteinstemperatur übereinstimmenden Grundwässern erklärt. In einem Nord-Süd-Temperaturprofil der 240 mS (Fig. 36) ist erkennbar, dass die Wassertemperaturen im nördlichen Bereich (Querschlag II nach NE) stark abfallen, obwohl hier die Gesteinsüberdeckung am grössten ist (bis 600 m). Die sehr tiefen Wassertemperaturen in der NNW-Strecke der 240 mS unter dem Tischbaum (theoretischer Gradient 0.3°C/100 m) sprechen für anomal niedrige Felstemperaturen in diesem Bereich, eventuell bedingt durch hohe Infiltrationsraten in tektonisch gestörtes Gestein. Die grossen Temperaturunterschiede sind eindeutige Anzeichen für eine starke Störung des Fliesssystems durch die Entwässerung in der Grube.

Ueber längere Zeit durchgeführte Messreihen an mehreren Wasseraustritten ergaben durchwegs einen Temperaturanstieg, welcher zwischen 0.5 und 4.7°C in 2 Jahren liegt (Fig. 37). Dies könnte mit der fortschreitenden Entwässerung oberflächennaher Störungsbereiche zusammenhängen.

Die in verschiedenen Jahreszeiten gemessene Temperatur des Krunkelbaches und der Menzenschwander Alb schwankte zwischen 3 und 12°C. Beide Bäche führen auch im kältesten Winter Wasser, was auf Exfiltration von oberflächennahem Grundwasser zurückzuführen ist.

### 6.3.2. Tritium

Die Tritiumgehalte der Oberflächenwässer liegen in einem relativ engen Bereich von 23.2 bis 26.9 TU, Mittel 25.7 TU (1 Tritiumeinheit TU entspricht einem $^3H:^2H$-Verhältnis von $1:10^{18}$). Diese Werte entsprechen vermutlich dem mittleren Tritiumgehalt der oberflächennahen Hangschuttaquifere und liegen im Bereich von rezentem Niederschlag (<50 TU, MAZOR et al. 1986). Der Tritiumgehalt der Grubenwässer liegt bei grossen Variationen zwischen 2.8 und 26.3 TU (Mittel 14 ± 7 TU). Praktisch alle Grubenwässer enthalten somit einen Anteil von bombenproduziertem Tritium (nach 1953 infiltriertes Wasser). Das Fehlen von Wässern mit höheren Tritiumgehalten als in den Oberflächenwässern spricht gegen die Anwesenheit eines bedeutenden Anteils von Wasser, welches zwischen 1960 und 1970 infiltriert ist (müsste heute noch >50 TU aufweisen). Es wird angenommen, dass die Variation der Tritiumgehalte durch eine Mischung von tritiumarmem (<2.8 TU) Tiefenwasser, welches vor 1953 infiltrierte, mit tritiumreicherem, rezentem Oberflächenwasser zustande kommt. Deutlich höhere Tritiumgehalte und somit einen bedeutenden Anteil von Niederschlagswasser der 60er-Jahre enthalten die 1985 im Südschwarzwald entnommenen Grundwasserproben des Nagra Regionalprogrammes (Goerwihl, Grafenhausen, Erzgrubenquelle St. Blasien; 45.6 bis 74.8 TU).

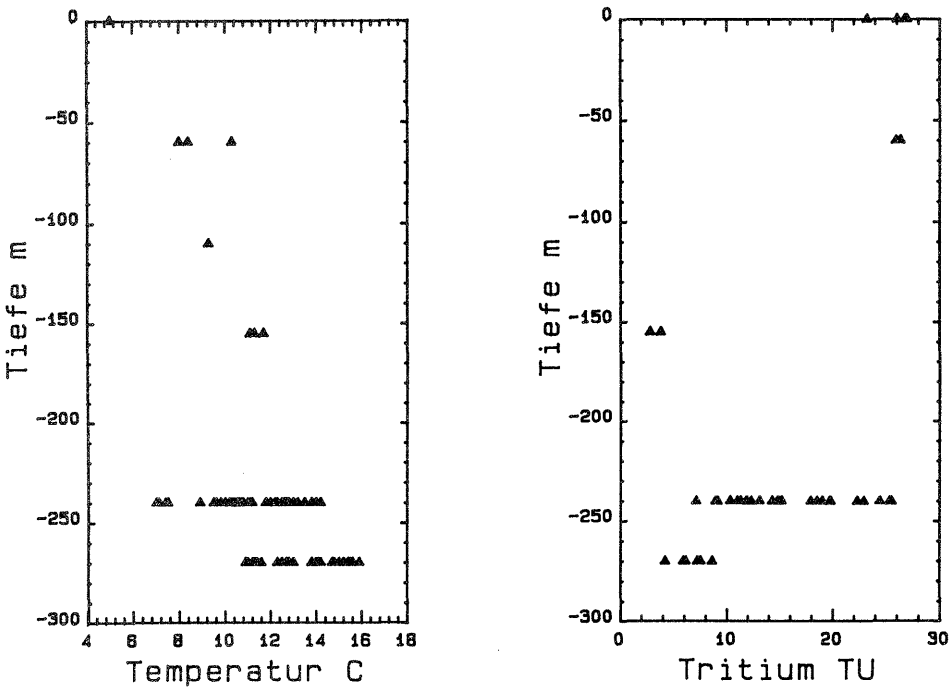



**Fig. 35:** Temperatur und Tritiumgehalt der Grundwässer als Funktion der Tiefe (unter 0 m Stollen = 942 m ü.M.).

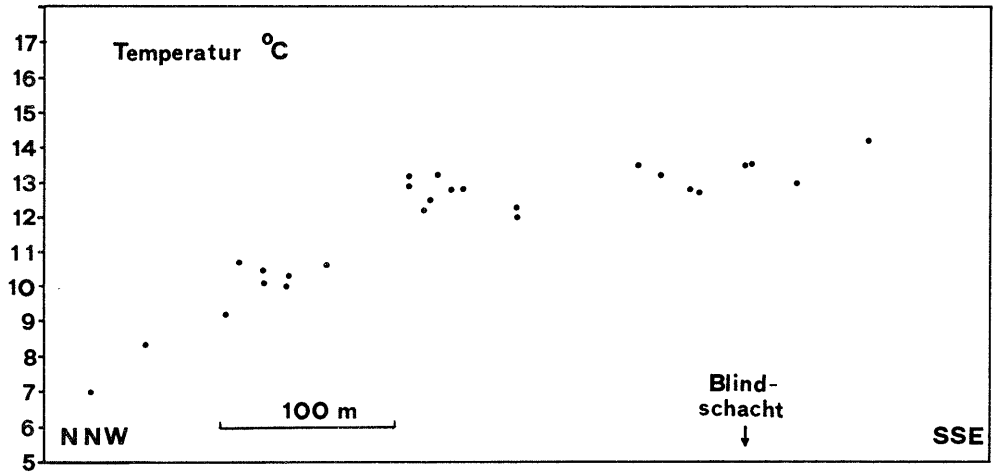



**Fig. 36:** Grundwassertemperatur auf der 240 m S, projiziert auf ein durch den Schacht verlaufendes NNW-SSE - Profil (Messungen vom 8.-10.9.87).

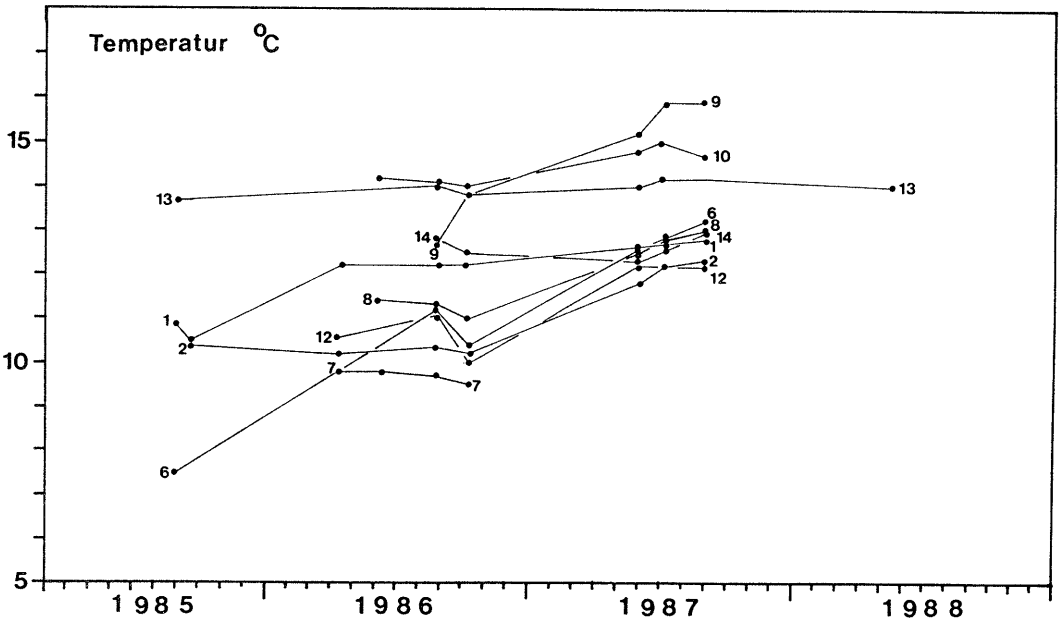



**Fig. 37:** Entwicklung der Wassertemperatur verschiedener Probestellen, 1985 - 1988.

Tritium entsteht auch in der Erdkruste durch Reaktion von Li mit Neutronen, welche durch die spontane U-Spaltung und durch ($\alpha$,n)-Reaktionen freigesetzt werden: Li(n,$\alpha$) H. Die auf unterirdische Produktion zurückzuführenden natürlichen Tritiumgehalte im Porenwasser sind im wesentlichen von der Porosität und den Gehalten an U, Th, B und Li im Gestein abhängig. ANDREWS & KAY (1982) schätzten den Tritiumgehalt im Porenwasser des Carnmenellis-Granits (Cornwall, 1% Porosität, 13.6 ppm U, 16.9 ppm Th, 15 ppm B) bei 500 ppm Li auf 0.95 TU. Für den Stripa-Granit schätzten NORDSTROM et al. (1985) den Tritiumgehalt des Porenwassers auf 0.1 bis 1 TU. (Diese Werte sind Maximalwerte unter der Annahme, alles produzierte Tritium sammle sich im Porenwasser an.)

Der Bärhaldegranit enthält rund 100 ppm Li und ist in den Gehalten von B, U und Th dem Carnmenellis-Granit ähnlich. Es wären natürliche Tritiumgehalte von maximal rund 0.2 TU zu erwarten (nach Tab. 2 in ANDREWS & KAY 1982). Die Li-Analysen (Tab. 25) haben bestätigt, dass die Erzgänge und das unmittelbar angrenzende Nebengestein das Li-Mineral Cookeit enthalten. Die Kombination hoher Li- (bis 6000 ppm) und U-Gehalte dürfte somit zu einer relativ hohen Tritiumproduktion im Erz führen. Da jedoch schwer abzuschätzen ist, welche Mengen des im Mineralgitter produzierten Tritiums ins fliessende Wasser gelangen, ist der Einfluss des in der Lagerstätte produzierten Tritiums auf das Grundwasser unbekannt.

Der Tritiumgehalt zeigt eine sehr ähnliche Tiefenabhängigkeit wie die Temperatur (Fig. 35). Generell ist eine Abnahme des Tritiumgehaltes mit der Tiefe feststellbar. 2 Proben der 60 mS zeigen mit 26.1 ± 0.3 TU rezente Werte. Das tritiumärmste Wasser (2.8/3.8 TU) stammt aus einer Bohrung der 155 mS. Auf der 240 mS ist wie bei der Temperatur eine grosse Variation der Tritiumgehalte feststellbar (7.1 - 25.5, Mittel 16 ± 5 TU). Somit deuten die Tritiumdaten analog zu den Temperaturen auf eine intensive Mischzone auf der 240 mS. Die höchsten Tritiumgehalte zeigen Proben aus dem Gang 2. Möglicherweise findet hier eine sehr rasche Infiltration entlang von verritzten Gangpartien statt. Da die T-Gehalte praktisch identisch sind wie in den Oberflächenwässern, ist unterirdische Produktion als Ursache unwahrscheinlich. Eine Aenderung der T-Gehalte in einem Nord-Süd-Profil ist nicht erkennbar (kälteste Wasserzutritte wurden nicht beprobt).

Relativ niedrige Tritiumgehalte zeigen Proben aus Bohrungen unter das Niveau der 240 mS (4.2 - 8.6, Mittel 6.6 ± 1.5 TU). Aufgrund dieser Resultate ist der Tritiumgehalt hauptsächlich vom Mischungsverhältnis alt:jung abhängig. Da der Tritiumgehalt durch unterirdische Produktion gering sein dürfte (vermutlich <0.5 TU), kann der prozentuelle Anteil von sehr jungem

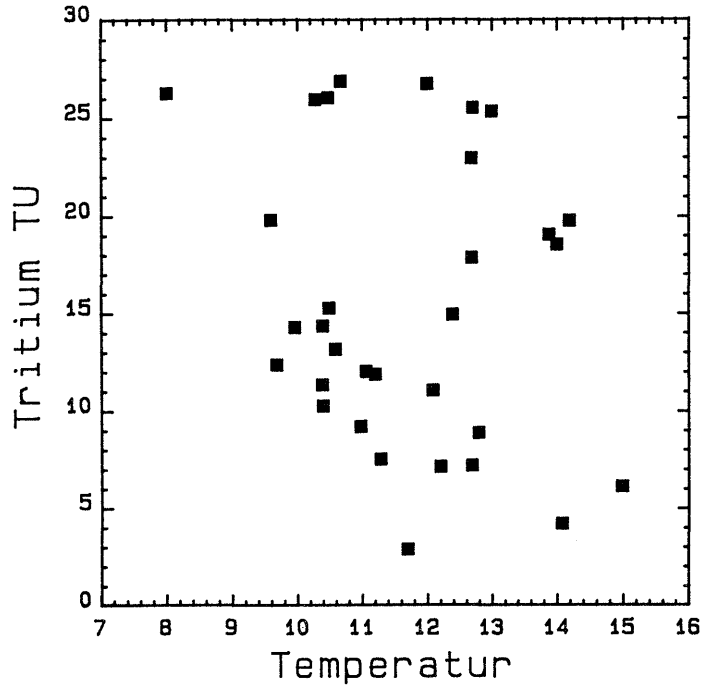



**Fig. 38:** Abhängigkeit des Tritiumgehaltes von der Wassertemperatur.

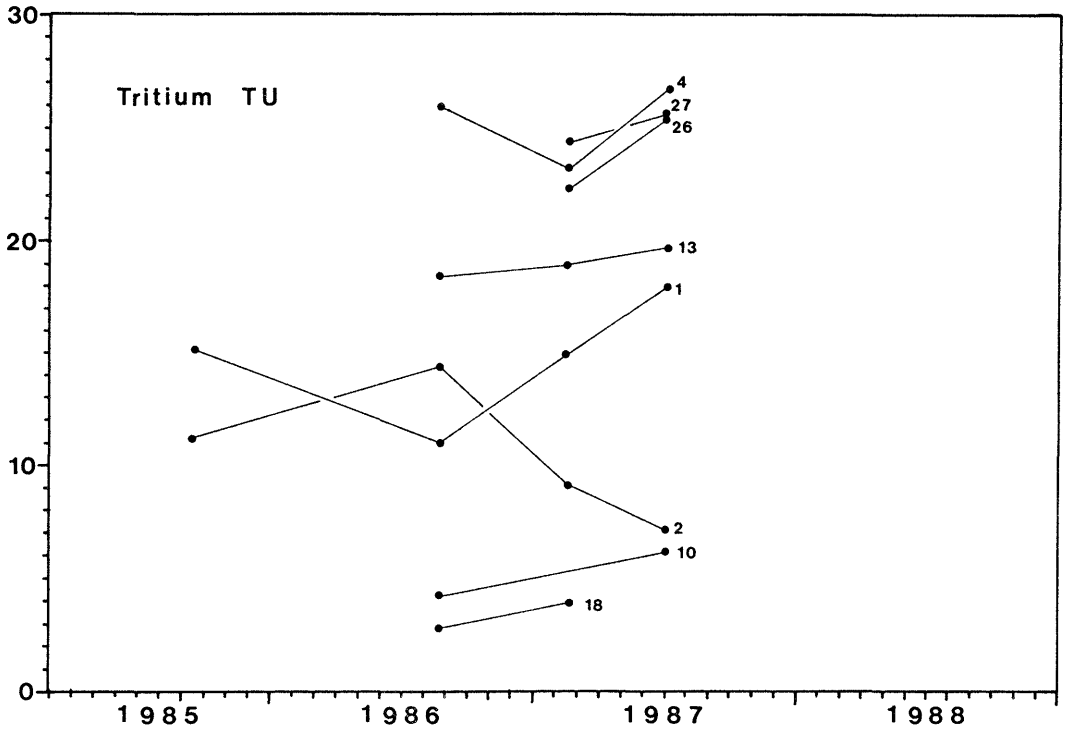



**Fig. 39:** Entwicklung des Tritiumgehaltes verschiedener Probestellen, 1985 - 1987.

Wasser näherungsweise durch Multiplikation der TU-Werte mit 4 erhalten werden (Annahme: Oberflächenwässer mit 25 TU sind 100% rezent). Somit ergeben sich für die tritiumärmsten Bereiche immer noch Anteile von rund 13% (155 m) und 25% (unter 240 m) rezentem Wasser.

Ein Temperatur-Tritium-Plot (Fig. 38) zeigt, dass im allgemeinen die wärmeren Wässer tritiumärmer sind. Daneben gibt es auch tritiumreiche Wässer mit relativ hoher Temperatur (MEN13). Offensichtlich spielen Mischungen kalter, T-reicher mit warmen, T-armen Wässern und die Erwärmung T-reicher Wässer ohne Mischung nebeneinander. Bei mehrfach beprobten Stellen ist in 3 Fällen eine Entwicklung zu wärmeren, T-reicheren Wässern (MEN1,10,13) und in einem Fall (MEN2) eine Enwicklung zu wärmerem, T-ärmerem Wasser erkennbar (Fig. 39). Die Maximaltemperatur einer hypothetischen, T-freien Komponente beträgt auf der 155 mS ca. 12.5°C, auf der 240 mS ca. 14°C. Mit zunehmender Mineralisation der Grundwässer ($HCO_3^-$ - Gehalt) ist eine deutliche Abnahme des Tritiumgehaltes feststellbar (Fig. 47).

Mehrfach beprobte Stellen zeigten mit Ausnahme von MEN2 von 1985 bis 1987 durchwegs eine leichte Zunahme der Tritiumgehalte (Fig. 39).

Das Abteufen des Schachtes und damit die Beeinflussung der Hydrogeologie in den tieferen Bereichen erfolgte ab 1972 und erreichte erst 1979 das 90-m-Niveau (W.D. BÜLTEMANN 1979). Unter der Annahme, dass bis dahin im ungestörten Bereich ausschliesslich altes (bombentritiumfreies) Wasser vorhanden war, ist das Fehlen von hoch T-haltigem Wasser verständlich, da der Absenkungstrichter erst erzeugt wurde, als der Tritiumgehalt im Niederschlagswasser bereits niedriger war (1979 ca. 50 TU).

### 6.3.3. Stabile Isotope von Sauerstoff und Wasserstoff

Die Sauerstoff- und Wasserstoffisotopenverhältnisse sind im ganzen untersuchten Probenmaterial geringen Variationen unterworfen und liegen insgesamt nahe der "meteoric water line", welche von CRAIG (1961) definiert wurde ($\partial D = 8\ \partial^{18}O+10$). Alle Angaben erfolgen in‰ relativ zum "Standard Mean Ocean Water" (SMOW). Die untersuchten Oberflächenwässer unterscheiden sich nur wenig von den Grundwässern:

| | | |
|---|---|---|
| *Oberflächenwässer:* | $\partial^{18}O$ -9.49 bis -9.99‰ | (Mittel -9.7 ± 0.3) |
| (n = 4) | $\partial D$ -66.5 bis -71.1‰ | (Mittel -68.4 ± 2.0) |
| *Grundwässer:* | $\partial^{18}O$ -9.80 bis -10.65‰ | (Mittel -10.2 ± 0.2) |
| (n = 36) | $\partial D$ -69.2 bis -75.7‰ | (Mittel -72.0 ± 1.7) |

Die Südschwarzwälder Proben des Regionalprogrammes der Nagra zeigen mit einer Ausnahme (Nr. 150, Rothaus) Werte, die in den gleichen Bereich fallen. Die Probe 150 ist wesentlich leichter (-11.2/-77.9). Hier dürfte Schmelzwasser überdurchschnittlich beteiligt sein. Auf einem $\partial^{18}O$-$\partial D$-Plot (Fig. 40) zeigen die Grubenwässer eine starke Häufung von Werten bei $\partial^{18}O$ -10.2 und $\partial D$ -71.2 . Die Proben der Oberflächenwässer aus verschiedenen Jahreszeiten sind generell schwerer als die Grundwässer, allerdings überlappen sich die die Bereiche. Die Grubenwässer stammen aus einem eher etwas höheren Einzugsgebiet, wofür am ehesten die Feldbergkuppe in Frage kommt. Nach SIEGENTHALER (1979) berechnete mittlere Jahrestemperaturen ergeben für die Oberflächenwässer 5.6 ± 0.4°C (für $\partial^{18}O$ und $\partial D$), für die Grubenwässer 4.9 ± 0.3°C ( $\partial^{18}O$) und 5.0 ± 0.3°C ($\partial D$). Dies entspricht gut der mittleren Jahrestemperatur von 4 - 5°C im Einzugsgebiet.

Die Abweichungen von der "meteoric water line" sind so gering und bei mehrfach beprobten Stellen so unsystematisch, dass keine Hinweise für Austauschvorgänge zwischen Wasser und Mineralphasen abgeleitet werden können (vgl. Fig. 40 und 21).

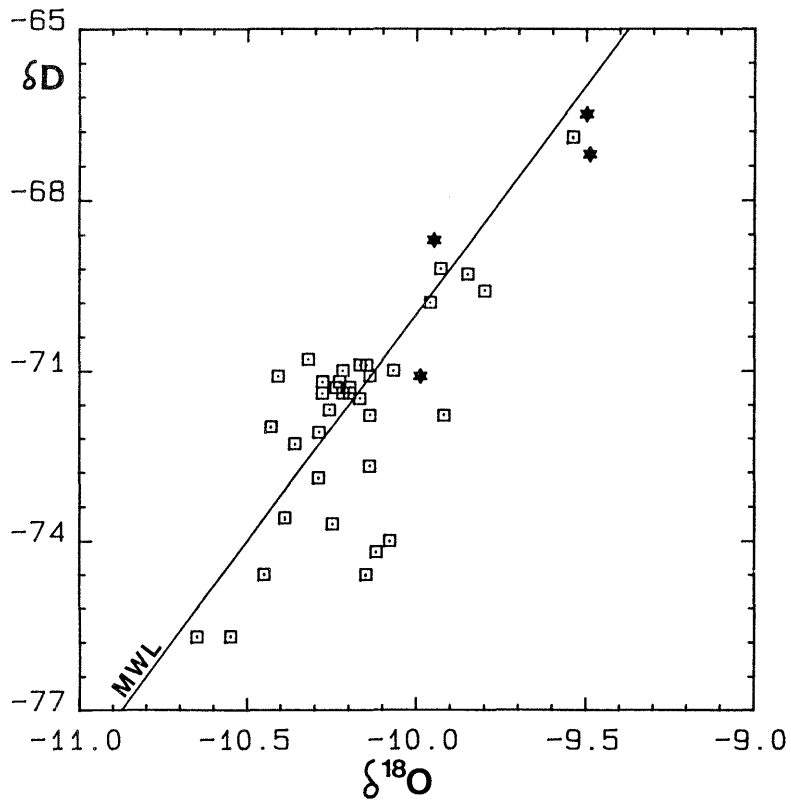



**Fig. 40:** $\partial^{18}O$ - $\partial D$ - Plot der Grundwässer (offene Symbole) und der Oberflächenwässer (Sterne).
MWL = meteoric water line ($\partial D = 8\partial^{18}O + 10$).

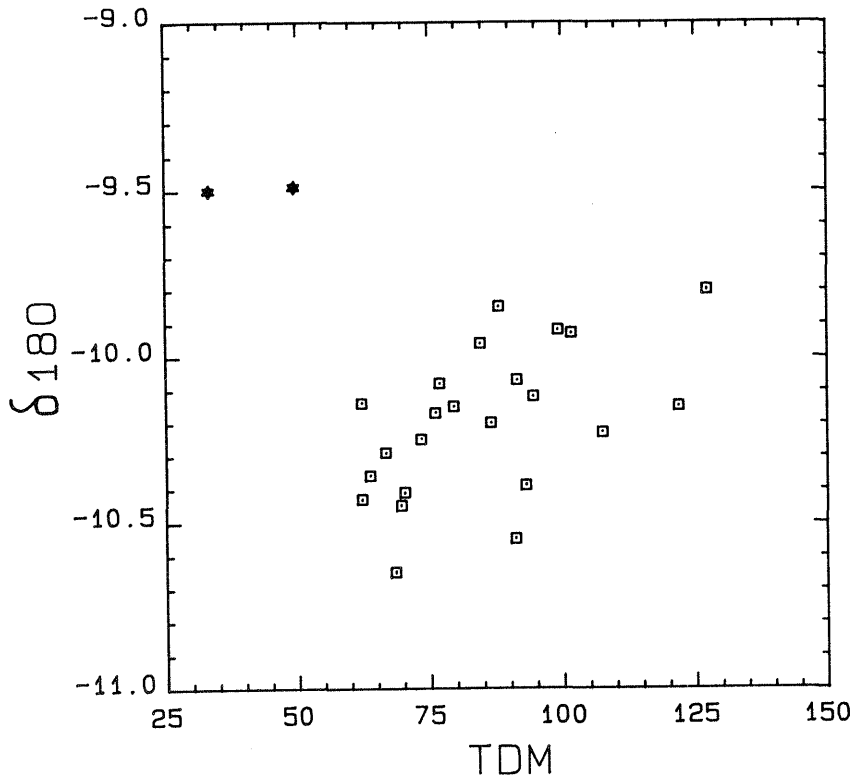



**Fig. 41:** $\partial^{18}O$ der Wasserproben in Abhängigkeit der Mineralisation (TDM). Offene Symbole: Grundwässer, Sterne : Oberflächenwässer.

Die maximale Variation von $\partial^{18}O$ und $\partial D$ der Grubenwässer ist viel geringer als die jahreszeitlichen Unterschiede im Niederschlag, welche bis 110‰ ($\partial D$) und 13.8‰ ($\partial^{18}O$) betragen können (SIEGENTHALER 1979). Es wird gefolgert, dass bereits die Oberflächenwässer und speziell die Grubenwässer ein gut durchmischtes Jahresmittel repräsentieren.

Eine Tiefenabhängigkeit der stabilen Isotope in der Grube konnte nicht festgestellt werden.

Zeitreihen zeigen eine Parallelentwicklung der verschiedenen Probestellen. Die Variationen liegen allerdings innerhalb des Messfehlers und sind wohl probenahme- oder messbedingt. Signifikante Unterschiede zwischen verschiedenen Probenahmestellen liessen sich bei mehrfach beprobten Stellen nicht feststellen.

Ein Plot von $\partial^{18}O$ gegen TDM (Summe gelöster Stoffe, Fig. 41) zeigt, dass höher mineralisierte Proben isotopisch generell etwas schwerer sind und dass sich die niedrig mineralisierten Grundwässer deutlich von den Oberflächenwässern unterscheiden. Dies ist ein Hinweis für ein im Vergleich zu den Oberflächenwässern höheres Infiltrationsgebiet der Grundwässer.

Eine Abhängigkeit der stabilen Isotope vom Tritiumgehalt ist nicht feststellbar.

Proben, welche gleichzeitig und nahe beisammen genommen wurden, zeigen im allgemeinen ähnliche Isotopenwerte (MENB 8,9,10; MENB 6,11,12; MENA2,2b). Grosse Unterschiede und somit verschiedene Herkunft zeigen die beiden gleichzeitig beprobten Wässer der 60 mS (MENB19,20). Die Isotopenzusammensetzung der Probe MENB16 (mittleres gefördertes Grubenwasser) ist deutlich schwerer als diejenige der gleichzeitig erhobenen Grundwässer. Ein Grund dafür ist nicht ersichtlich.

### 6.3.4. Sauerstoff- und Schwefelisotope im gelösten Sulfat

Die Werte von $\partial^{18}O$ und $\partial^{34}S$ im Sulfat des Bach- und Grubenwassers zeigen eine systematische Entwicklung (Tab. 26, Fig. 42). Das Sulfat des Krunkelbachs hat ein $\partial^{34}S$ (+4.7‰), das etwa dem Mittel europäischer Flüsse entspricht (HOEFS 1987). Dieser Wert ist deutlich verschieden von marinem Sulfat (+20‰) und widerspiegelt wohl vorwiegend anthropogene Schwefelquellen. Der $\partial^{18}O$-Wert liegt am unteren Ende der für Regenwasser typischen Werte (+5 bis +17‰, PEARSON & RIGHTMIRE 1980). Die beiden Grundwasserproben MEND1 und MENC18 zeigen bei gegenüber dem Bachwasser gleichbleibender Sulfatkonzentration (rund 4 ppm) eine deutliche Abnahme der $\partial^{34}S$-Werte (MENC18 auch im $\partial^{18}O$). Die Probe MENE26 stammt aus dem vererzten Gang 2 und ist durch einen stark erhöhten Sulfatgehalt (26.2 ppm) und tiefe $\partial^{34}S$- und $\partial^{18}O$-Werte gekennzeichnet. Der hohe Sulfatgehalt ist ein Anzeichen für rezente Pyritoxidation. Unter der Annahme, 4 der 26.2 ppm Sulfat seien ererbt (entsprechend der Probe MENC18), korrigiert sich $\partial^{34}S$ für reines Oxidationssulfat von +0.8 auf +0.4‰ und $\partial^{18}O$ von -2.4 auf -3.4‰. Das $\partial^{34}S$ im Oxidations-Sulfat ist sehr ähnlich wie im Pyrit (-0.8 bis +2.6‰). Das $\partial^{18}O$ im Sulfat von -3.4‰ entspricht einer Fraktionierung von 6.9‰ zwischen Wasser und Sulfat bei der Sulfidoxidation (Wasser -10.3‰, Sulfat -3.4‰). Nach NORDSTROM et al. (1985) gilt für durch Sulfidoxidation entstandenes Sulfat folgende Beziehung:

$$\partial^{18}O_{(Sulfat)} = 0.66 \cdot \partial^{18}O_{(Wasser)} + 4.9.$$

Somit müsste die Fraktionierung rund 8.4‰ betragen.

Die Baryte der Oxidationsphase sind nicht im heutigen Grundwasser gebildet worden. Wenn sie rezent wären, würden sie nach ihrer S- und O-Isotopenzusammensetzung ausschliesslich "meteorisches" Sulfat enthalten. Dies widerspricht jedoch ihrem Auftreten in den Erzgängen, wo der Sulfatgehalt vorwiegend aus der Pyritoxidation stammt. Eine mögliche Erklärung der S-Isotopenwerte der sekundären Baryte ergäbe sich bei der Annahme, dass sie Sulfat enthalten, welches aus der Disproportionierung von Thiosulfat oder Sulfit entstanden ist. Diese Schwefelspezien mit intermediärem Oxidationsgrad treten als Oxidationsprodukte von Pyrit auf. Bei diesem von GRANGER & WARREN (1969) vorgeschlagenen Prozess hätten die intermediären Schwefelspezien ein $\partial^{34}S$ von etwa 0‰

(entsprechend Pyrit). Bei der Disproportionierung würde schwereres Sulfat (und somit Baryt) und leichteres Sulfid entstehen. Die Anwesenheit von reduzierenden Spezien während der Oxidationsphase wird durch die Repechblendisierung von Sekundärmineralien bewiesen (2.4.5.; RAMDOHR 1963). Die Disproportionierung intermediärer Schwefelspezies könnte mikrobiell gesteuert gewesen sein (BAK & CYPIONKA 1987).

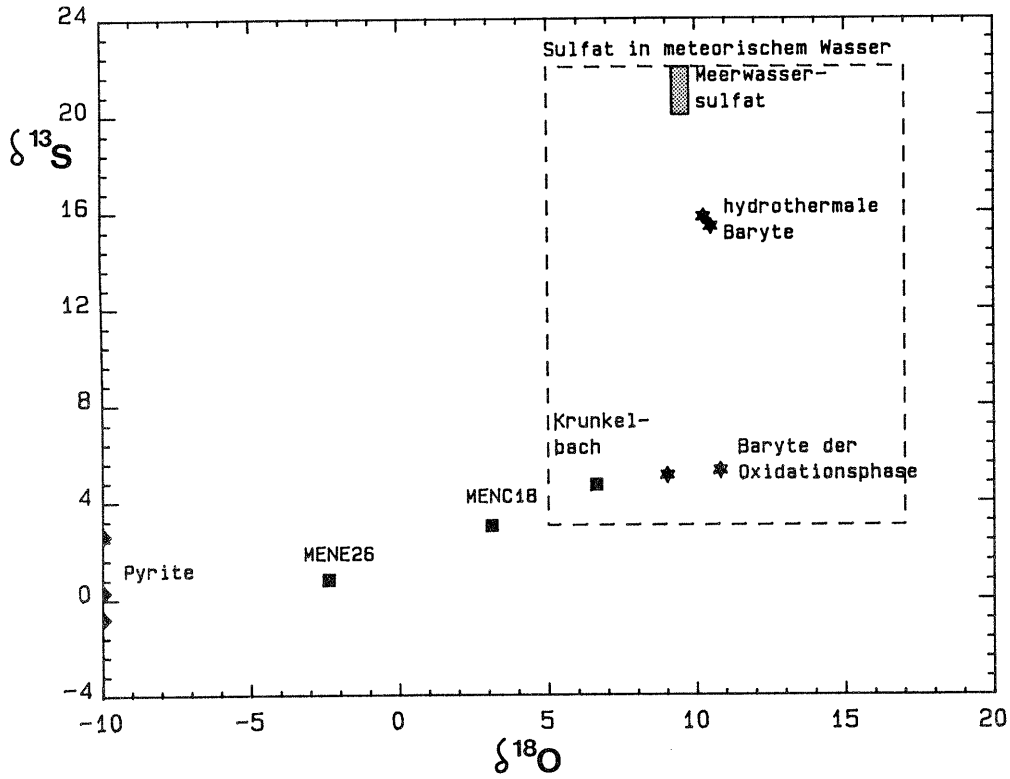



**Fig. 42:** $\partial^{18}O$ - $\partial^{34}S$ - Plot von gelöstem Sulfat im Grundwasser (Vierecke) und von Baryten (Sterne).

Trotz des gleichbleibenden Sulfatgehaltes zeigen die nicht im Erzgang fliessenden Wässer mit abnehmendem Tritiumgehalt eine Entwicklung zu leichterem (dem Pyrit entsprechendem) $\partial^{34}S$ (Fig. 42). Entweder handelt es sich dabei um Variationen des atmosphärischen Eintrages oder um Austausch mit sorbiertem, aus der Pyritoxidation stammendem Sulfat. Das Grundwasser zeigt keinen Einfluss von schwerem Sulfat des hydrothermalen Baryts.

### 6.3.5. Kohlenstoffisotope

Obwohl die Calcitproben M39/1 I, II mit ihren $\partial^{18}O$-Werten theoretisch mit dem heutigen Wasser im Gleichgewicht sein könnten, kann dies aufgrund der $\partial^{13}C$-Werte von -3.91‰ (I) und -6.29‰ (II) ausgeschlossen werden. $\partial^{13}C$ der Grubenwässer MENA2 und MENB10 beträgt -19.0 und -10.8‰ (TIC, totaler inorganischer Kohlenstoff). Bei einem pH von 6.5 und 12°C entspricht dies einem $\partial^{13}C$ des $CO_2$ von -24‰. Bei einer $CO_2$-$CaCO_3$ Fraktionierung von 12.3‰ müsste rezenter Calcit also ein $\partial^{13}C$ von -11.7‰ haben (nach Angaben in BALDERER 1983, p.68). Dieser Wert würde dem Calcit M23 entsprechen, dessen $\partial^{18}O$-Wert jedoch nicht mit dem rezenten Wasser korrespondiert. Die Calcite sind nach diesen Daten nicht mit dem heutigen Grubenwasser im Gleichgewicht. Dies ist in Übereinstimmung mit der berechneten Untersättigung von Calcit in allen beprobten Grundwässern.

$^{14}C$-Analysen von 3 Wasserproben (Tab. 26) ergaben Werte von 64 bis 69 pmc (percent modern carbon). Diese Werte können durch eine Verdünnung von Boden-C (100 bis 120 pmc) mit Karbonat-C (0 pmc) erklärt werden. Da angenommen wird, dass der Ca-Gehalt der Grundwässer vorwiegend aus der Lösung von Calcit und ev. Dolomit stammt (6.6.3.), muss der Anteil von Calcit-C im Wasser dem molaren Verhältnis Ca/TIC (resp. Ca+Mg/TIC) entsprechen. Eine weitere Kontrollmöglichkeit bieten die $\partial^{13}C$-Werte, die durch Mischung von Calcit-C ( $\partial^{13}C$ -7.8‰, 4 Proben) und Boden-C ( $\partial^{13}C$ -25‰) erklärt werden müssen. Es ergeben sich folgende Werte (Annahme: Boden-C = 100 pmc):

| | *pmc (1)* | *pmc (2)* | *pmc (3)* | *pmc (4)* | *pmc (5)* |
|---|---|---|---|---|---|
| MENA2 | 69.3 | 65.1 | 75.8 | 73.3 | 74.9 |
| MENB10 | 64.0 | 59.3 | 70.5 | 63.0 | 63.3 |
| MENB13 | 65.0 | -- | 65.8 | 60.8 | 64.5 |

(1): gemessener Wert
(2): berechnet aus $\partial^{13}C_{tot}$ des Wassers
(3): berechnet aus Ca/TIC
(4): berechnet aus Ca+Mg/TIC
(5): berechnet wie (4), aber unter der Annahme, dass eine Ca-Menge entsprechend 1/9 des Na aus Plagioklas stammt (analog 6.4.3.1.)

Mit den geschilderten Modellen ist es somit möglich, die $^{14}C$-Werte näherungsmässig zu berechnen. Damit kann als gesichert angenommen werden, dass das Ca im Grundwasser vorwiegend aus der Calcitlösung stammt und dass auch die tritiumarme Grundwasserkomponente im $^{14}C$ rezent ist. Unsicherheiten bestehen im mittleren $\partial^{13}C$ der Calcite, im $^{14}C$-Wert des Boden-C (könnte bis 120 pmc sein) und im Anteil C aus der Lösung und Oxidation von Mg-, Fe- und Mn-Karbonaten.

## 6.4. Hydrochemie

### 6.4.1. Vorgehensweise

Hydrochemische Analysen wurden an 3 MENA-Proben (im Rahmen des Regionalprogrammes), an 22 MENB-Proben und an 3 MENE-Proben durchgeführt. Details zur Probenentnahme sowie die genauen Lokalitäten und Entnahmedaten sind im Anhang 2 enthalten. Die Wasseranalysen sind auf Tab. 28 dargestellt. In einem speziell auf Menzenschwand zugeschnittenen Analysenprogramm wurden folgende Parameter gemessen: pH, Leitfähigkeit (im Feld), DOC, $Na^+$, $K^+$, $Mg^{2+}$, $Ca^{2+}$, $Fe_{tot}$, $Mn_{tot}$, Al, $As_{tot}$, $Ba^{2+}$, Se, $F^-$, $Cl^-$, $Br^-$, $NO_3^-$, $SO_4^{2-}$, $PO_4^{3-}$, $HCO_3^-$, $CO_3^{2-}$, $SiO_2$ und U, in den MENE-Proben zusätzlich Pb. Mit Ausnahme von Radioelementen und $CO_{2tot}$ wurden die Analysen vom Institut Fresenius, Taunusstein, durchgeführt. $CO_{2tot}$, Uran und gelöste Gase wurden vom PSI bestimmt. Die vom Institut Fresenius und vom PSI angewendeten Analysenmethoden sind in KUSS-MAUL & ANTONSEN (1985) beschrieben. Die alphaspektrometrischen Radioelement-Analysen wurden durch J.P.L. Dearlove (AERE Harwell/CCAT Cambridge) durchgeführt. Die Methodik ist in LALLY (1982) beschrieben. Der Gehalt an suspendierten Stoffen wurde gravimetrisch durch Filtration von 1 - 5 l Wasser mit 0.45µ- resp. 0.2µ-Milliporefiltern bestimmt.

*Probenahme:* Die Probenahme erfolgte mit Flaschen aus Polypropylen. Für die chemischen Analysen wurden Proben von je 2 Liter naturbelassenem (Anionen) resp. mit 5ml $HNO_3$ konz./l angesäurtem (Kationen) Wasser erhoben. Für Tritium wurde 1 l, für $\partial^{18}O$ und $\partial D$ 0.25 l entnommen. Die Sulfatfällung für stabile Isotope am Sulfat wurde an Proben von 5 l mit 4g/l $BaCl_2$ (in fester Form) durchgeführt (nach 0.45µ-Filtration und Ansäuerung).
Für Radioelementanalysen (J.P.L. Dearlove) wurden Proben von 2 mal 5 l entnommen und angesäuert. Auf eine Filtration der Wasserproben wurde wegen des im allgemeinen geringen Schwebstoffgehaltes verzichtet.

*Genauigkeit der Analysen:* Die analysierten Wässer sind durchwegs wenig mineralisiert (TDM 33 - 150 mg/l). Die Konzentrationen von Na, K, Mg, Fe, Mn, As, Se und $PO_4$ liegen nahe an den Bestimmungsgrenzen (KUSSMAUL & ANTONSEN 1985). Infolge der z.T. nicht idealen Probenahmebedingungen ist zudem mit einer Beeinflussung gewisser Parameter (z.B. $HCO_3^-$) während der Probenahme zu rechnen. Die meist negativen Ionenbilanzen (Tab. 28) dürften auf solche Schwierigkeiten zurückzuführen sein. Die negativen Ionenbilanzen treten unabhängig von den Probenahmekampagnen in den meisten Proben auf. Ausnahmen sind MENB21 und MENB22, die von W.D. Bültemann in 5 l-Flaschen entnommen wurden. Diese Proben zeigen die besten Ionenbilanzen. Die Ionenbilanzen wurden nach folgender Formel berechnet:

$$\text{Ionenbilanz (\%)} = \frac{\text{meq Kationen - meq Anionen}}{\text{meq Kationen + meq Anionen}} \cdot 200$$

### 6.4.2. Regionale Hydrochemie im Vergleich

Vergleiche der Grubengrundwässer mit der regionalen Hydrochemie sind aufgrund einer Reihe von Vergleichsanalysen möglich. Die Mittelwerte der MENB-Grubengrundwässer sind auf Tab. 27 mit anderen Wasseranalysen der Region Menzenschwand und mit drei Südschwarzwälder Proben des Regionalprogramms der Nagra verglichen. Angaben über die regionale Hydrochemie sind in folgenden Arbeiten enthalten:

- RIEHM et al.(1965): Niederschlagschemie Feldberg
- PRIER (1981): 7 Analysen von genutzten Grund- und Quellwässern
- CARLE (1975): Analyse eines Grundwassers aus der Lagerstätte Krunkelbach (Bohrung von 110 m Tiefe, 1971)
- WARNKE & BOGENRIEDER (1985): Analysen von Oberflächenwässern auf dem Feldberg
- WIRTH (1974) untersuchte den Chemismus von Quellwässern im Südschwarzwald, gibt jedoch keine analytischen Daten an
- FAST & SAUER (1958) geben allgemeine Daten über die Hydrochemie des Schwarzwaldes und eine Saisonmittel-Regenwasseranalyse vom Feldberg

Neue Vergleichsanalysen stehen vom Regionalprogramm der Nagra aus dem Südschwarzwald zur Verfügung: Nr. 110 Buerchau, Nr. 150 Rothaus, Nr. 165 St. Blasien, Nr. 166 Sulzburg und Nr. 167 Goerwihl.

Auf dem Schoeller-Diagramm (Fig. 43) offenbart sich der durchwegs sehr ähnliche Hauptelementchemismus der Südschwarzwälder Wässer (Fig. 43). Es handelt sich um Ca-Na-Hydrogenkarbonatwässer. Von den Proben des Regionalprogramms ist Nr. 165 (Erzgrubenquelle St. Blasien) dem Menzenschwander Grubenwasser am ähnlichsten. Die Grundwässer der Grube Krunkelbach sind die am stärksten mineralisierten bekannten Grundwässer der Region.

Die Sulfat-, Chlorid- und Nitratgehalte im Grubengrundwasser sind praktisch identisch mit den Konzentrationen im Niederschlag und können als atmosphärisch angenommen werden. Das gleiche gilt für die Gehalte dieser Stoffe im Krunkelbach. Die Niederschlagsanalysen stammen aus den Jahren 1956 bis 1964. Niederschlagswässer aus diesen Jahren stellen jedoch wegen der niedrigen Tritiumgehalte (6.3.2.) sicher keinen wesentlichen Anteil am beprobten Grubengrundwasser. Die Niederschlagswerte während der Infiltration dieser Wässer könnten deshalb von den angegebenen Werten verschieden sein. Die Menzenschwander Alb (MENB5) weist erhöhte Gehalte von DOC, Cl, $NO_3^-$, $SO_4^{2-}$, $PO_4^{3-}$ und U auf. Dies ist vermutlich durch anthropogene Kontamination bedingt (Kläranlage Feldberg, Feldbergstrasse).

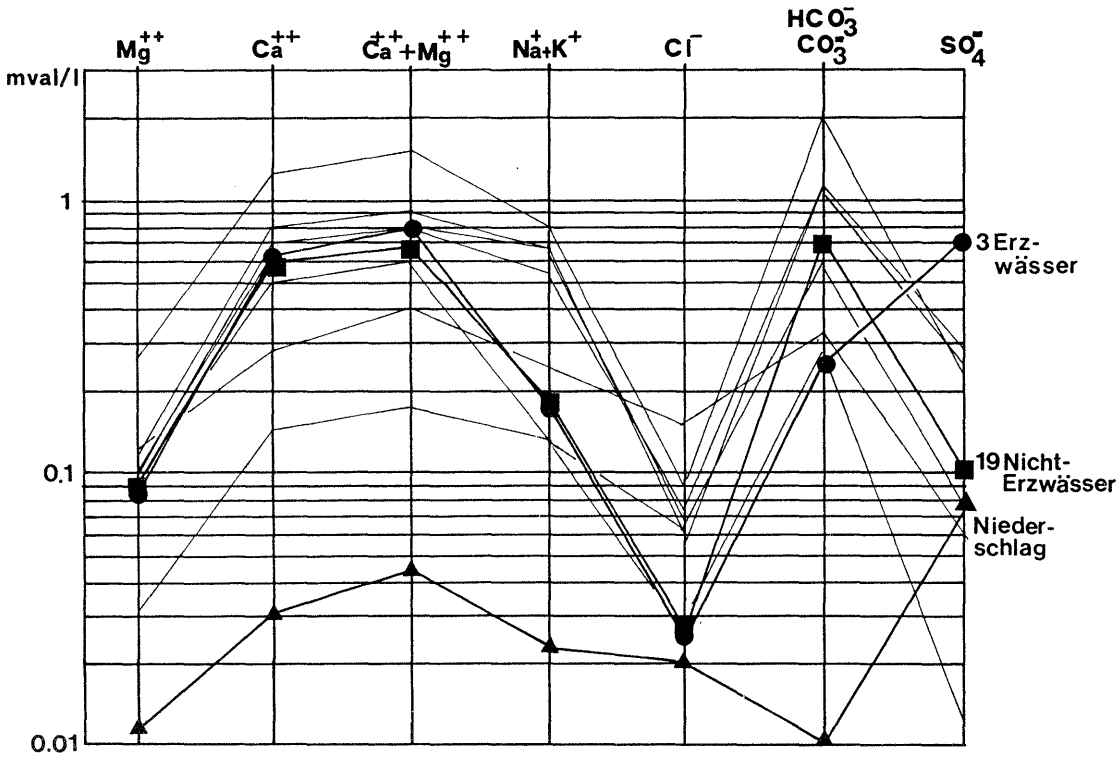



**Fig. 43:** Schoeller - Diagramm: Vergleich der Grundwässer der Grube Krunkelbach mit regionalen Grundwässern (Regional-programm, Nagra) und dem Niederschlag auf dem Feldberg (RIEHM et al. 1965). *Vierecke:* Mittel von 19 nicht im Erz fliessenden Wässern (MENB). *Punkte:* Mittel von 3 im Erz fliessenden Wässern (MENE). *Dreiecke:* Niederschlag auf dem Feldberg, Mittelwert 1956 - 1964.

Auffallend sind die Verhältnisse einiger Haupt-Kationen im Grundwasser der Grube Krunkelbach:

| | *Ca/Na* | *Ca/Mg* | *Na/K* |
|---|---|---|---|
| Grube Krunkelbach (n = 18) | 3.52 | 10.6 | 3.85 |
| Grube Krunkelbach (CARLE 1975) | 3.28 | 11.6 | 2.93 |
| 165 St. Blasien (Nagra) | 3.71 | 8.7 | 4.70 |
| 150 Rothaus (Nagra) | 1.2 | 3.9 | 2.40 |
| 167 Goerwihl (Nagra) | 1.03 | 7.5 | 7.15 |
| 15 Kristallinwässer (F&Z) | 1.18 | 3.5 | 4.3 |
| (Standardabweichung) | 1.00 | 2.2 | 3.0 |

(F&Z): Nach FREEZE & CHERRY (1979), niedrigmineralisierte, Hydrogenkarbonat-dominierte Kristallinwässer aus verschiedenen Klimabereichen.

Die Ca/Na- und Ca/Mg-Verhältnisse der Menzenschwander Grubenwässer sind anomal hoch. Ähnlich hohe Werte zeigt die Probe der Erzgrubenquelle (165). Dieses Wasser fliesst ebenfalls in einem Erzgang (Fluorit, Baryt, Quarz, Bleiglanz etc.) mit stark vertontem Nebengestein. Möglicherweise liegt der Grund für die hohen Ca/Na-Verhältnisse im stark vertonten, Na-verarmten Nebengestein. Die Ca-Gehalte dürften aus der Lösung von Calcit und Fluorit stammen. Die Ca/Mg-Verhältnisse aller Schwarzwald-Kristallinwässer sind im weltweiten Vergleich relativ hoch. Dies könnte auf eine überdurchschnittliche Verbreitung von calcithaltigen hydrothermalen Kluftfüllungen hindeuten.

Im Vergleich zur Menzenschwander Alb, zum Krunkelbach und zu den Proben des Regionalprogramms zeigen die Menzenschwander Grubenwässer stark erhöhte Gehalte der lagerstättentypischen Elemente As, F, U und $^{222}Rn$. Die Gehalte von $^{226}Ra$ liegen unterhalb der US-Trinkwasserlimite (< 5 pCi/l, LANGMUIR & RIESE 1985). Die Urangehalte der Grubenwässer (ohne die Wässer aus den U-Erzgängen) sind im Mittel 37mal höher als die Oberflächen- und Grundwässer abseits der Uranvererzung. Damit bestätigt sich die Annahme von FAUTH et al. (1985) nicht, dass die Lagerstätte Krunkelbach darum nicht in den Oberflächenwässern erkennbar ist, weil das Uran in "schwerlöslicher vierwertiger Form" vorliege. Vielmehr enthalten die Oberflächenwässer offenbar keinen signifikanten Anteil relativ tiefer Grundwässer, und das aus der Grube ausgepumpte Wasser wird gereinigt. Die As-, F- und U-Gehalte sind in allen Grubengrundwasserproben erhöht. Das gesamte Grundwasser wird somit von der Mineralisation (nicht unbedingt von einer abbauwürdigen Vererzung) beeinflusst. Hohe Fluoridgehalte könnten auch durch den hohen Fluorgehalt des Bärhaldegranits bedingt sein (EMMERMANN 1977).

Die Oberflächenwässer zeigen keine erhöhten Gehalte dieser Elemente. Der Urangehalt des Krunkelbachs (0.15/0.13 ppb) entspricht etwa dem geometrischen Mittel (0.2 ppb) von 1672 Bächen in Kristallingebieten der BRD (FAUTH et al. 1985). Der Urangehalt der Menzenschwander Alb ist nach den Analysen von J. Dearlove signifikant höher als im Krunkelbach (1.7/1.1 ppb). Der PSI-Wert der MENB-Probe aus der Menzenschwander Alb (0.2 ppb) ist allerdings nicht höher als der Wert vom Krunkelbach. Ein erhöhter U-Gehalt der Menzenschwander Alb könnte mit deren höherer Phosphatbelastung zusammenhängen (U-Phosphatkomplexe!).

Im Vergleich zu den Grubengrundwässern sind die Oberflächenwässer des Feldberges (WARNKE & BOGENRIEDER 1985) deutlich weniger mineralisiert. Die Analyse aus dem Menzenschwander Tiefbrunnen (Quartär) zeigt einen hohen Mg- und Sulfatgehalt. Letzterer ist möglicherweise durch die Oxidation von jungen Eisensulfiden in den quartären Sedimenten bedingt.

Unter der Annahme, dass die Analysen repräsentativ sind, ist eine wesentliche Beeinflussung des Grubengrundwassers durch das

Grundwasser in der quartären Talfüllung von Menzenschwand Hinterdorf und durch die Menzenschwander Alb unwahrscheinlich.

### 6.4.3. Hydrochemie der Grube Krunkelbach

#### 6.4.3.1. Beschreibung und Erklärung des Wasserchemismus

Die Hauptinhaltsstoffe der Grundwässer in der Grube Krunkelbach sind die Kationen $Ca^{2+}$, $Na^{+}$, das Anion $HCO_3^-$ und $SiO_2$ (Fig. 44). Diese Stoffe machen im Mittel 86% des Analysentotals aus. In Mengen bis >1ppm treten weiter $Mg^{2+}$, $K^{+}$, $F^{-}$, $Cl^{-}$, $NO_3^-$ und $SO_4^{2-}$ auf. $Cl^{-}$, $NO_3^-$ und $SO_4^{2-}$ stammen vorwiegend aus dem Niederschlag. Alle anderen Wasserinhaltsstoffe stammen somit aus Gesteins-Wasser-Interaktionen. Es besteht eine recht gute Uebereinstimmung mit vielen Analysen niedrig mineralisierter Wässer aus Kristallingebieten (Tab. 7.5 in FREEZE & CHERRY (1979), abgesehen von einem anomal hohen Ca-Gehalt.

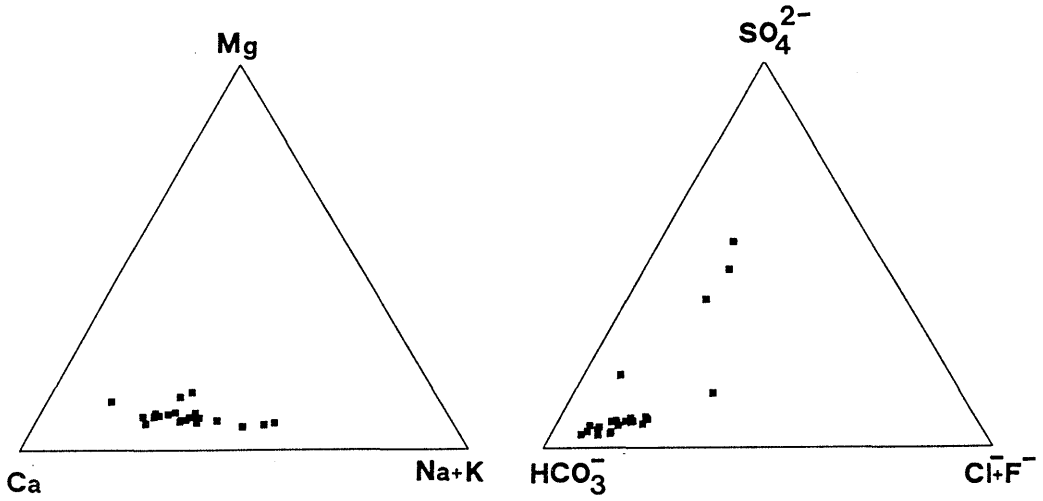



**Fig. 44:** Dreiecksdarstellung der molaren Verhältnisse der wichtigsten Ionen in den MENB-Proben.

*Karbonatsystem:* In denjenigen Proben, in denen $CO_{2(tot)}$, $HCO_3^-$ und pH bestimmt wurden, bestehen deutliche Ungereimtheiten zwischen den einzelnen Messwerten (Tab. 29):

- Falls pH und $HCO_3^-$ korrekt sind, ist $CO_{2(tot)}$ zu tief
- Falls $CO_{2(tot)}$ und pH korrekt sind, ist $HCO_3^-$ zu hoch
- Falls $CO_{2\,(tot)}$ und $HCO_3^-$ korrekt sind, ist der pH zu hoch

Auf Tab. 29 sind die verschiedenen Möglichkeiten dargestellt. Da die meisten Proben eine negative Ionenbilanz aufweisen, wird angenommen, dass die Ungereimtheiten vorwiegend auf zu hohe Hydrogenkarbonat-Werte zurückzuführen sind. In einigen Proben ist der Hydrogenkarbonat-Wert höher als $CO_{2(tot)}$, auch bei Probe MENB1, welche direkt aus einem Bohrloch ohne Luftkontakt entnommen wurde. Die Ursache der zu hohen Hydrogenkarbonat-Werte ist unklar.

Die im Gang 2 fliessenden Wässer (MEN26,27,28) unterscheiden sich signifikant von den mengenmässig wichtigeren, in Störungen fliessenden Wässern. Durch die Beeinflussung des Erzes weisen die Wässer im Gang 2 hohe U- und $SO_4^{2-}$-Gehalte auf. Der pH ist nur geringfügig erniedrigt, die erniedrigten Hydrogenkarbonat-Werte zeigen, dass $HCO_3^-$ als pH-Puffer wirkt und durch Sulfat ersetzt wird, das bei der Pyritoxidation freigesetzt wird. Für die Pyritoxidation kann folgende Formel geschrieben werden:

$$2\,FeS_2 + 7\,1/2\,O_2 + 5\,H_2O \rightarrow 2\,FeOOH + 8H^+ + 4\,SO_4^{2-}$$
*Pyrit* *Goethit*

Wird unter gesättigten Bedingungen der gesamte gelöste Sauerstoff (rund 9 ppm oder 0.28 mmol/l) aufgebraucht, so entstehen 0.30 mmol/l $H^+$. Ohne Pufferung würde der pH auf 3.5 sinken. Die Hydrogenkarbonat-Alkalinität der Wässer beträgt 0.5 bis 0.9 mmol/l; somit ist es nicht möglich, dass der pH durch Pyritoxidation unter den Pufferbereich des Hydrogenkarbonats (pH <4.3) gedrückt wird.

Tiefe Phosphat- und Arsen-Konzentrationen in den Erzwässern könnten darauf hindeuten, dass auch heute mineralbildende Prozesse im Erz diese Stoffe aus dem Wasser entfernen.

Die nicht im Erz fliessenden Wässer bilden eine homogene Gruppe. Es ist keine Bimodalität irgendeines Parameters erkennbar. Abweichungen zeigen nur die drei MENE-Proben ("Erzwässer") aus dem Gang 2, welche durch hohe Sulfat- und Urangehalte auffallen.

Die meisten Wasserinhaltsstoffe zeigen in den 19 MENB-Proben eine geringe Variationsbreite der Konzentrationen ($C_{max}/C_{min}$ ):

| | | | |
|---|---|---|---|
| Se | >1.6 | $Ba^{2+}$ | 3.19 |
| $SO_4^{2-}$ | 1.71 | $NO_2^-$ | 3.50 |
| $F^-$ | 1.71 | $^{222}Rn$ | 4.5 |
| $Mg^{2+}$ | 2.22 | $Na^+$ | 5.36 |
| TDM | 2.38 | $^{226}Ra$ | 5.6 |
| $Cl^-$ | 2.60 | DOC | 6.13 |
| $Ca^{2+}$ | 2.86 | As | 6.67 |
| $K^+$ | 2.86 | U | 30.6 |
| $SiO_2$ | 2.91 | Mn | >39 |
| $PO_4^{3-}$ | 3.0 | Al | 56 |
| $^{228}Ra$ | 3.0 | Fe | >128 |
| $HCO_3^-$ | 3.18 | $^{230}Th$ | 250 |
| | | $^{232}Th$ | >430 |

Bei den Radioisotopen sind die MENA-, MENC-, und MENF-Daten mitberücksichtigt.

Die Konzentrationsschwankungen von U, Fe, Mn, Al und Th sind viel höher als bei den anderen Wasserinhaltsstoffen. Dies kann am ehesten durch eine Bindung dieser Elemente an Kolloide erklärt werden.

Der Wasserchemismus kann durch die Reaktion von $CO_2$-angereichertem Niederschlagswasser mit Plagioklas, Biotit, Kalifeldspat, Fluorit und Calcit grösstenteils erklärt werden. Für die Mineralösungen werden folgende Reaktionen angenommen:

1) *Albit->Kaolinit:*

$NaAlSi_3O_8 + H_2CO_3 \rightarrow 1/2\ Al_2Si_2O_5(OH)_4 + Na^+ + 2\ SiO_2 + HCO_3^-$

2) *Kalifeldspat -> Kaolinit:*

$KAlSi_3O_8 + H_2CO_3 \rightarrow 1/2\ Al_2Si_2O_5(OH)_4 + K^+ + 2\ SiO_2 + HCO_3^-$

3) *Biotit -> Kaolinit:*

$KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2 + 7\ H_2CO_3 \rightarrow 1/2\ Al_2Si_2O_5(OH)_4 + K^+ + 3\ Mg^{2+} + 2\ SiO_2 + 3\ 1/2\ H_2O + 7\ HCO_3^-$

4) *Anorthit -> Kaolinit:*

$CaAl_2Si_2O_8 + 2\ H_2CO_3 \rightarrow Al_2Si_2O_5(OH)_4 + Ca^{2+} + 2\ HCO_3^-$

5) *Calcitlösung:* $CaCO_3 + H_2CO_3 \rightarrow Ca^{2+} + 2\ HCO_3^-$

7) *Fluoritlösung*: $CaF_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2\ F^-$

Die Silikathydrolyse unter Kaolinitbildung liefert in allen diesen Fällen Alkalien und $SiO_2$ in einem molaren Verhältnis von 1:2 . Die Kaolinitisierung von mittlerem Illit der Grube Krunkelbach (2.3.5.) liefert K und $SiO_2$ in einem Verhältnis von 1 : 1.6. Falls die beschriebenen Reaktionen für das Zustandekommen des Wasserchemismus verantwortlich sind, muss das Alkali/Si-Verhältnis im Wasser also auch annähernd 1:2 betragen. Fig. 45 zeigt, dass dies für $SiO_2$-Konzentrationen unter 0.25 mmol/l weitgehend erfüllt ist. Bei höheren $SiO_2$-Konzentrationen treten teilweise höhere Alkali/Si-Verhältnisse auf. Auf Fig. 46 sind die Wasseranalysenwerte von $K^+/H^+$ und $SiO_2$ ins Tonmineral-Stabilitätsdiagrammm von AAGARD & HELGESON (1983) eingetragen. Die meisten Analysen fallen in den Stabilitätsbereich von Kaolinit, bei hohen $SiO_2$-Konzentrationen ins Feld Kaolinit, und/oder Montmorillonit. Das Produkt der rezenten Silikathydrolyse in den relativ wenig evolvierten Wässern ist vermutlich Kaolinit, in den etwas stärker evolvierten Kaolinit oder Smektit. Die Smektitbildung würde das $SiO_2$-Defizit relativ zu den Alkalien erklären. Die Tonmineralien, welche mit der Oxidationsphase in Verbindung gebracht werden können, sind auch tatsächlich Kaolinit/Halloysit und Smektit (Beidellit). Die Herkunft des Ca ist aus den Wasseranalysen allein nicht eruierbar. Anorthithydrolyse und Calcitlösung ergeben in beiden Fällen Ca und $HCO_3^-$ in einem Verhältnis von 2:1. Die Kohlenstoffisotope (6.3.5.) sprechen jedoch für die Herkunft aus Calcit, was auch geologisch wahrscheinlicher ist, da man sonst eine selektive Hydrolyse der Anorthitkomponente von Plagioklas annehmen müsste.

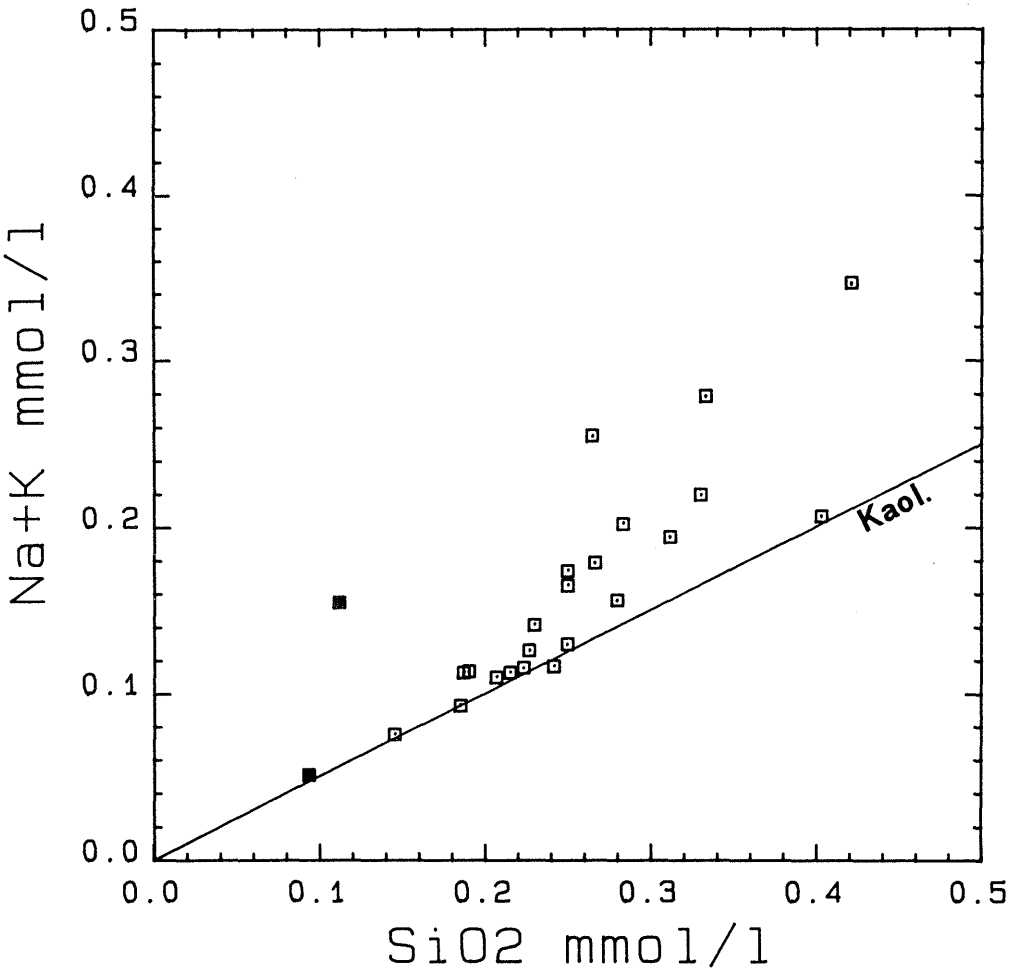



**Fig. 45:** $SiO_2$ - Na+K - Diagramm (molar) der MENB-Proben. *Oberflächenwässer:* volle Symbole; *Grundwässer:* offene Symbole.

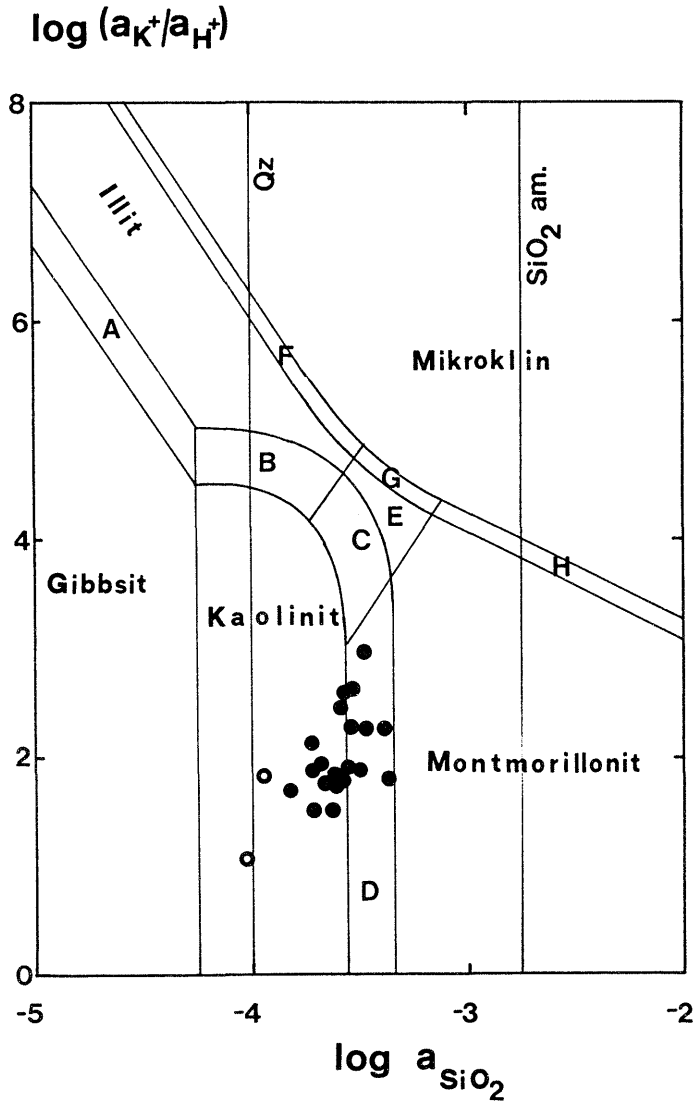



**Fig. 46:** MENB-Wasseranalysen im Tonmineral - Stabilitätsdiagramm von AAGARD & HELGESON (1983). Oberflächenwässer: Punkte; Grundwässer: offene Symbole. Die Wässer sind am ehesten mit Kaolinit und/oder Smektit im Gleichgewicht.

Unter der Annahme, dass der Wasserchemismus im Wesentlichen durch die erwähnten Reaktionen zustande kommt, wurde nach der von GARRELS & MACKENZIE (1967) beschriebenen Methode eine Art Modalrechnung durchgeführt. Dabei werden der Wasseranalyse sukzessive die für die Mineralrekonstitution benötigten Bestandteile abgezogen. Es wurde wie folgt vorgegangen:

1.) Die Konzentrationen von Na, K, Mg, Ca und Cl im mittleren Niederschlag werden abgezogen. Uberschüssiges Cl wird mit Na kombiniert und abgezogen

2.) Alles restliche Na und äquivalente Mengen SiO2 und Ca werden zur Bildung von Plagioklas ($Ab_{90}An_{10}$) gebraucht

3.) Alles Mg und aequivalente Mengen $SiO_2$ und K werden zur Bildung von Mg-Biotit gebraucht. Bleibt ein Mg-Ueberschuss, wird Dolomit gebildet, bleibt ein K-Ueberschuss, wird Kalifeldspat gebildet. Restliches $SiO_2$ -> Quarz

4.) Alles F wird mit Ca zu Fluorit verrechnet

5.) Restliches Ca wird zu Calcit verrechnet

Diese Methode kann selbstverständlich nur in groben Zügen angeben, welche Mengen von Mineralien gelöst wurden. Die Wahl einiger Mineralien ist willkürlich und der Abzug der Atmosphärilien ist mit Unsicherheiten behaftet. Nach dieser Methode wurden die gelösten Mineralien der 19 MENB Grubengrundwässer berechnet. Es ergaben sich nur relativ geringe Unterschiede, deshalb werden die Mittelwerte angegeben:

| | *mmol/l* | *s* | *Mol.%* | *s* | *mg/l* |
|---|---|---|---|---|---|
| Plagioklas ($Ab_{90}An_{10}$) | 0.123 | 0.050 | 31.0 | 12.5 | 32.5 |
| Mg-Biotit | 0.008 | 0.005 | 2.0 | 1.3 | 3.3 |
| Kalifeldspat | 0.003 | 0.004 | 0.8 | 1.0 | 0.8 |
| Quarz | -0.022 | 0.084 | - | - | - |
| Fluorit | 0.043 | 0.015 | 10.8 | 3.8 | 3.4 |
| Calcit | 0.205 | 0.068 | 51.4 | 17.0 | 20.5 |
| Dolomit | 0.016 | 0.024 | 4.1 | 6.1 | 2.9 |

Der Hauptelementchemismus kann somit durch die Hydrolyse von 63.4 mg/l dieser Mineralien unter Kaolinitbildung erklärt werden. Das $SiO_2$-Manko ist durch Bildung von Smektit oder durch $SiO_2$-Ausscheidung (Chalcedon) bedingt. Für die Mineralisierung des jährlich aus der Grube Krunkelbach ausgepumpten Wassers (rund $0.88 \cdot 10^6$ $m^3$) werden rund 29t Plagioklas und 18t Calcit benötigt!

Der Urangehalt von 39 analysierten Proben (exklusive Erzwässer) variiert von 3.6 bis 110 ppb (Mittel 20.6 ± 19.7 ppb). Bezogen auf die mittlere Summe der gelösten Stoffe (TDM) von 88.6 ppm sind dies 40 bis 1200 ppm (Mittel 233 ppm). Unter der Annahme, dass die Fliesswege aus 50% schwach- und aus 50% mittelstark umgewandeltem Granit bestehen, ergibt sich aus den Gesamtgesteinsanalysen ein mittlerer U-Gehalt der Fliesswege von rund 30 ppm. Der Urangehalt im Wasser ist relativ zu den anderen Stoffen höher als in den Fliesswegen, Uran wird also preferentiell mobilisiert. In den "Erzwässern" macht U im Mittel 1.96% der Analysensumme aus, dies entspricht gegenüber dem Erz ebenfalls einer preferentiellen U-Mobilisierung.

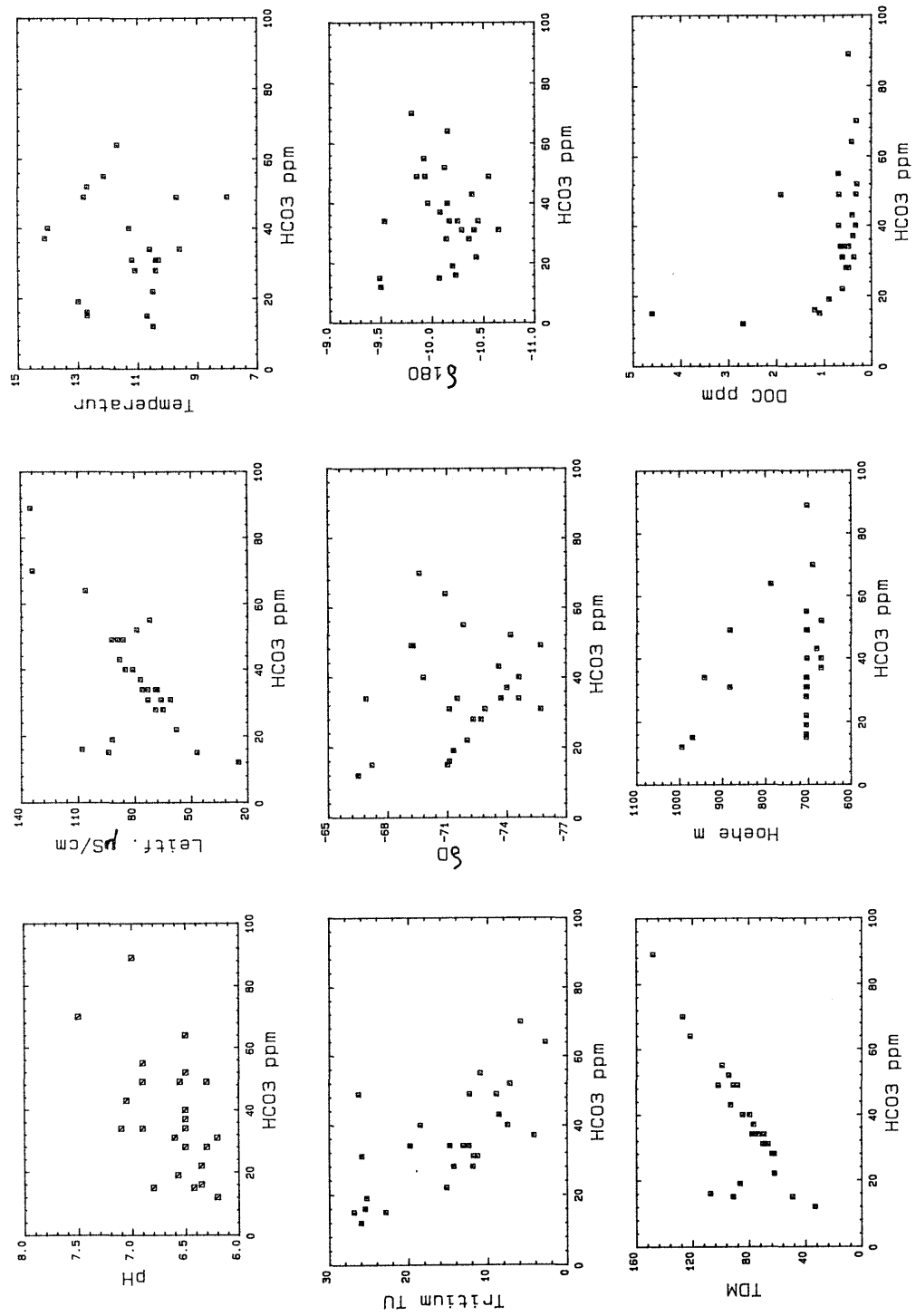



**Fig.47 a:** Wasserinhaltsstoffe der MENB-Proben als Funktion des Hydrogenkarbonat-Gehaltes (als Mass für die Evolution derWässer)

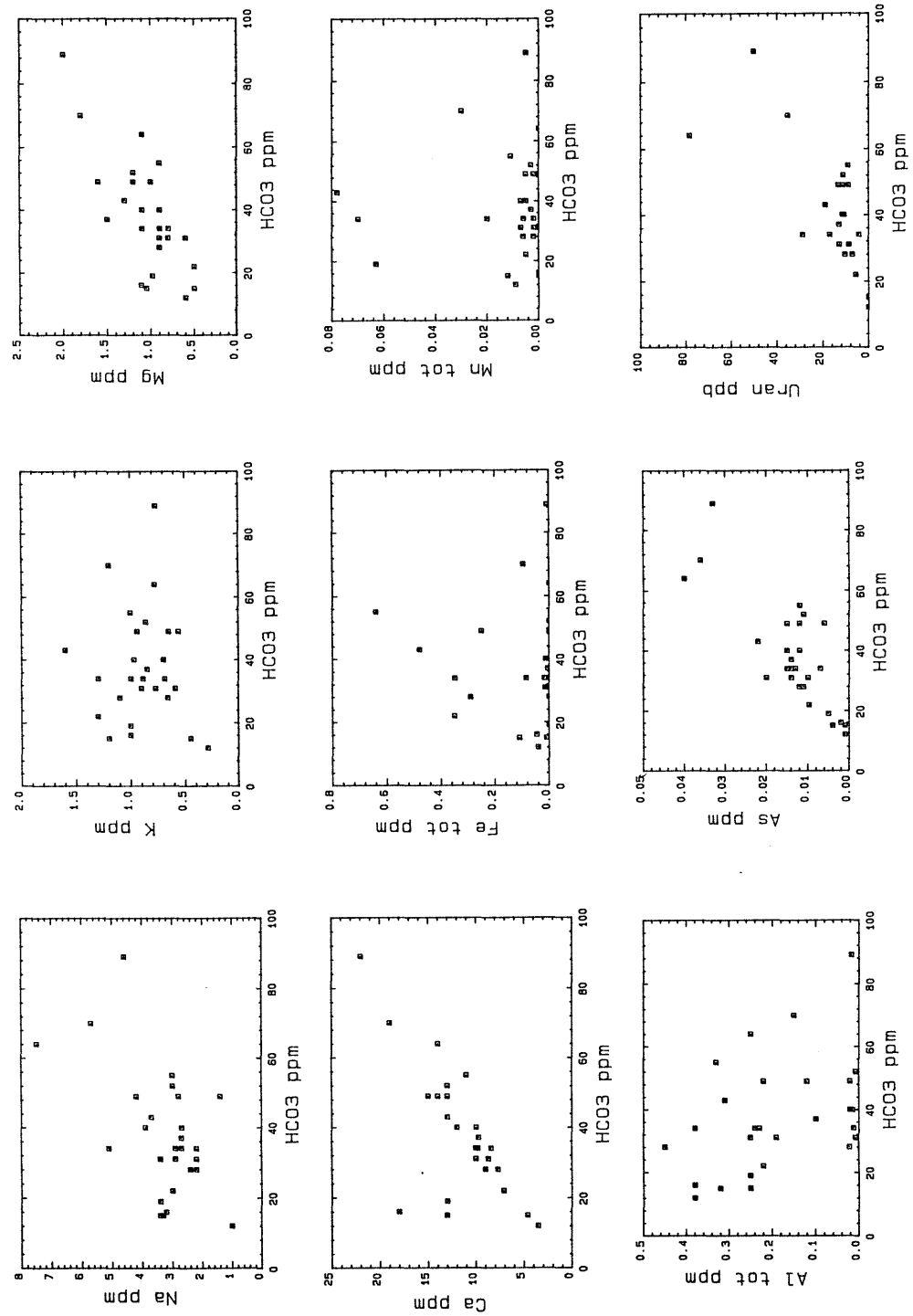



**Fig.47 b:** Wasserinhaltsstoffe der MENB-Proben als Funktion des Hydrogenkarbonat-Gehaltes (als Mass für die Evolution derWässer)

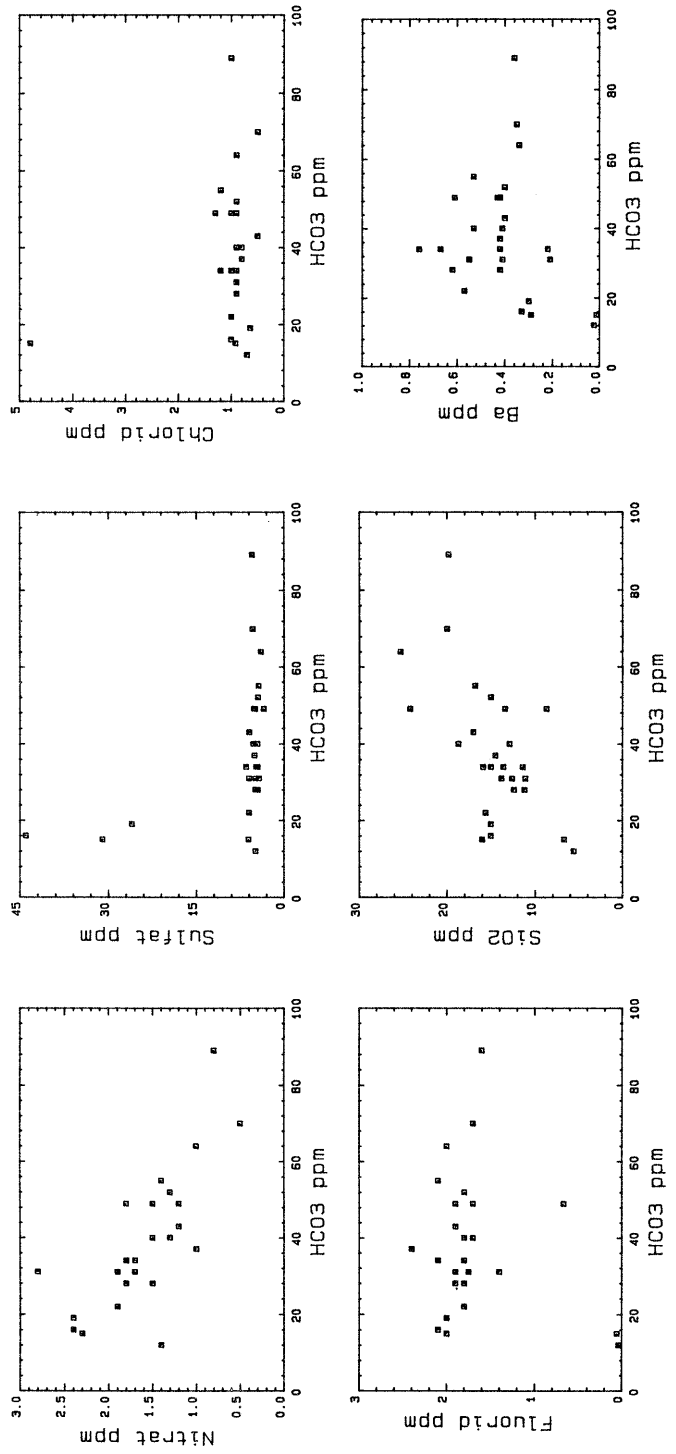



**Fig.47 c:** Wasserinhaltsstoffe der MENB-Proben als Funktion des Hydrogenkarbonat-Gehaltes (als Mass für die Evolution derWässer)

### 6.4.3.2. Grafische Auswertung

Für die weitere Auswertung der Analysen wurde eine grafische Methode gewählt, da sie eine einfache Beurteilung des Verhaltens der Gesamtprobenmenge und auch von Einzelproben erlaubt. Die am Wasser gemessenen Parameter wurden gegen den Hydrogenkarbonatgehalt (ppm) aufgetragen, da dieses wichtigste Anion ein Produkt der Hydrolyse ist und somit ein Gradmesser für stattgefundene Gesteins-Wasser-Interaktion. Die Phosphatkonzentration wurde nicht aufgetragen, da alle Werte um 0.1 bis 0.3 ppm (meist 0.1 ppm) liegen. MENB21 und 22 zeigen dagegen abweichend hohe Phosphatkonzentrationen (0.4 und 2 ppm). FAST & SAUER (1958) geben Phosphatkonzentrationen von 0.09 bis 0.33 ppm für Hochschwarzwälder Grundwässer an.

Die Wasserinhaltsstoffe (exkl. Radioelemente) zeigen folgendes Verhalten gegenüber dem Hydrogenkarbonatgehalt:

I) Positive Korrelation zeigen pH, Leitfähigkeit, TDM, Na, (K), Mg, Ca, As, U, $SiO_2$, Na/K (ev. $\partial^{18}O$ und $\partial D$)

II) Eine negative Korrelation zeigen Tritium, Höhe, DOC, (Al), Nitrat, Fluorid, K/Mg

III) Grosse, unsystematische Variationen zeigen Fe, Mn, (Al), Ba, Ca/Na

IV) Gleichbleibende Konzentrationen (ausser in den MENE-Wässern) zeigen Sulfat und Chlorid

Der *Gruppe I)* gehören jene Elemente an, die durch fortschreitendes Lösen von Mineralien freigesetzt werden; dabei entsteht $HCO_3^-$, und $CO_2$ wird aufgebraucht, der pH steigt. Auffällig ist das sehr ähnliche Verhalten von U und As (Fig. 51), welches für eine gemeinsame Quelle oder für gemeinsamen Transport (U-Arsenatkomplexe ?) spricht. Das U/As-Verhältnis liegt zwischen 0.6 und 2.2, bei den im Erzgang 2 fliessenden Wässern hingegen bei 280 bis 660. Das U/As-Verhältnis der nicht im Erz fliessenden Wässer entspricht etwa dem Verhältnis im frischen bis mittelstark umgewandelten Granit.

Zur *Gruppe II)* gehören diejenigen Parameter, welche typisch sind für sehr junges, rasch infiltriertes Wasser (Tritium, DOC). Die Abnahme von Nitrat mit zunehmendem $HCO_3^-$ könnte durch unterirdischen Nitratabbau oder, wahrscheinlicher, durch einen Anstieg der Nitratkonzentration im Niederschlag bedingt sein. Fig. 48 zeigt die Zunehmende Tendenz des Nitratgehaltes im Niederschlag auf dem Feldberg von 1956 bis 1964 (Daten aus RIEHM et al. 1965). Aufgrund der Relation zwischen Nitrat und Tritium im Grundwasser (Fig. 49) kann der Nitratgehalt der tritiumfreien Komponente zu etwa 0.8 ppm abgeschätzt werden. Aufgrund der Tendenz von Fig. 47 ergibt sich, dass dies mit einer Infiltration vor 1957 in Übereinstimmung ist (Tritium: vor 1953). Auffallend ist der relativ kon-

stante Fluoridgehalt, der mit zunehmendem Hydrogenkarbonat eine leicht abnehmende Tendenz zeigt.

**Fig 48: Nitratgehalt im Niederschlag auf dem Feldberg 1956 - 1964**

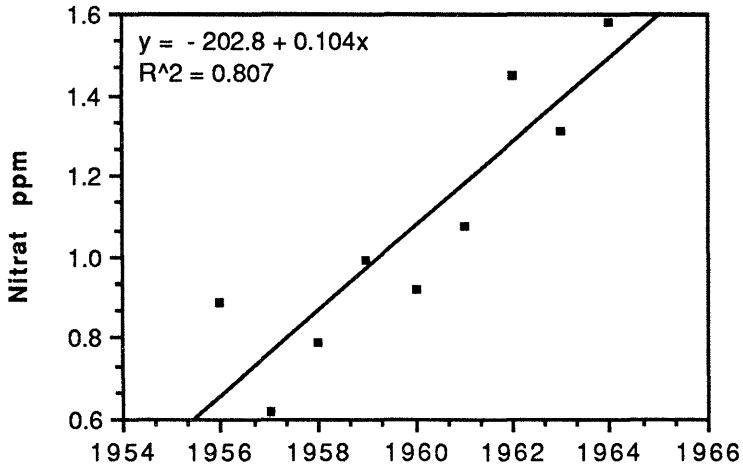
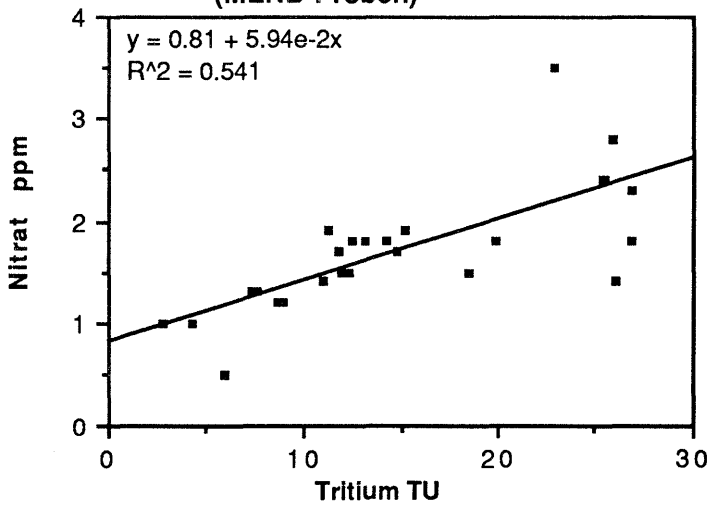



**Fig. 49: Nitrat-Tritium-Beziehung (MENB-Proben)**




*Gruppe III).* Die unsystematische Variation der Fe-, Mn- und Al-Gehalte deutet auf deren Bindung an Kolloide. Die Bariumgehalte zeigen grosse Variationen (0.2 bis 0.7 ppm bei konstantem $HCO_3^-$ und Sulfat), die eventuell mit unterschiedlichen Bariumgehalten in den Fliesswegen im Zusammenhang stehen. Auf unterschiedlich intensiven Kontakt mit Calcit deuten die stark variierenden Ca/Na-Verhältnisse. Die Probe MENB20 (Ca/Na = 10.7) stammt aus einem Fliessweg mit sichtbarem Calcit.

*Gruppe IV).* Die konstanten Gehalte von Chlorid und Sulfat in den nicht-Erz-Wässern können durch einen gleichbleibenden Gehalt

im Niederschlag und durch fehlende Beeinflussung durch die Gesteins-Wasser-Interaktion erklärt werden. Die variierenden Schwefelisotopenwerte im Sulfat (6.3.4.) deuten auf zeitliche Veränderungen der anthropogenen Schwefelquellen oder auf Austausch mit an Mineraloberflächen sorbiertem Sulfat.

#### 6.4.3.3. Radioelemente

Fig. 50 zeigt Plots der Aktivitäten und Aktivitätsverhältnisse von Radionukliden der $^{238}U$ und $^{232}Th$ Zerfallsreihen in Abhängigkeit des $HCO_3^-$-Gehaltes. Es zeigt sich folgendes Verhalten:

Unter der Annahme, dass die Wasserproben Mischungen zweier Haupttypen darstellen, können diese Typen wie folgt charakterisiert werden:

I) Junges, rasch infiltriertes Wasser mit tiefem U-Gehalt, tiefem $^{234}U/^{238}U$ (0.85), relativ hohem, kolloidgebundenem $^{232}Th$-Gehalt, relativ hohem $^{226}Ra$-Gehalt und hohem $^{228}Ra/^{226}Ra$-Verhältnis.

II) Altes (vor 1953 infiltriertes), U-reicheres, $^{226}Ra$-armes Wasser mit höherem $^{234}U/^{238}U$ (>1) und tieferen Th-Konzentrationen. Die Nuklide der $^{232}Th$-Zerfallsreihe treten generell gegenüber denjenigen der $^{238}U$-Zerfallsreihe zurück.

Unter Annahme eines für $^{226}Ra$ und $^{228}Ra$ identischen Lösungsverhaltens ergeben sich aus den $^{228}Ra/^{226}Ra$ AR mittlere Th/U-Verhältnisse der durchflossenen Gesteine von 0.12 bis 0.52, niedriger als im frischen Granit (0.64) und in den Rahmengesteinen (2.4 bis 3.0). Für einen Th-Gehalt von 10 ppm (mittlerer Gehalt des Bärhaldegranits) ergeben sich mittlere U-Gehalte der Fliesswege von 19 bis 83 ppm. Die Fliesswege wären somit etwas an U angereichert.

#### 6.4.3.4. Speziation und Sättigung (PHREEQE)

Mit dem Programm PHREEQE (PARKHURST et al. 1980) wurden Aktivitäten, Speziation und die Sättigungsindizes verschiedener Mineralien berechnet. Es wurde die Version NAG1287.MDB (22.12.87) verwendet. Die Datenbank wurde mit Daten für Uranylkomplexe und Uranylmineralien aus LANGMUIR (1978) ergänzt. Infolge der Unsicherheiten im Karbonatsystem und möglicherweise zu hohen Hydrogenkarbonatgehalten (6.4.3.1.) wurden die Berechnungen sowohl mit den gemessenen Hydrogenkarbonatwerten als auch mit iterativ bis auf elektrische Neutralität reduzierten Hydrogenkarbonatwerten durchgeführt. Es ergaben sich keine grundlegenden Unterschiede. Es werden die mit den Messwerten gerechneten Daten diskutiert.

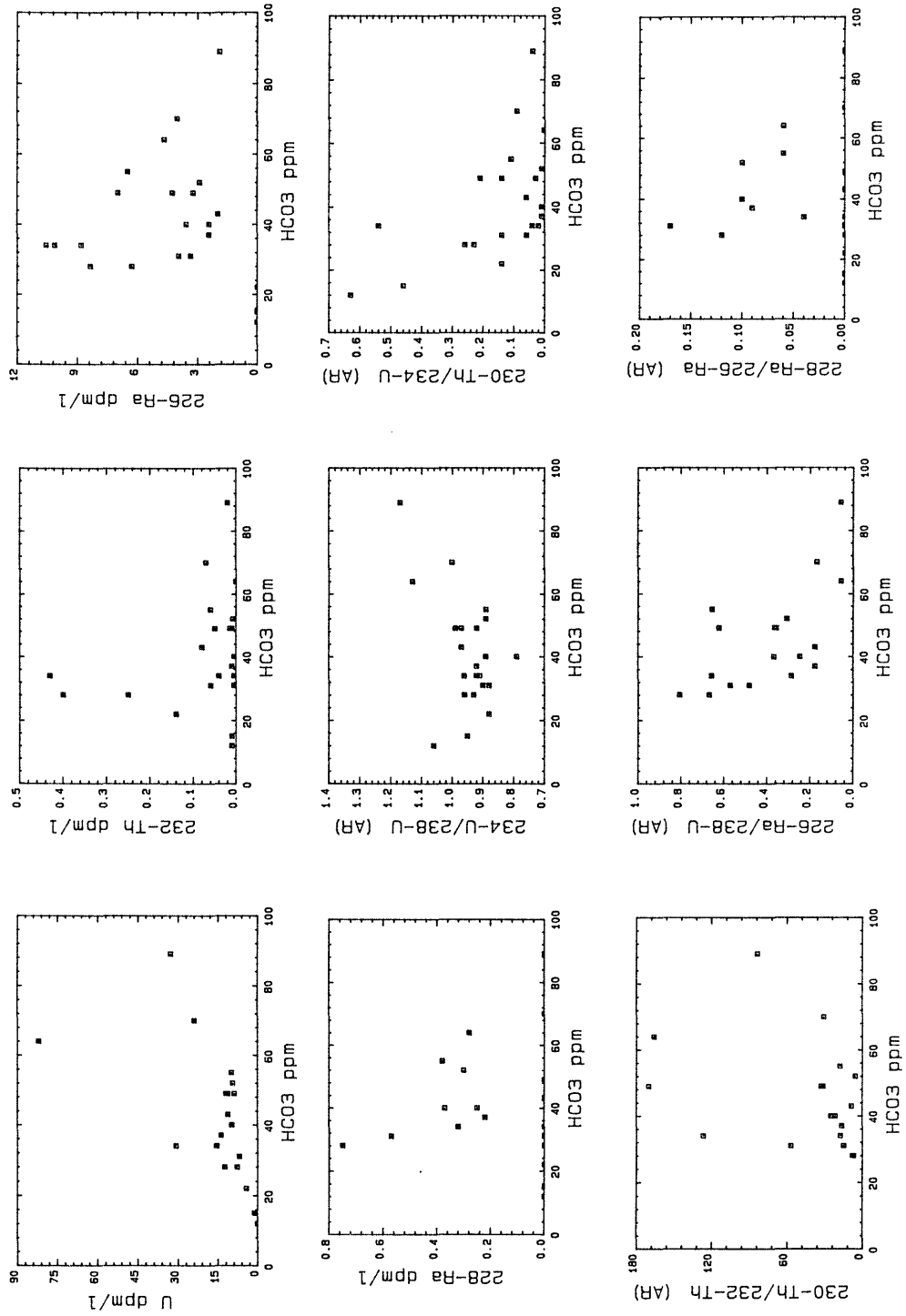
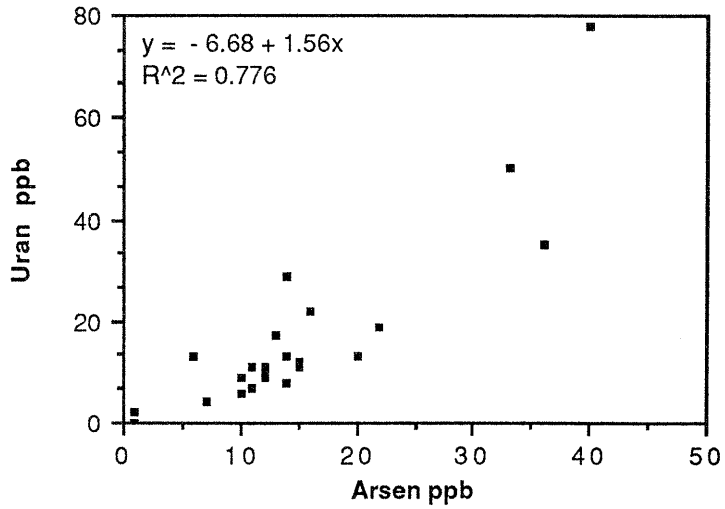



**Fig. 50:** Radioelemente in den MENB-Wasserproben als Funktion des Hydrogenkarbonatgehaltes (Radioelementdaten: J.P.L. Dearlove)

Infolge der geringen Ionenstärke der Wässer zeigen die berechneten Aktivitäten nur geringe Abweichungen von den Molalitäten.

Die Alkalien und Erdalkalien sind grösstenteils unkomplexiert. Al tritt vorwiegend komplexiert als $AlF_3$ und $Al(OH)_4^-$ auf. Von besonderem Interesse ist die Speziation von Uran. Der Phosphatkomplex $UO_2(HPO_4)_2^{2-}$ dominiert in allen Proben mit nachweisbarem Phosphat und nicht sehr hohen U-Gehalten (meist über 99% des vorhandenen U). Die Karbonatkomplexe $UO_2CO_3°$ und $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ sowie der Silikatkomplex $UO_2SiO(OH)_3^+$ treten nur in den U-reichen Wasserproben aus dem Gang 2 in dominierender Menge auf. Freies Uranyl $UO_2^{2+}$ tritt in verschwindend kleinen Anteilen auf (um 0.01%). Der Fluoridkomplex $UO_2F^+$ ist potentiell bei tiefem pH (<6) und tiefen Phosphatgehalten wichtig (Erzwässer). Die Rolle möglicher Uranyl-Arsenatkomplexe kann nicht beurteilt werden, da keine Komplexbildungskonstanten bekannt sind. Die positive U-As-Korrelation (r = 0.88, Fig. 51) deutet immerhin auf die Möglichkeit einer solchen Komplexierung. Das mittlere P/As-Verhältnis der MENB-Proben ist 3.18 ± 1.58. Falls U-As-Komplexe nur wenig stärker sind als Phosphatkomplexe, könnten sie dominieren. Die Menzenschwander Alb ist im Vergleich zum Krunkelbach stärker an U-Mineralien untersättigt. Dies ist ein Effekt des erhöhten Phosphatgehaltes.

**Fig. 51: U-As-Korrelation der Grund- und Oberflächenwässer (exkl. Erzwässer)**




Thorium dürfte, soweit es in echter Lösung vorkommt, an Phosphat- und eventuell an organische Komplexe gebunden sein (LANGMUIR & HERMAN 1980). Ohne organische Komplexierung beträgt die Löslichkeit von $ThO_2$ in normalem Grundwasser etwa 0.001 ppb bei einem pH von 6. Organische Komplexe können die Löslichkeit deut-

lich erhöhen (bis etwa 1 ppb). Die gemessenen Konzentrationen bis über 1.6 ppb $^{232}Th$ (die meisten unter 0.3 ppb) könnten durch organische Komplexierung oder durch Bindung an Kolloide bedingt sein. Der geringe Gehalt an gelösten organischen Stoffen (DOC) spricht eher für die Kolloidtheorie. Oberflächenwässer mit höheren DOC-Gehalten sind sehr Th-arm.

Auf Tab. 31 sind die Sättigungsindizes einer Reihe potentiell wichtiger Mineralien aufgelistet. Die Wässer sind fast durchwegs an Quarz, Chalcedon und Baryt übersättigt. Alle Wässer (also auch die im Gang 2 fliessenden) sind an sekundären Uranmineralien untersättigt. Unter den U-Sekundärmineralien kommt Schoepit (SI -0.26) der Sättigung am nächsten (MENE28 aus dem Gang 2). Da die Erzwässer eine amorphe Si-Al-U-Phase ausscheiden, wird angenommen, dass dieses Material die U-Konzentration limitiert. Dieses Material ist chemisch heterogen und könnte amorphe Vorphasen von Schoepit enthalten.

Alle Proben mit nachgewiesenem Fe sind an $Fe(OH)_3$ und Goethit übersättigt, was auf kolloidalen Fe-Transport hindeutet. Durchwegs untersättigt sind die Wässer an Calcit, Dolomit, Fluorit (mit Ausnahme von MENB15) und an den sekundären Uranmineralien. Die Tatsache, dass alle Wässer an Calcit untersättigt sind, obwohl der Calciumgehalt aus Calcit stammt, zeigt, dass die Wässer nicht mit den Fliesswegen equilibriert sind. Fast alle Wässer sind an Baryt gesättigt oder leicht übersättigt. In den Erzwässern ist Baryt deutlich übersättigt (MENE28). Dies könnte mit unberücksichtigten Komplexbildungen zusammenhängen (vgl. 6.4.3.6.).

Fig. 52 zeigt REM-Aufnahmen von Mineralien aus den Fliesswegen. Die mit dem REM untersuchten Oberflächen der untersättigten Minerale Calcit und Fluorit deuten meist auf eine Korrosion durch das Wasser hin. In einem Fall (M39) treten völlig unkorrodierte Calcitkristalle in einer Druse auf. Möglicherweise bestand hier in einem abgeschlossenen Grundwasservolumen ein lokales Gleichgewicht zwischen Wasser und Calcit. Die Kristallflächen von Baryt, welcher in den meisten Wässern leicht übersättigt ist, sind meist unkorrodiert; selten und beschränkt auf einzelne Flächen ist Anlösung beobachtbar. In einer Probe (M12) wurden erst stark korrodierte und dann weitergewachsene Kristalle beobachtet. Die Kristalle der sekundären Uranmineralien sind oft stark korrodiert, selten völlig frisch. Somit besteht grösstenteils Uebereinstimmung zwischen dem beobachteten Zustand der Mineraloberflächen und den berechneten Sättigungsindizes. Es gibt jedoch mineralogische Hinweise für lokale Gleichgewichte zwischen Calcit und Wasser in Drusen sowie für Baryt-Lösungsphasen.

### 6.4.3.5. Konzentrationsbestimmende Faktoren

Die Konzentrationen der meisten Elemente sind somit nicht durch die Löslichkeit von Mineralphasen bestimmt. Ausnahmen sind Ba (Baryt), Fe (Fe-Hydroxid), Mn (Mn-Hydroxide) und eventuell Al (Kaolinit, Gorceixit?). Die Wässer sind mit dem durchflossenen Gestein nicht im Gleichgewicht und würden sich bei längerer Verweilzeit weiter verändern, vor allem würde der Ca-Gehalt und der pH zunehmen (Reaktion mit Calcit). Der hohe Quarzgehalt der Fliesswege im Bereich der Lagerstätte Krunkelbach dürfte bewirken, dass Wässer in diesen Fliesswegen nur eine geringe Evolution durchmachen. Die Untersättigung an sekundären Uranmineralien stimmt mit deren Fehlen in den Fliesswegen überein. Die grosse Verbreitung von Fe-Hydroxiden als kristalliner Goethit und amorphes $Fe(OH)_3$ lassen vermuten, dass diese Phasen durch Sorbtion die Urangehalte im Wasser kontrollieren. VAN DER WEIJDEN et al. (1976), LANGMUIR (1978) und VAN DER WEIJDEN et al. (1985) zeigten, dass amorphe Fe-Hydroxide eine hohe Sorptionsfähigkeit für Uran besitzen. Diese ist bei dem für das Grundwasser der Grube Krunkelbach typischen Wert von 6.5 maximal. Nach VAN DER WEIJDEN et al. (1976) reduzieren 3.24 g/l Fe-Hydroxid in Suspension den U-Gehalt von 1 ppm auf weniger als 1 ppb. Die Adsorption von Uran an Fe-Hydroxide mit einer positiven Oberflächenladung wird durch die vorwiegend neutrale oder negative Ladung der Uranylkomplexe begünstigt. Hohe Urangehalte in Fe-Hydroxiden aus dem Erz und aus Fliesswegen wurden anhand von Autoradiographien und Mikrosondenanalysen bestätigt.

### 6.4.3.6. Wasserchemismus und Mineralogie: Probleme

*Radium-Barium:* Radioaktive sekundäre Baryte weisen eine bis 4.02fach stärkere $\alpha$-Strahlung auf als Pechblende (Fig. 25). Dies entspricht bei radioaktivem Gleichgewicht und der Annahme, dass im Baryt nur $^{226}Ra$ und deren Töchter aktiv sind, einem 3.45fach höheren Ra-Gehalt im Baryt als in Pechblende (nach Auszählungen auf Radiographien, korrigiert für unterschiedliche Reichweiten in Baryt und Pechblende). Pechblende mit 80% U enthält im Gleichgewicht rund 0.29 ppm $^{226}Ra$, im aktivsten Baryt sind es somit rund 1.0 ppm, was einem Ra/Ba-Verhältnis von $1.03 \cdot 10^{-6}$ entspricht. In den MENB Wasserproben ist das $^{226}Ra$/Ba-Verhältnis $1.4 - 11.3 \cdot 10^{-9}$ (Mittel $3.5 \pm 2.5 \cdot 10^{-9}$). Nach LANGMUIR & RIESE (1985) entspricht das Ra/Ba-Verhältnis im Baryt praktisch dem der Lösung, d.h. Ra wird im Baryt fast ideal gelöst: $1.8(Ra/Ba)_{(Wasser)} = (Ra/Ba)_{(Baryt)}$. Die Grundwässer können also nicht mit den stark aktiven Baryten im Gleichgewicht sein. Vermutlich entstanden bei der Lösung von Pechblende im Porenwasser des Erzes lokal wesentlich höhere Ra/Ba-Verhältnisse. Die im Erz fliessenden Wässer (MENE) weisen ein mittleres $^{226}Ra$/Ba-Verhältnis von $5.2 \cdot 10^{-9}$ auf, dieses ist also gegenüber den nicht im Erz fliessenden Wässern nur unwesentlich erhöht. Das ist schwer verständlich, wenn man annimmt, dass das Wasser mit dem hochaktiven Baryt im Erz im Kontakt war. Nimmt man an, Ra werde in den U-reichen Wässern in gleichen Aktivitäts

anteilen mobilisiert wie U, aber gleich wieder in Baryt fixiert, kann man die Aktivität dieses Baryts berechnen: 1.87 ppm U in den U-reichen Wässern entsprechen einer Gleichgewichtsaktivität von 1130 pCi/l $^{226}Ra$. Wenn dieses Ra quantitativ mit 0.13 ppm Ba (Manko in den Erzwässern) gefällt wird, ergibt sich für den Baryt ein Ra/Ba-Verhältnis von $5.45 \cdot 10^{-6}$, vergleichbar mit dem für den aktivsten Baryt bestimmten Wert von $1.03 \cdot 10^{-6}$. Dies würde allerdings bedeuten, dass Ra viel stärker in den Baryt fraktioniert wird als Ba, was durch Kopräzipitation oder durch Pb- und Sr-Gehalte der Baryte bedingt sein könnte. Pb und Sr im Baryt erhöhen die Ra-Selektivität (LANGMUIR & RIESE 1985).

*Stabilitätsbedingungen der sekundären U-Mineralien:* Wie in Kap. 2.4.5. berichtet wurde, sind die Uranylphosphate und -arsenate in Menzenschwand vorwiegend Ba-reich. Ca-reiche Mineralien treten nur in sehr geringer Menge auf. Thermodynamische Daten für Ba- und Ca-Uranylmineralien geben LANGMUIR (1978) und VAN GENDEREN & VAN DER WEIJDEN (1984). Aus diesen Daten können folgende Gleichgewichtsbedingungen berechnet werden (293K):

$$Ba(UO_2)_2(PO_4)_2 + Ca^{2+} = Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 + Ba^{2+}$$
*Uranocircit* *Autunit*

$$\log K = -0.205 \quad a_{(Ba)}/a_{(Ca)} = 0.62$$

$$Ba(UO_2)_2(AsO_4)_2 + Ca^{2+} = Ca(UO_2)_2(AsO_4)_2 + Ba^{2+}$$
*Heinrichit* *Uranospinit*

$$\log K = -0.666 \quad a_{(Ba)}/a_{(Ca)} = 0.22$$

Da die Ba-Endglieder in Menzenschwand weit überwiegen, müsste also das Verhältnis von $a_{(Ba)}/a_{(Ca)}$ >0.2 (Arsenate) resp. >0.6 (Phosphate) liegen. Die gemessenen Verhältnisse liegen jedoch zwischen 0.006 und 0.01, es dürften also im heutigen Grundwasser nur die Ca-Endglieder gebildet werden. Die Wässer sind Baryt-gesättigt. Um höhere Ba/Ca-Verhältnisse zu erreichen, müsste deshalb die Ca- oder die Sulfatkonzentration wesentlich tiefer sein. Wesentlich tiefere Ca-Gehalte dürften kaum anzunehmen sein, da der Ca-Gehalt durch Calcitlösung bedingt ist. Ein viel tieferer Sulfatgehalt ist ebenfalls schwer erklärbar; bei der Bildung der Uranylmineralien dürfte eher noch Sulfat aus der Pyritoxidation gegenwärtig gewesen sein. Die in Probe M12 beobachtete Barytlösungsphase ist ein Beweis für ein Ereignis, bei dem Baryt deutlich untersättigt war. Eventuell könnte der Grund dafür die Bildung von Thiosulfat und ähnlichen metastabilen Schwefelspezien bei der Pyritoxidation (GOLDHABER 1983) oder durch Radiolyse sein. Eine Erhöhung der Barytlöslichkeit bei der Anwesenheit von Thiosulfat wurde von GRANGER & WARREN (1969) aufgrund geologischer Evidenzien postuliert. Eigene qualitative Laborversuche zeigten eine Hemmung der Barytfällung bei Anwesenheit von Thiosulfat. Die Repechblendisierung von U-Sekundärmineralien während der Oxidationsphase zeigt, dass lokal reduzierende Bedingungen herrschten. Dies könnte auf die Disproportionierung von inter-

mediären Schwefelspezien zurückzuführen sein, ein Vorgang, der von GRANGER & WARREN (1969) für die Bildung von Roll-Front U-Lagerstätten vorgeschlagen wurde.

**Fig. 52:** REM-Aufnahmen von Mineralien aus Fliesswegen. Grössenangabe entspricht der Bildbreite.

a) Quarz mit Ätzgruben. M3, 45µ.

b) Kaum angeätzter Calcit. M39/1, 18µ.

c) Sekundärer Baryt (III), teilweise angeätzt. M32, 100µ.

d) Stark korrodierter Fluorit. M26, 100µ.

e) Pseudooktaedrische Gorceixitkristalle. M16/16, 20µ.

f) Sekundärer Baryt (III) mit Korrosionsphase. M12, 1.5 mm.

g) Hydrothermaler Illit. M31/6, 18µ.

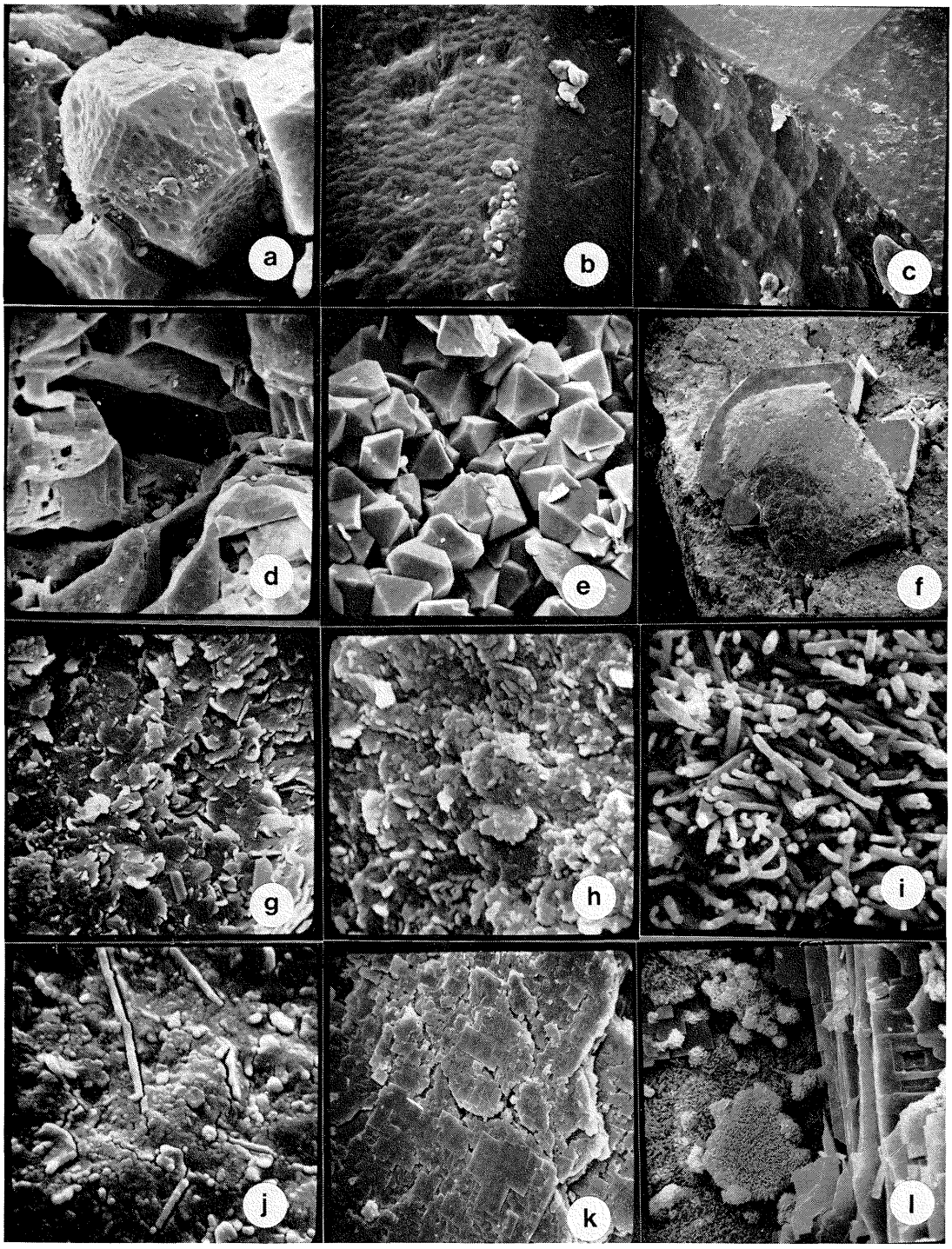
h) Sehr feinkörniger Illit aus der Krunkelbachstörung. M1, 9µ.

i) Halloysit (Oxidationsphase). M16/13, 10µ.

j) Suspension in Wasserprobe MENB`1: Illit und Halloysit. 10µ.

k) Stark korrodierter Uranocircit. M3, 90µ.

l) As-Uranospathit, überwachsen von Goethit. M30/1, 45µ.


a
b
c
d
e
f
g
h
i
j
k
l

Für die Reaktion Uranophan -> Autunit kann folgende Gleichung geschrieben werden:

$$Ca(UO_2)_2(SiO_3OH)_2 + 2HPO_4^- + 2H^+ = Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 + 2H_4SiO_4$$
*Uranophan* *Autunit*

das logK ist 22.6 (LANGMUIR 1978).

Bei der Bildung von Uranophan muss also das $SiO_2/PO_4$-Verhältnis >19500 sein. Im Minenwasser beträgt es im Mittel 176, Uranophan dürfte also nicht vorkommen. Seine Bildung muss durch Wasser erfolgt sein, dem im Kontakt mit dem Erz bereits der grösste Teil des Phosphates durch Ausfällung von Uranyl- und Ba-Phosphaten entzogen wurde. Dies ist in Uebereinstimmung mit der beobachteten Phosphatanreicherung im Erz und den tiefen Phosphatgehalten in den Erzwässern.

Auffallend ist, dass die Uranylphosphate vorwiegend Ba-reich sind, das Silikat (Uranophan) aber ein Ca-Mineral ist. Ba tritt in Paragenese mit Uranophan als Baryt auf; zusammen mit den Uranylphosphaten kommt sekundärer Baryt nicht vor. Dies könnte darauf hindeuten, dass bei hohen Sulfatkonzentrationen (und tiefen Ba- und ev. Phosphatkonzentrationen) Uranotil und Baryt gebildet wurde, während Phasen hoher Barytlöslichkeit Uranylphosphate und Gorceixit.

*Gorceixitbildung:* Für die Gorceixitbildung kann folgende Reaktion angenommen werden:

$$BaSO_4 + 2PO_4^{3-} + 3Al(OH)_3 + 4H^+ \rightarrow BaAl_3(PO_4)_2(OH)_5{\cdot}H_2O + SO_4^{2-} + 3H_2O$$
Baryt Gorceixit

Die Bildung von Gorceixit aus Baryt wird durch tiefe pH-Werte und hohe Phosphatkonzentrationen gefördert; hemmend wirken hohe Sulfatkonzentrationen. Für grosse Fluktuationen des Phosphatgehaltes gibt es keine Hinweise. Eine bedeutende Herbsetzung des pH durch Pyritoxidation ist selbst bei vollständigem Aufbrauchen des gelösten Sauerstoffs wegen der Pufferkapazität des Hydrogenkarbonats nicht möglich. Die Pyritoxidation bewirkt eine Erhöhung des Sulfatgehaltes und sollte somit die Gorceixitbildung verhindern. Die Gorceixitbildung während der Oxidationsphase ist somit schwer erklärbar, könnte jedoch ebenfalls mit einer erhöhten Barytlöslichkeit infolge der Anwesenheit von Thiosulfat zusammenhängen.

### 6.4.3.7. Mechanismen der U- und Ra-Lösung

Die rasch infiltrierenden Wässer weisen $^{234}U/^{238}U$-Aktivitätsverhältnisse (AR) <1 auf (0.80 bis 0.90). Dies sind für Grundwässer aussergewöhnliche Werte. Normalerweise ist dieses Verhältnis >1, weil $^{234}U$ bei der Entstehung einen Alpha-Rückstoss erleidet und deshalb in geschwächten Positionen sitzt oder auch direkt in die fluide Phase "geschossen" wird. Sicher stammt das Uran nicht aus der kongruenten Lösung von Uranmineralien (primär oder sekundär), da dabei keine Fraktionierung der Uranisotope auftreten würde. Für die bevorzugte Lösung von $^{238}U$ in den Grundwässern der Grube Krunkelbach gibt es zwei Erklärungsmöglichkeiten:

1) $^{234}U$ wird preferentiell gelöst, die Festphase ist aber durch starke Auslaugung bereits sehr stark an $^{234}U$ verarmt, so dass relativ zur Festphase an $^{234}U$ angereichertes Wasser immer noch ein $^{234}U/^{238}U$-AR <1 aufweist.

2) $^{238}U$ wird preferentiell gelöst. Ein derartiges Verhalten widerspricht der allgemeinen Annahme, dass $^{234}U$ mobiler ist als $^{238}U$. Eine bevorzugte Lösung von $^{238}U$ aus illitreichem Tonmaterial konnte jedoch SHIRVINGTON (1983) in Uranlagerstätten des Alligator River Basins (Australien) zeigen. Der Effekt kann so erklärt werden, dass das meiste Uran an die Oberfläche dicht gepackter Tonmineralteilchen adsorbiert ist. Infolge des $\alpha$-Rückstosses wird $^{234}U$ bevorzugt von der Oberflächenschicht ins Innere der Tonmineralteilchen "geschossen", so dass die dem Wasser zugängliche Oberflächenschicht an $^{234}U$ abgereichert wird. Mehrere Evidenzen deuten darauf hin, dass die bevorzugte Lösung von $^{238}U$ für die $^{234}U/^{238}U$-AR <1 verantwortlich sind:

- Illit ist das häufigste Tonmineral und ein wichtiger Uranträger
- Es wurde kein stark ausgelaugtes Material mit einem hohen $^{234}U$-Defizit gefunden

Für die Entwicklung des Uran-Aktivitätsverhältnisses wird folgendes Modell vorgeschlagen: Das infiltrierende Wasser löst Uran von der Oberfläche von Tonmineralien und Fe-Hydroxiden. Dieses Uran ist an $^{234}U$ abgereichert. Nachdem ein chemisches Gleichgewicht zwischen dem Wasser und den Mineraloberflächen erreicht wurde, wird kaum mehr Uran chemisch gelöst, dafür nimmt der Einfluss des $^{234}U$-Recoils auf die isotopische Zusammensetzung des Urans im Wasser zu und das $^{234}U/^{238}U$-AR steigt an.

Die Radiumkonzentration nimmt bei der Infiltration der Oberflächenwässer relativ schnell zu (höchste Werte in den am geringsten mineralisierten Wässern), um dann in den stärker mineralisierten Wässern wieder stark abzufallen. Dieses Verhalten kann durch Ra-Aufnahme durch das Wasser bei der Lösung der Mineralien erklärt werden, welche dem Wasser den Chemismus aufprägen. Nachdem das Wasser an diesen Mineralien teilweise gesättigt

ist (Baryt) und die Lösungsvorgänge abklingen, wird das Ra durch Sorption wieder aus dem Wasser entfernt.

Unter der Annahme, dass die chemische Lösung für den gesamten Gehalt von $^{238}U$ verantwortlich ist und das gelöste Uran ein $^{234}U/^{238}U$ AR von 0.80 hat, lassen sich Modellrechnungen über das Alter der am stärksten evolvierten Wasserproben MENB15 und MENB18 anstellen. Es wird angenommen, dass $^{234}U$ durch α–Recoil in gleichem Masse ins Wasser eingebracht wird wie $^{222}Rn$. Die mittlere $^{222}Rn$-Aktivität ist etwa 1000 Bq/l, im radioaktiven Gleichgewicht entsprechend einem Eintrag von 1000 Atomen pro Liter und Sekunde.

Durch α-Recoil wird eine gleiche Anzahl von Atomen der $^{238}U$-Zerfallsreihe ins Wasser eingebracht. Das Verhältnis recoilbedingter $^{234}U$-Atome/$^{226}Ra$-Atome (tot) ergibt einen minimalen Retardationsfaktor (=Sollkonzentration ohne Sorption/gemessene Konzentration). Gleichermassen lassen sich minimale Retardationsfaktoren für $^{230}Th$ berechnen:

*MENB15:* 32.75 dpm/l $^{238}U$, 38.3 dpm/l $^{234}U$ (AR 1.17)
$^{234}U$ chem. gelöst: $0.8 \cdot 32.75 = 28.8$ dpm/l
--> 9.5 dpm/l $^{234}U$ sind recoilbedingt ($1.767 \cdot 10^{12}$ At./l)
Alter = $1.767 \cdot 10^{12}$ Atome/l:1000 At./ls = 56 Jahre

$^{226}Ra$: 1.89 dpm/l = $2.29 \cdot 10^{9}$ Atome/l
Retardationsfaktor für $^{226}Ra = 1.767 \cdot 10^{12} / 2.29 \cdot 10^{9} = 772$

$^{230}Th$: 1.51 dpm/l = $8.82\ 10^{10}$ Atome/l
Retardationsfaktor für $^{230}Th = 1.767 \cdot 10^{12} / 8.82 \cdot 10^{10} = 20$

*MENB18:* 82.04 dpm/l $^{238}U$, 92.7 dpm/l $^{234}U$ (AR 1.13)
$^{234}U$ chem. gelöst: $0.8 \cdot 82.04 = 72.2$ dpm/l
--> 20.5 dpm/l $^{234}U$ sind recoilbedingt ($3.81 \cdot 10^{12}$ At./l)
Alter = $3.81 \cdot 10^{12}$ At./l:1000 At./ls = 121 Jahre

$^{226}Ra$: 4.69 dpm/l = $5.70 \cdot 10^{9}$ Atome/l
Retardationsfaktor für $^{226}Ra = 3.81 \cdot 10^{12} / 5.7 \cdot 10^{9} = 668$

$^{230}Th$: 0.28 dpm/l = $1.63 \cdot 10^{10}$ Atome/l
Retardationsfaktor für $^{230}Th = 3.81 \cdot 10^{12} / 1.63 \cdot 10^{10} = 233$

### 6.4.3.8. Lokale Unterschiede der Grundwasserparameter in der Grube Krunkelbach

Bei der räumlichen Verteilung der meisten Grundwasserparameter in der Grube Krunkelbach ist keine Systematik erkennbar. Dies hängt damit zusammen, dass verschiedene Typen von wasserführenden Zonen in geringem räumlichem Abstand beprobt wurden. Am deutlichsten ist, dass die Proben aus dem NW der Hauptstrecke (240 mS) generell Charakteristika aufweisen, welche für die weniger evolvierten Wüsser typisch sind. Zwischen mehrfach beprobten Stellen sind vor allem im U-Gehalt und im $^{234}U/^{238}U$-AR signifikante und gleichbleibende Unterschiede erkennbar. Im tiefen Konzentrationsbereich von U fällt vor allem die Probestelle 13 durch ein gleichbleibend tiefes $^{234}U/^{238}U$ AR auf. Diese Probestelle zeigt weitere, von den anderen Wässern abweichende Eigenschaften: einen sehr niedrigen Suspensionsgehalt, tiefe Gehalte gelöster Gase (6.5.) und einen hohen Tritiumgehalt bei hoher Temperatur. Aufgrund der abweichenden Eigenschaften wird angenommen, dass dieser Aquifer von den restlichen in der Grube aufgeschlossenen wasserführenden Zonen abgekoppelt ist.

### 6.4.3.9. Chemische Geothermometer

Geochemische Thermometer können benützt werden, um Reservoirtemperaturen in geothermalen Systemen zu bestimmen. Im Tieftemperaturbereich sind sie nur bedingt anwendbar. Eine Zusammenstellung der geochemischen Thermometer findet sich in HENLEY et al. (1984, Tab. 3.2). Der im Tieftemperaturbereich am ehesten anwendbare Na-K-Ca-Thermometer ergibt, angewendet auf die mittlere Zusammensetzung der 19 MENB Grubengrundwässer, eine Temperatur von 11°C, in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Temperaturen von 8 bis 15°C. Angewendet auf die Einzelanalysen ergeben sich Variationen von -7.5 bis 27.4°C, wobei die Abweichungen von den gemessenen Temperaturen bei den T-armen, stärker evolvierten Wässern deutlich geringer sind.

## 6.5. Gelöste Gase ($N_2$, $O_2$, Ar, $^{222}Rn$)

Die Probenahme und Analytik erfolgte durch O. Antonsen (PSI, vormals EIR). Die angewandten analytischen Methoden sind in KUSSMAUL & ANTONSEN (1985) beschrieben. Die analytischen Daten sind auf Tab. 32 zusammengestellt. Die Berechnungen der Partialdrucke erfolgten unter Verwendung der Absorptionskoeffizienten in Tab. 2 in SCHOELLER (1956). Alle Konzentrationen und Verhältnisse sind in mg/l (ppm) resp. als Gewichtsverhältnisse angegeben.

In deutlichen Mengen wurden $N_2$, $O_2$, Ar und $CO_2$ festgestellt. $H_2$, $H_2S$, $CH_4$ und He konnten nicht nachgewiesen werden (Nachweisgrenzen auf Tab. 32). Die meisten Proben zeigen relativ einheitliche Gasgehalte von 20-27 ppm $N_2$, 8.2 bis 9.4 ppm $O_2$, 0.73 bis 0.87 ppm Ar und 352 bis 1589 Bq/l $^{222}Rn$. Die Messwerte von $O_2$ (9.53 ppm) und $^{222}Rn$ (1160 Bq/l) von 1971 (CARLE 1975) sind praktisch identisch, sodass grundlegende Änderungen der Gasgehalte infolge der bergmännischen Arbeiten ausgeschlossen werden können.

Die Proben MENB13 und MENE26 zeigen abweichend tiefe Gasgehalte. Die Probe MENE26 aus dem Gang 2 stand offensichtlich mit der Grubenatmosphäre in Kontakt (hoher Sauerstoffgehalt). Für die restlichen Proben, welche unter günstigeren Probenahmebedingungen entnommen wurden, wird eine Verfälschung der Gasgehalte infolge der Probenahme als unwahrscheinlich erachtet. Die hohen Sauerstoffgehalte zeigen, dass die Grundwässer nicht wesentlich an Oxidationsprozessen beteiligt waren.

Im Gleichgewicht mit Luft bei 12°C und 0.93 bar (700 mü.M., Bedingungen auf der 240 mS) sollten folgende Mengen von Gasen in Wasser gelöst sein (Sollwert 12°C):

| | Sollwert 12°C | MENE26 |
|---|---|---|
| $N_2$ | 16.1 | 17.0 |
| $O_2$ | 10.1 | 9.25 |
| Ar | 0.65 | 0.64 |

Es wird angenommen, dass die Probe MENE26 mit der Grubenluft annähernd im Gleichgewicht war (bei der Probenahme in einem schlecht abdichtbaren, aufwärtsgerichteten Bohrloch konnte Luftzutritt nicht ausgeschlossen werden). Für alle anderen Gasanalysen wurde die Summe der Partialdrucke der gelösten Gase $N_2$, Ar und $O_2$ berechnet (für 5 °C, angenommene Infiltrationstemperatur). Diese Drucke sind auf Tab. 32 aufgeführt. Bei einer angenommenen Infiltration auf 1300 m (0.86 bar) sind alle Proben an Gasen ($N_2$ und Ar) übersättigt (Summe der Partialdrucke bei 5°C 0.90 bis 1.21 bar).

Das $N_2$/Ar-Verhältnis gelöster Gase in Wasser im Gleichgewicht mit Luft ist bei 5°C 24.4. Die Proben mit erhöhtem Gasgehalt weisen erhöhte $N_2$/Ar-Verhältnisse auf (bis 31.6). Dies lässt sich durch das

Auflösen von Luftblasen unter Druck im Übergangsbereich zwischen gesättigter und ungesättigter Zone erklären. Die eingeschlossene Luft hat ein $N_2/Ar$-Verhältnis von 58.6 und bewirkt somit eine Erhöhung des Verhältnisses im Wasser. Auf Fig. 53 sind die Gasgehalte und -verhältnisse gegen Tritium (Mass für Anteil alten und jungen Wassers) aufgetragen. $N_2$, Ar $N_2/Ar$ und $N_2/O_2$ sind negativ mit Tritium korreliert:

| | | |
|---|---|---|
| $N_2$ = | 29.27 - 0.444TU | r = 0.84 |
| Ar = | 0.900 - 0.00745TU | r = 0.79 |
| $N_2/Ar$ = | 32.84 - 0.285TU | r = 0.84 |
| $N_2/O_2$ = | 3.45 - 0.0587TU | r = 0.90 |

(Korrelationen ohne Probe MENE26.)

Diejenigen Faktoren, welche durch Reaktionen mit dem Gestein beeinflusst werden ($O_2$, Rn), sind eher mit $HCO_3^-$ korreliert, $N_2$ und Ar, deren Gehalt von den Infiltrationsbedingungen abhängen, mit Tritium. Unter der Annahme, dass es sich um Mischungen eines tritiumfreien ("alten") Wassers mit einem "jungen", tritiumreichen Wasser (26 TU) handelt, kann der Gasgehalt des alten Wassers wie folgt approximiert werden (Fig. 53):

| | *"alt"* | *"jung"* |
|---|---|---|
| $N_2$ ppm | 29.3 | 17.7 |
| Ar ppm | 0.90 | 0.71 |
| $N_2$ /Ar | 32.6 | 25.4 |
| $N_2$ /$O_2$ | 3.45 | 1.97 |

Aus dem $N_2/Ar$-Verhältnis und den absoluten Gehalten von $N_2$ und Ar lassen sich die Anteile der Gleichgewichtskomponente (mit $N_2/Ar$ = 24.4) und der Luftkomponente (mit $N_2/Ar$ = 58.6) an $Ar_{tot}$ und $N_{2tot}$ berechnen. Es gilt:

$$xN_2(G) = \frac{W\ (A \cdot Ar_{tot} - N_{2tot})}{N_{2tot}\ (A - W)}$$

$$xAr(G) = \frac{A \cdot Ar_{tot} - N_{2tot}}{Ar_{tot}\ (A - W)}$$

$xN_2(G)$, $xAr(G)$ = Anteile der jeweiligen Gase, welche der Gleichgewichts-komponente entsprechen

W= $N_2/Ar$ in Wasser in Gleichgewicht mit Luft bei 5°C (24.4)
A= $N_2/Ar$ in Luft (58.6)

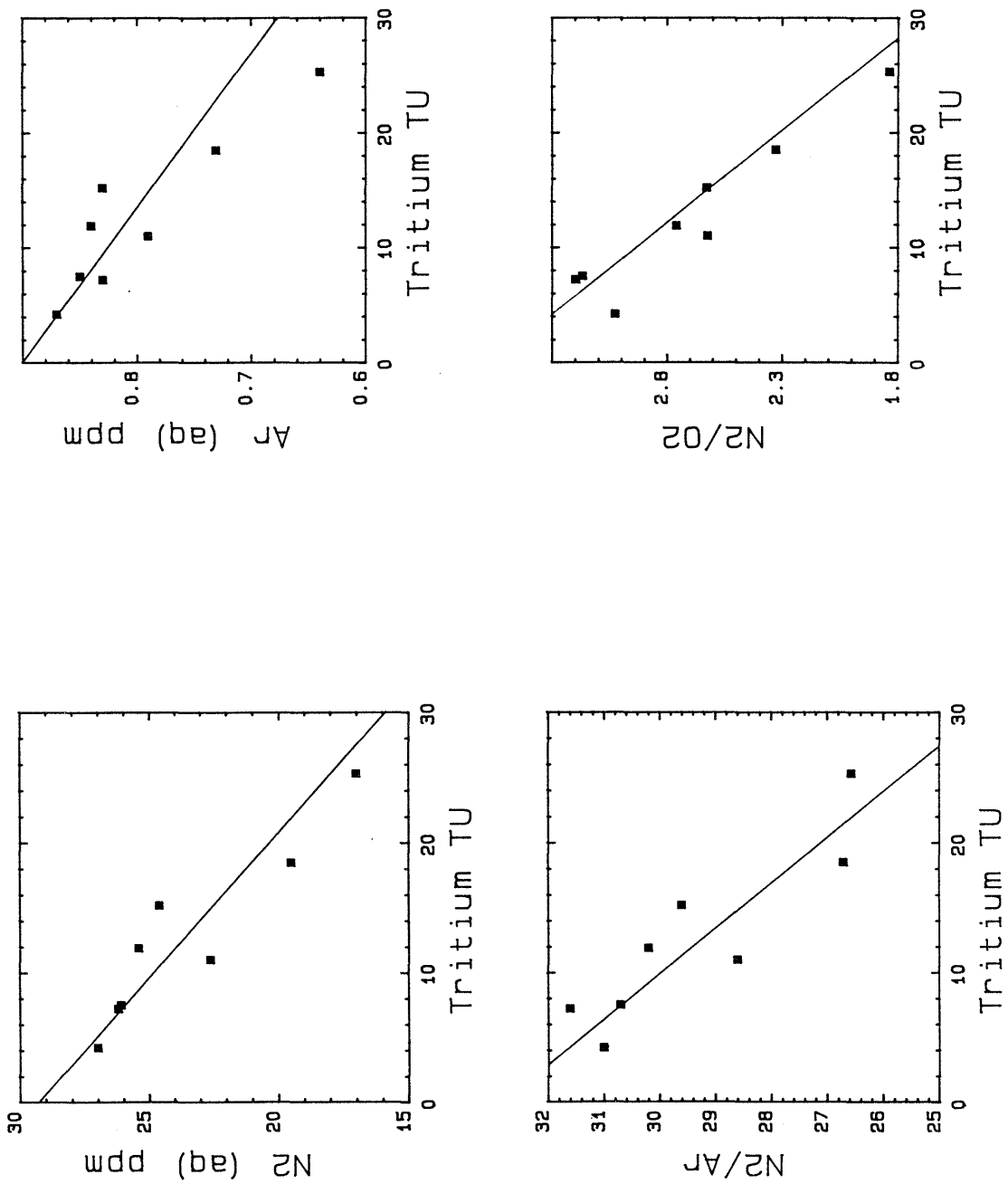



**Fig. 53:** Gasgehalte und -verhältnisse in Grundwässern der Grube Krunkelbach in Abhängigkeit des Tritiumgehaltes

Für die approximierten Endglieder ergeben sich folgende Werte:

| | $N_2(G)$ | $N_2(L)$ | $Ar(G)$ | $Ar(L)$ |
|---|---|---|---|---|
| Tritiumfreie Komp. | 16.7 | 12.6 | 0.69 | 0.21 |
| Tritiumreiche Komp. | 17.1 | 0.6 | 0.70 | 0.01 |

(G): Gleichgewichtskomponente; (L): Luftkomponente

(Für Gleichgewichtskomponenten der Einzelanalysen siehe Tab. 32)

Die alten und jungen Wässer unterscheiden sich somit nur durch ihren Gehalt an eingeschlossener Luft; die Gleichgewichtskomponenten sind praktisch identisch. Die Infiltration der jungen und der alten Wässer hat offenbar auf gleicher Meereshöhe stattgefunden, es wurden jedoch verschieden grosse Mengen Überschuss-Luft gelöst. Dies zeigt sich auch bei Betrachtung der Einzelanalysen. Die gemessenen $N_2$-Werte variieren um 7.5 ppm, die berechneten Gleichgewichtskomponenten jedoch nur um 1.1 ppm. Dies deutet auf eine Infiltration unter für alle Wässer identischen pT-Bedingungen. Die junge Komponente enthält praktisch keine Überschussgase. Aus den Partialdrucken der Gleichgewichtskomponenten von $N_2$ und Ar lässt sich der korrespondierende Luftdruck und somit die Meereshöhe des Infiltrationsgebietes berechnen. Ohne die abweichenden Proben MENB26 und MENB9 ergibt sich ein mittlerer Infiltrationsdruck von 0.853 ± 0.011 bar (trocken), korrigiert für 100% Luftfeuchtigkeit in der ungesättigten Zone sind es 0.86 ± 0.01 bar. Bei Anwendung der barometrischen Höhenformel (Handbook of Physics & Chemistry) ergibt sich eine Höhe von 1360 ± 100 m. Die so berechnete Höhe deutet somit auf eine Infiltration auf dem Feldberghochplateau oberhalb 1260 m Höhe.

Unklar ist, wie es zwischen dem jungen und dem alten Wasser bei offenbar gleichen pT-Bedingungen bei der Infiltration zu grossen Unterschieden in der Menge der eingeschlossenen (und unter Druck gelösten) Luft kommt. Eine andere Herkunft des Ueberschusses an Luftstickstoff als durch Einschluss von Gasblasen bei der Infiltration ist schwer vorstellbar. Möglicherweise hängt die zeitliche Veränderung der Infiltrationsbedingungen mit einer Änderung der Bewirtschaftung zusammen (Sättigungsgrad im Boden?).

Die Radongehalte der Wässer (Mittel 880 Bq/l) sind im Vergleich zu anderen Schwarzwälder Grundwässern deutlich erhöht, im Vergleich zu stark radioaktiven Grundwässer aus U-Gruben im Erzgebirge (bis 246000 Bq/l, CARLE 1975) oder zu Grundwässern in Südfinnland (bis 44400 Bq/l, ASIKAINEN 1981) relativ gering.

## 6.6. Uran in Torfproben aus dem unteren Krunkelbachtal

Torf ist pflanzliches organisches Material der niedrigsten Inkohlungsstufe und besteht vorwiegend aus Lignin und Huminstoffen. Huminstoffe besitzen eine hohe Sorptionsfähigkeit für Kationen und speziell für das Uranylion $UO_2^{2+}$ (SZALAY 1964). Torfe können so uranreich sein, dass sie als Uranerz abgebaut werden, z.B. im Stevens County, Washington (ZIELINSKY et al. 1987).

Im unteren Krunkelbachtal tritt im Talboden als jüngste Bildung verbreitet Torf auf. Der Aufbau dieser Torfe wurde mit kurzen (0.3 bis 3 m) Handbohrungen untersucht. Die entnommenen Torfproben wurden nach dem Trocknen und Pulverisieren ohne weitere Vorbehandlung mittels Röntgenfluoreszenz auf Uran analysiert (Methodik im Kapitel Geochemie beschrieben). Urananomalien in den Torfen könnten Hinweise auf Kontakte der Torfe mit uranreichen Grund- oder Oberflächenwässern geben. Die Probestellen sind in Fig. 54 eingetragen.

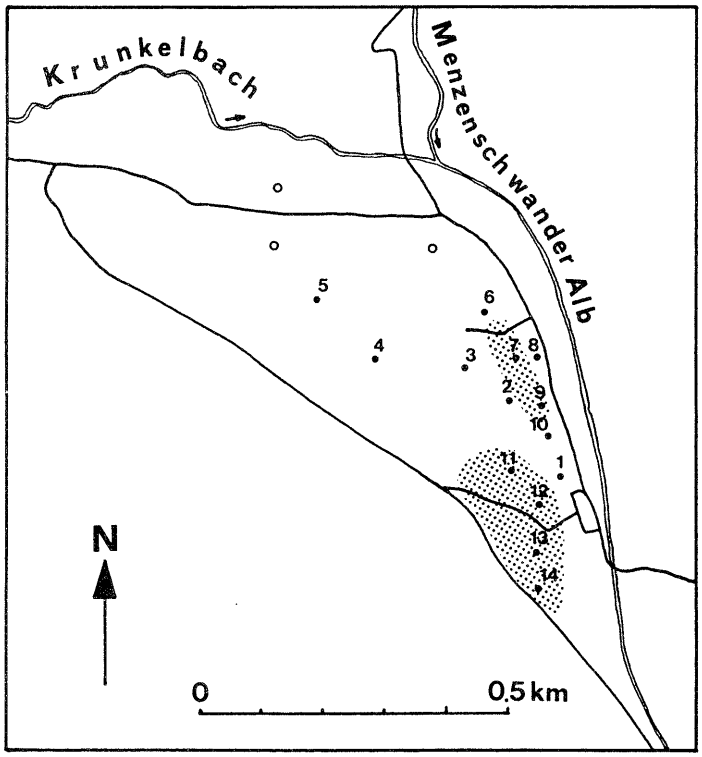



**Fig. 54:** Torf - Probestellen im unteren Krunkelbachtal. Gerasterte Flächen = Hochmoore.

Es konnten drei verschiedene Typen von Torf festgestellt werden:

I. Geringmächtige, torfige Böden, bis etwa 50 cm mächtig, mit deutlichem Anteil von anorganischen Stoffen (Sand, Ton).

II. Hochmoor-Sphagnumtorf. Im unteren Krunkelbachtal treten kleine Hügel auf, welche auf der geologischen Karte (WIMMENAUER & SCHREINER 1981) als würmeiszeitliche Kiese und Sande eingetragen sind. Die Handbohrungen ergaben jedoch, dass es sich um bis >3 m mächtige, hochmoorähnliche Sphagnumtorfe mit geringem Anteil anorganischer Stoffe handelt.

III. Zwischen dem Hochmoortorf und dem Berghang (SE des Skilifts) wurden bis 1.7 m mächtige, feingeschichtete, zähe Gyttjatorfe festgestellt. Es dürften Ablagerungen eines ehemals zwischen Hochmoor und Berghang gelegenen Tümpels sein.

Die Resultate der Urananalysen der Torfproben sind auf Tab. 33 dargestellt. Die Urangehalte der drei Typen unterscheiden sich deutlich. Typ I ergab geringe, aber deutlich nachweisbare Gehalte von 2 bis 20 ppm (Mittel 10 ± 6 ppm). Die Hochmoortorfe (Typ II) enthalten sehr wenig Uran (durchwegs <1 bis 1 ppm). Die einzige Probe mit deutlich erhöhtem Urangehalt (155 ppm) ist der Gyttjatorf.

*Interpretation:* Die niedrigen Urangehalte der Hochmoortorfe sind dadurch bedingt, dass diese Torfe vorwiegend Regenwasser erhalten. Die im allgemeinen geringen Urangehalte der torfigen Böden zeigen, dass Oberflächen- und Grundwässer, welche mit ihnen im Kontakt waren, nicht uranreich waren. Die hohen Urangehalte im Gyttjatorf deuten auf erhöhte Urangehalte in den Hangsickerwässern, welche mit grösster Wahrscheinlichkeit den Tümpel gespiesen haben.

Das Auffinden von uranreichem Torf in einer kleinen Menge von Proben zeigt, dass Torfuntersuchungen für die Prospektion und für das Erkennen ehemaliger uranreicher Quellen im Schwarzwald mit Erfolg angewendet werden können.

# 7. RELEVANZ DER UNTERSUCHUNGEN FÜR DIE BEURTEILUNG VON MIGRATIONSPROZESSEN IN LAGERN RADIOAKTIVER ABFÄLLE

## 7.1. Wichtigste Resultate

In der Lagerstätte Krunkelbach bei Menzenschwand sind rund 1000t Uran mit entsprechenden Mengen Zerfallsprodukten in einer Störungszone konzentriert. Nach der Entstehung der Lagerstätte vor 300 Ma fand vor rund 50 Ma eine hydrothermale Ueberprägung statt (100 - 160°C, hochsaline Lösungen), welche eine Mobilisierung von Pb und vermutlich von Ra bewirkte. Die primäre Uranphase (Pechblende) war bei diesem Ereignis stabil. Während der Hebung des Schwarzwaldes im Tertiär gelangte die Lagerstätte in den Einflussbereich oxidierender meteorischer Wässer. In diesem oxidierenden Regime hat die Lagerstätte bis heute überdauert.

Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse muss die Lagerstätte Krunkelbach während annähernd 300 Ma in sauerstoffarmem Grund- und Formationswässern verweilt haben. Pechblende war unter diesen Bedingungen stabil. Bei einem tertiären hydrothermalen Ereignis wurde radiogenes Blei aus der Pechblende in grossem Umfang mobilisiert, eventuell zusammen mit Ra. Das Rückhaltevermögen der Pechblende für Pb war unter hydrothermalen Bedingungen stark von der Ausbildung abhängig. Am stärksten wurde Pb aus feinfaseriger Pechblende mobilisiert.

Die Interaktion des Erzkörpers mit oxidierendem Grundwasser führt zu einer teilweisen Oxidation und Lösung der Pechblende und zur Neubildung von Uranyl-Mineralien. Bei der partiellen Lösung und Oxidation erwies sich U als mobiler als Pb und W. Ein Teil des Urans bildet innerhalb der oxidierten Pechblende feinstkörnige $U^{(VI)}$-Phasen, ein Teil wird über mm bis m transportiert und bildet dort grössere Kristalle. Die Bildung schwerlöslicher $U^{(VI)}$-Phasen wird durch die Anwesenheit von Ca, Ba, As, W, Fe (aus dem Erzkörper) und Phosphat (aus dem Grundwasser) gefördert.

Der Anteil des aus der Lagerstätte weggelösten Urans ist schwer quantifizierbar. In Einzelproben ist relativ zum immobileren, vorwiegend radiogenen Blei bis 96% des U weggelöst, in anderen Proben ist bis 200% U angereichert. Für die ganze Lagerstätte wird der U-Verlust während der Oxidationsphase auf 0 bis 10% geschätzt. Aus Gestein/Wasser-Verhältnissen und dem Anteil des mobilisierten Urans erhält man U-Gehalte von wenigen ppm im Wasser während der Oxidationsphase, entsprechend den Gehalten der heute im Erzgang 2 fliessenden Wässern. U ist neben S das mobilste Element bei der Oxidation. Trotzdem fanden die meisten Umlagerungen von U nur innerhalb des Erzkörpers statt. Ein Teil des mobilisierten Urans wurde im Nebengestein der Erzgänge in Form von Sekundärmineralien wieder ausgeschieden. Die Immobilisierung des Urans beruht in der Bildung von $U^{(VI)}$-Phasen und in der Bindung an Fe- und Mn-Hydroxide und Tonmineralien. Die Mineralneubildung

bewirkte eine Zementierung des Porenraums und somit eine Verringerung der Permeabilität.

$^{222}Ra$ wird bei der Oxidation von Pechblende kaum mobilisiert, sondern infolge Copräzipitation mit Ba praktisch quantitiativ an neugebildeten Baryt gebunden. Auch im Erz fliessende Wässer zeigen keine erhöhten Ra-Gehalte. Für die ältesten Wässer wurden minimale $^{226}Ra$-Retentionsfaktoren von rund 700 gegenüber U berechnet. Offensichtlich gab es Episoden erhöhter Ba-Mobilität und somit vermutlich auch erhöhter Ra-Mobilität. Dies könnte mit der Bildung von Thiosulfat bei der Pyritoxidation, eventuell unterstützt durch Radiolyse, zusammenhängen.

Die Grundwässer enthalten sehr unterschiedliche Mengen grobkolloidaler Substanzen (>0.2µ). Die Konzentration schwankt von 0.006 bis 6670 mg/l (Mittel 1.8 ± 1.6 ppm). Bei den suspendierten Stoffen handelt es sich vorwiegend um dieselben Tonmineralien (Illit, Kaolinit, Smektit), wie sie auch in der Lagerstätte vorkommen. Aufgrund ihrer erhöhten Mg- und Ti-Gehalte wird angenommen, dass sie aus den umliegenden Gneisen stammen, was einen Transport der Kolloide über 1 - 2 km in unbekannten Zeiträumen be-dingt.

Für $^{230}Th$ ergaben sich niedrigere Retentionsfaktoren als für $^{226}Ra$. Wahrscheinlich werden $^{230}Th$ und $^{232}Th$ vorwiegend an Kolloide und grössere Tonmineralpartikel gebunden transportiert.

Die regionalen Grundwässer sind schwach mineralisierte (TDM <150 mg/l) Ca-Na-$HCO_3$-$SiO_2$-Wässer. Der Urangehalt von Wässern, welche nicht mit dem Erzkörper im Kontakt sind, liegt zwischen 4 und 80 ppb (Mittel 18 ppb), im Erz fliessende Wässer weisen U-Gehalte zwischen 1 und 3 ppm auf. Die meisten Proben zeigen ein $^{234}U/^{238}U$-AR <1 . Es wird angenommen, dass an Tonmineralien und Fe-Hydroxid-Tonmineral-Aggregate gebundenes Uran an der Oberfläche an $^{234}U$ abgereichert ist (Recoil ins Innere der Aggregate). Eine Erhöhung des Aktivitätsverhältnisses kommt erst nach einem Abklingen der chemischen Lösung durch direkten Recoil ins Wasser zustande. Die wichtigsten Uranspezies sind Uranylphosphat- und Uranylkarbonatkomplexe. Die Korrelation von U mit As lässt vermuten, dass auch Arsenatkomplexe eine Rolle bei der U-Komplexierung spielen könnten.

Die nicht im Erz fliessenden Wässer sind nur an Baryt und Quarz gesättigt, aber untersättigt an Calcit, Dolomit, Fluorit und den sekundären Uranmineralien. Die mit dem Programm PHREEQE berechneten Sättigungsindizes stimmen mit den rasterelektronenmikroskopisch untersuchten Oberflächenbeschaffenheiten der entsprechenden Mineralien grösstenteils überein.

Se konnte im Wasser, welches aus dem Erzkörper (bis 100 ppm Se) stammt, nicht nachgewiesen werden (< 0.5 ppb).

*Radiolyse und deren Auswirkungen:* Die Interpretation geologischer und mineralogischer Evidenzien als das Resultat von Radiolyse ist meist sehr spekulativer Art (VOVK 1987). Im Prinzip können alle Oxidationserscheinungen als radiolysebedingt deklariert werden; dies ist jedoch nicht zwingend, da es sich auch um Auswirkungen normaler oxidierender Wässer handeln kann.

Hinweise für Radiolyse im Uranerzkörper gibt es in der Lagerstätte Krunkelbach nur zwei:

I) Das Auftreten des Minerals Studtit (WALENTA 1974). Dabei handelt es sich um ein Uran(VI)-Peroxid. Dieses einzige natürliche Peroxidmineral tritt meist zusammen mit Radiobaryt auf. Radiolyse scheint die einfachste Er-klärung für die Herkunft von Peroxid zu sein. Da die Aktivität des Radiobaryts diejenige der Pechblende um ein Mehrfaches übertrifft, dürften radiobarytreiche oxidierte Erzzonen die höchste lokale Radioaktivität in der Lagerstätte aufweisen, was die Radiolyse begünstigen würde.

II) Sekundäre Baryte (z.T. aktiv) enthalten oft fluide Einschlüsse mit einem hohen Gasgehalt. Da wir es mit einer tieftemperierten Bildung zu tun haben, kann es sich nicht um ein eingeschlossenes Zweiphasengemisch handeln, das durch ein Kochen der Lösung zustande gekommen wäre. Die gasreichen Einschlüsse könnten jedoch durch radiolytische Spaltung des eingeschlossenen Wassers erklärt werden. Dies könnte ebenfalls durch die hohe Radioaktivität der sekundären Baryte bedingt sein. Radiolysebedingte wasserstoff- und sauerstoffhaltige Gaseinschlüsse sind in verschiedenen Lagerstätten nachgewiesen worden (DUBESSY et al. 1988).

## 7.2. Überschlagsmässige Berechnung der Umweltbeeinflussung durch die Lagerstätte Krunkelbach vor Beginn des Bergbaus

*Annahmen:*

- Dauer der Oxidation $1 \cdot 10^6$ Jahre (unsicher, $0.1\text{-}10 \cdot 10^6$ a)
- Inventar: 1000 t U, 363 g $^{226}Ra$ (total 2900 Ci Radioelemente). Mittlerer Gehalt 0.7% U --> 143000 t Erz (53000 $m^3$)
- Mittleres Wasser/Gestein-Verhältnis um $1 \cdot 10^4$ (bestimmt aus Phosphatgehalt). Totale Wassermenge $5.3 \cdot 10^8$ $m^3$ (530 $m^3$/Jahr
- Vollständiges Einfliessen des Lagerstättenwassers in den Krunkelbach ($3.14\ 10^6$ $m^3$/Jahr, 50% der Niederschläge im Einzugsgebiet)

Es ergibt sich somit ein Verdünnungsfaktor des von der Lagerstätte in den Krunkelbach einfliessenden Wassers von 5900. Selbst bei unrealistisch hohen Gehalten von 2 ppm U und 113 pCi $^{226}Ra$ (300 dpm/l) würde der natürliche Untergrundwert dieser Stoffe im Krunkelbach kaum beeinflusst. (+ 0.3 ppb U, + 0.02 pCi/l $^{226}Ra$). Diese Rechnung zeigt auch, wieso die Lagerstätte durch Analysen von Oberflächenwässern nicht erkennbar ist (FAUTH et al. 1985).

## 7.3. Schlussfolgerungen

- Die grosse Mobilität von Uran unter oxidierenden Bedingungen wird durch die Anwesenheit von Wasserinhaltsstoffen, welche mit $U^{(VI)}$ schwerlösliche Verbindungen bilden, stark reduziert.

- Neben Eisenhydroxiden ist auch Illit ein wichtiger Uranträger.

- Die Lösung des $^{238}U$-Tochterelementes $^{234}U$ scheint durch den Recoilprozess bei Anwesenheit von Illit verringert zu werden.

- Für den Thoriumtransport sind Kolloide dominierend.

- Die Rolle von Arsenatkomplexen auf die Speziation von U, Th und Seltenen Erden sollte geklärt werden, insbesondere da solche Komplexe im Gegensatz zu Phosphatkomplexen redoxabhängig sind.

- Bei der Pyritoxidation kann Thiosulfat entstehen, welches möglicherweise für eine Erhöhung der Bariummobilität verantwortlich ist. Dasselbe ist für Ra anzunehmen. Die bei der Pyritoxidation ablaufenden Prozesse sollten besser untersucht werden, insbesondere der Einfluss von Schwefelspezien intermediären Oxidationsgrades auf die Löslichkeit von Phasen.

- Partikulärer Transport von Tonmineralien findet im heutigen Fliesssystem über km-Distanzen statt.

- Alt angelegte, hydrothermal überprägte Störungen dienten mehrfach und bis heute als Wasserfliesswege. Die hydrogeologischen und mineralogischen Eigenschaften der Störungen können über wenige Meter stark ändern (von "undurchlässig" bis "stark durchlässig"). Die Flüssigkeitseinschlüsse zeigen, dass bei einem späteren hydrothermalen Ereignis Lösungen vorwiegend auf den bereits vorhandenen Gangspalten zirkulierten.

- Wie im Kristallin der Nordschweiz (GAUTSCHI et al. 1986) findet die stärkste Wasserzirkulation in quarzreichen Brekzien statt. Das quarzreiche Gang-material besitzt gegenüber dem hydrothermal umgewandelten Granit eine wesentlich geringere Porosität. In den wichtigsten Wasserfliesswegen können also schlechte Voraussetzungen für Retardation durch Matrixdiffusion bestehen, obwohl der Hauptteil des Gesteins erhöhte Porosität aufweist.

- Hohe Wasserdurchsätze während hydrothermaler Ereignisse sind oft mit der Ausbildung von geochemischen Anomalien verbunden. In Menzenschwand ist das Nebengestein der Erzgänge an U, Ba, As und Cu angereichert. Gesteine mit hydrothermal bedingten geochemischen Anomalien sollten an potentiellen Endlagerstandorten gemieden werden, da sie die Nähe von ehemals und vielleicht rezent aktiven Wasserfliesswegen anzeigen.

## 7.4. Eignung der Lagerstätte Krunkelbach für Analogstudien

*Vorteile:*

- Die geologische Situation ist sehr ähnlich wie im Kristallin der Nordschweiz.

- Der U-Erzkörper ist geometrisch einfach, konzentriert und enthält neben U auch das analogrelevante Element Se.

- In der Grube Krunkelbach sind Zonen mit unterschiedlichster Grundwasserführung zugänglich.

- Die Aufschlussverhältnisse von Erzgängen, Störungen und frischem Granit sind sehr gut.

*Nachteile:*

- Es findet nur eine relativ geringe Interaktion zwischen Erzkörper und Grundwasser statt. Ungestörte, im Erz fliessende Wässer könnten nur unter grossem Aufwand entnommen werden.

- Die Hydrogeologie ist stark gestört.

- Die sauerstoffreichen, niedrig mineralisierten Grundwässer sind stark verschieden von den Tiefengrundwässern in der Nordschweiz. (Der hohe Sauerstoffgehalt simuliert jedoch radiolysebedingte Oxidation.)

*Ausblick*

Die Lagerstätte Krunkelbach würde sich für folgende weiterführenden Studien mit Relevanz für die Lagerung radioaktiver Abfälle eignen:

1) Kolloidtransport; 2) isotopische U/Pb-Untersuchungen zur Quantifizierung der U-Mobilisierung bei der Oxidation; 3) Austauschvorgänge zwischen Porenwässern und Kluftwässern; 4) Biosphärenuntersuchungen (regional); 5) In-situ Tritiumproduktion .

# 8. LITERATURVERZEICHNIS

AAGARD, P. & HELGESON, H. C. (1983): Activity/composition relations among silicates and aqueous solutions: II chemical and thermodynamic consequences of ideal mixing of atoms on homological sites in montmorillonites, illites and mixed-layer-clays.- Clays and Clay Miner. 31, 207-217.

AITKEN, M. J. (1985): Thermoluminescence dating.- Academic press.

ALTHERR, R. (1975): Der Randgranit der Zone Badenweiler - Lenzkirch (Südschwarzwald): Ein anatektischer Bereich.- Diss. Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg i. Br., 102 p.

ALTHERR, R. & MAAS, R. (1977): Metamorphite am Südrand der Zentralschwarzwälder Gneisanatexitmasse zwischen Geschwend und Bernau.- N. Jb. Geol. Paläont. (Abh.) 154, 129154.

ANDREWS, J. N. & KAY, R. L. F. (1982): Natural production of tritium in permeable rocks.- Nature 298, 361-363.

ASIKAINEN, M. (1981): State of disequilibrium between $^{238}U$, $^{234}U$, $^{226}Ra$ and $^{222}Rn$ in groundwater from bedrock.- Geochim. cosmochim. Acta 45, 201-206.

BAK, F. & CYPIONKA, H. (1987): A novel type of energy metabolism involving fermentation of inorganic sulphur compounds.- Nature 326, 891-982.

BALDERER, W. (1983): Bedeutung der Isotopenmethoden bei der hydrogeologischen Charakterisierung potentieller Endlagerstandorte für hochradioaktive Abfälle.- Nagra techn. Ber. 83-04, Nagra, Baden.

BALLARD, E. (1973): Basic theoretics.- In: H. C. H. Armsted, ed: Geothermal energy, Earth Sciences 12, Unesco Press.

BARANYI, I., LIPPOLT, H. J. & Todt, W. (1976): Kalium-Argon Altersbestimmungen an tertiären Vulkaniten des Oberrheingraben-Gebietes: II. Die Alterstraverse vom Hegau nach Lothringen.- Oberrh. geol. Abh. 25, 41-62.

BARBIER, M. J. (1974): Continental weathering as a possible origin of vein-type uranium deposits.- Mineralium. Depos. 9, 271-288.

BARGHOORN, E.S. & TYLER, S. (1965): Microorganisms from the Gunflint Chert.- Science 147, 563-577.

BASHAM, I. R. & EASTERBROOK, G. D. (1977): Alpha-particle autoradiography of geological specimens by use of cellulose nitrate detectors.- Inst. Mining Metallurgy Trans. v. 86, sec. B, 96-98.

BAUBRON, J.-C., JEBRAK, M., JOANNES, CHR., LHÉGU, J., TOURAY, J.-C., & ZISERMAN, A. (1980): Nouvelles datations K/Ar sur des filons à quartz et fluorine du Massif Central français.- C. R. Acad. Sc. Paris, t. 290, série D, 951-953.

BECKER, R. H. & CLAYTON, R. N. (1976): Oxygen isotope study of a precambrian banded iron-formation, Hamersley Range, Western Australia.- Geochim. cosmochim. Acta 40, 1153-1165.

BEHR, H.-J. & GERLER, J. (1987): Inclusions of sedimentary brines in post-veriscan mineralizations in the Federal Republic of Germany - a study by neutron activation analysis.- Chem. Geol. 61, 65-77.

BEHR, H.-J. & HORN, E.-E. (1984): Unterschiede für Mineralisationen des varistischen und postvaristischen Zyklus, die aus der Analyse fluider Einschlüsse gewinnbar sind.- Ges. Deutscher Metallhütten- und Bergleute, GDMB Schriftenreihe, Heft 41, 255-269, Verlag Chemie, Weinheim-Deerfield-Basel.

BEHR, H.-J., HORN, E.E., FRENTZEL-BEYME, K. & REUTEL, CHR. (1987): Fluid inclusion characteristics of the variscan and post-variscan mineralizing fluids in the FRG.- Chem. Geol. 61, 273-285.

BEUS, A. A. (1964): Distribution of lithium in igneous rocks.- Geokhimia 8, 825.

BLATTNER, P., BRAITHWAITE, W. R. AND GLOVER, R. B. (1983): New evidence on magnetite-oxygen isotope geothermometers at 175° and 112° in Wairakai steam pipelines (New Zealand).- Isotope Geosc. 1, 195-204.

BONHOMME, M. G., BAUBRON, J. C. & JEBRAK, M. (1987): Minéralogie, géochimie, terres rares et age K-Ar des argiles associés aux minéralisations filoniennes.- Chem. Geol. 65, 321-339.

BONHOMME, M. G., BÜHMANN, D. & BESNUS, Y. (1983): Reliability of K-Ar dating of clays ans silicifications associated with vein mineralizations in western Europe.- Geol. Rdsch. 72,105-117.

BOTTINGA, K. & JAVOY, M. (1973): Comments on oxygen isotope geothermometry.- Earth and planet. Sci. Lett. 20, 250-265.

BRAUN, E. V. (1965): Die mit Bundesmitteln unterstützte Uranprospektion der Jahre 1956-1962.- Schriftenreihe des Bundesministeriums für wiss. Forschg. 5, Münschen.

BRAY, C. J., SPOONER, E. T. C. & LONGSTAFFE, F. J. (1988): Unconformity-related uranium mineralizations, McClean deposits, North Saskatchewan, Canada: Hydrogen and oxygen isotope geochemistry.- Canad. Mineralogist 26, 249-268.

BREWER, M. S. & LIPPOLT, H. J. (1974): Rb-Sr age determinations of pre-tectonic granites from the southern Schwarzwald, SW Germany.- N. Jb. Miner. (Mh.) 1974, H. 1, 28-41.

BROCKAMP, O. & ZUTHER, H. (1985): K/Ar-Datierungen zur Einstufung lagerstättenbildender Prozesse.- Naturwissenschaften 72, 141-143.

BROOKS, C., WENDT, I. & HARRE, W. (1968): A two-error regression treatment and its application to Rb-Sr and initial Sr87/Sr86 ratios of younger variscan granitic rocks from the Schwarzwald massif, Southwest Germany.- J. geophys. Res. 73, 6071-6084.

BUBNOFF, VON, S. (1928): Der Werdegang einer Eruptivmasse.- Fortschr. Geol. Paläont. VII, H. 20, Gebr. Borntraeger, Berlin.

BÜHLER, C. (1986): Untersuchungen über die Verwendung karbonatreicher Mergel als Rohstoff für die Herstellung hydrothermalgehärteter Baustoffe. / Untersuchung des Mikrogefüges hydrothermalgehärteter Erzeugnisse. / Experimenteller Teil: Reaktionen von Tonmineralien bei der hydrothermalen Härtung.- Diss. Universität Bern, 81/54/29 p.

BÜLTEMANN, H. W. (1964): Uran im Schwarzwald.- VDI Zeitung 18, Nr. 12, 1-2.

BÜLTEMANN, H. W(1965): Die Uranvorkommen Ellweiler in Rheinland-Pfalz und Menzenschwand im Schwarzwald.- Erzmetall 18, 79-83.

BÜLTEMANN, H. W (1979): Das Uranvorkommen im Krunkelbachtal bei Menzenschwand.- Lapis 4, 27-30.

BÜLTEMANN, H. W. & BÜLTEMANN W. D. (1986): The Uranium deposit "Krunkelbach" in the southern Black Forest, Federal Republic of Germany.- IAEA-TECDOC-361, 247-260, Wien.

BÜLTEMANN, W. D. (1979): Die Uranlagerstätte "Krunkelbach" bei Menzenschwand, Hochschwarzwald, und ihr geologisch-lagerstättenkundlicher Rahmen.- Z. dtsch. geol. Ges. 130, 597-618.

BÜLTEMANN, W. & MAUS, H. (1987): Einschlüsse im Bärhaldegranit (Südschwarzwald).- Jh. geol. Landesamt Bad.-Württemb. 29, 23-38.

BÜSCH, W., HANUS, D. & WILLGALLIS A. (1984): Geothermometrische Bestimmungen im Schwarzwaldgrundgebirge.- Fortschr. Mineral. Bd. 62, Beih. 1, 36-38.

CARL, C. & DILL, H. (1985): Age of secondary uranium mineralizations in the basement rocks of Northeastern Bavaria, FRG.- Chem Geol. (Isotope Geosci. Sec.) 52, 295-316.

CARLÉ, W. (1975): Die Mineral- und Thermalwässer von Mitteleuropa, Geologie, Chemismus, Genese.- Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft MBH Stuttgart.

CATHELINEAU, M., CUNEY, M., LEROY, J., LHOTE, F., NGUYEN-TRUNG, C., PAGEL, M. & POTY, B. (1982): Caractères minéralogiques des pechblendes de la province hercynienne d'Europe.- Vein-type and similar uranium deposits in rocks younger than proterozoic, IAEA-TC-295/21, Wien.

CERNY, P. (1970): Compositional variations in cookeite.- Canad. Mineralogist 10, 636-647.

CRAIG, H. (1961): Isotopic variations in meteoric waters.- Science 133, 1702-1703.

CUNEY, M. (1978): Geologic environment, mineralogy, and fluid inclusions of the Bois-Noirs-Limouzat vein, Forez, France.- Econ. Geol. 73, 1567-1611.

CUNEY, M. & FRIEDRICH, M. (1985): Chemical and christallochemical constraints on U and Th-rich accessory mineral paragenesis in granitic rocks.- Concentration mechanisms of uranium in geological environments, Nancy, 2. - 5. Oktober 1985, program and extended abstracts, 117-120.

DILL, H. (1983): On the formation of vein-type uranium "yellow ores" from the Schwarzach area (NE-Bavaria, Germany) and on the behaviour of P, As, V and Se during supergene processes.- Geol. Rdsch. 72, 955-981.

DILL, H. (1988): Geologic setting, and age relationship of fluorite-barite mineralizations in southern Germany with special reference to the late Palaeozoic unconformity.- Mineralium Depos. 23, 16-23.

DUBESSY, J., PAGEL, M., BENY, J.-M., CHRISTENSEN, H., HICKEL, B., KOSZTOLANY, C. & POTY, B. (1988): Radiolysis evidenced by $H_2$-$O_2$ and $H_2$-bearing fluid inclusions in three uranium deposits.- Geochim. cosmochim. Acta 52, 1155-1167.

EGNER, H. (1979): Die bergmännischen Untersuchungsarbeiten auf Uranerze der Gewerkschaft Brunhilde.- Z. dtsch. geol. Ges. 130, 659-662.

EIKENBERG, J. (1988): Vergleichende Datierungen von Uranmineralien mit den U-Xe, U-Kr und U-Pb-Systemen sowie Untersuchungen der Produktion von Ne und Ar durch Kernprozesse.- Diss. Eidg. Techn. Hochschule Zürich.

EMMERMANN, R. (1977): A petrogenetic model for the origin and evolution of the hercynian granite series of the Schwarzwald.- N. Jb. Miner. (Abh.) 128, 219-253.

EMMERMANN, R., DAIEVA, L. & SCHNEIDER, J. (1975): Petrologic significance of rare earths distributions in granites.- Contr. Mineral. Petrol. 52, 267-283.

FALLICK, A. E., JOCELYN, J., DONNELY, T., GUY, M. & BEHAN, C. (1985): Origin of agates in volcanic rocks from Scotland.- Nature 313, 672-674.

FAST, H. & SAUER, K. (1958): Die chemische Zusammensetzung Südbadischer Grundwässer, Herkunftsfragen und Versuch einer Typologie.- Vom Wasser 25, 48-81, Verlag Chemie, Weinheim.

FAUTH, H., HINDEL, R., SIEWERS, U. & ZINNER, J. (1985): Geochemischer Atlas Bundesrepublik Deutschland.- Hrsg. v. D. Pfeiffer. Bundesanst. f. Geowiss. Rohst., Hannover.

FEHN, U., CATHLES, L. M. & HOLLAND, H. D. (1978): Hydrothermal convection and uranium deposits in abnormally radioactive plutons.- Econ. Geol. 73, 1556-1566.

FLISCH, M. (1982): Potassium-argon analysis. In: Odin, G. S. (ed): Numerical Dating in Stratigraphy, John Wiley, Chichester, 151-158.

FLISCH, M. (1986): K-Ar-dating of Quarternary samples.- In: A. J. Hurford, E. Jäger & J. A. M Ten Cate (eds): Dating young sediments, CCOP Technical publication 16, Bangkok 1986.

FLUCK, P. (1980): Métamorphisme et magmatisme dans les Vosges moyennes d'Alsace. Contribution à l'histoire de la chaîne varisque.- Sciences Géologiques, Mem. 62, Université Louis Pasteur, Strasbourg.

FLUCK, P., WEIL, R. & WIMMENAUER, W. (1975): Géologie des gîtes minéraux des Vosges et des regions limitrophes.- Mém. Bur. Rech. géol. min. 87.

FREEZE, R. A. & CHERRY, J. A. (1979): Groundwater.- Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, N. J.

FRICKE, G. (1965): Das Uranerzvorkommen von Menzenschwand im Südschwarzwald.- Urner Mineralienfreund 3, 25-26.

FRIEDMAN, I. & O'NEIL, J. (1977): Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest.- Prof. Pap. U.S. geol. Surv. 440-KK.

FRITSCHE, R. & PECHMANN E. (1985): Eine Pechblende - gediegen Arsen -Paragenese im Hochfirst-Eisenbach-Granit (Schwarzwald).- Jh. geol. Landesamt Bad.-Württemb. 27, 7-15.

GARRELS, R. M. & MACKENZIE, F. T. (1967): Origin of the chemical composition of some springs and lakes.- Equilibrium Concepts in Natural Water systems, ed. R. F. Gould, American Chemical Society Publications, Washington D.C.

GAUTSCHI, A., MEYER, CH., PETERS, TJ., MEYER, J. & HOFMANN, B. (1986): Die geologische Charakterisierung der Wasserfliesssysteme im kristallinen Grundgebirge der Nordschweiz.- Nagra techn. Ber. 86-26, 11-17.

GEFFROY, J. & SARCIA, J. A. (1960): Les Minérais noirs.- In: Les minérais uranifères français et leurs gisements, Vol. I, 5-86. Inst. Nat. des sciences et techniques nucléaires, Saclay (S.-et-O.).

GEHLEN, v. K. (1958): U- und W-haltiger Hollandit und Kryptomelan von Eisenbach (südöstlicher Schwarzwald).- N. Jb. Miner. (Mh.) 1958, H. 4, 73-84.

GEHLEN, v. K. (1987): Formation of Pb-Zn-F-Ba mineralizations in SW Germany: a status report.- Fortschr. Mineral. 65, 87-113.

GEHLEN, v. K. , KLEINSCHMIDT, G., STENGER, R., WILHELM, H. & WIMMENAUER, W. (1986): Kontinentales Tiefbohrprogramm der BRD. Ergebnisse der Vorerkundungsarbeiten Lokation Schwarzwald. 2. KTB-Kolloquium, Seeheim, Odenwald.

GLAS, M. & SCHMELTZER, H. (1976): Mineralfundstellen, Bd. 3: Baden-Württemberg.- Christian Weise Verlag, München.

GOLDHABER, M. B. (1983): Experimental study of metastable sulphur oxyanion formation during pyrite oxidation at pH 6-9 and 30°C.- Amer. J. Sci. 283/1, 193-217.

GRANGER, H. C. & WARREN, C. G. (1969): Unstable sulphur compounds and the origin of roll-type uranium deposits.- Econ. Geol. 64, 160-171.

GREIFFO, W., HERRMANN, K., MÜLLER, G. & STRAUSS, K. W. (1984): Sr-gorceixite, a weathering product in rich iron ores from the Corrego do Feijao Mine, Minas Gerais, Brazil.- Contr. Mineral. Petrol. 87, 418-419.

HAHN-WEINHEIMER, P. & JOHANNING, H. (1963): Geochemische Untersuchungen an magmatisch differenzierten Gesteinskörpern im Südschwarzwald. I. Die Verteilung von K, Rb, Ca, Sr, Ti, Zr, Nb, und P im Hinblick auf ihre Verwendung als Leitelemente zur Untergliederung des Bärhalde-Granits.- Beitr. Mineral. Petrogr. 9, 175-197.

HALDIMANN, P. NAEF, H. & SCHMASSMANN, H. (1984): Fluviatile Erosions- und Akkumulationsformen als Indizien jungpleistozäner und holozäner Bewegungen in der Nordschweiz und angrenzenden Gebieten.- Nagra techn. Ber. 84-16, Nagra, Baden.

HALTER, G., SHEPPARD, S., WEBER, F., CLAUER, N. & PAGEL, M. (1987): Radiation-related retrograde hydrogen isotope and K-Ar exchange in clay minerals.- Nature 330, 638-641.

HAMMERSCHMIDT, K. & FRIEDRICHSEN, H. (1987): Sauerstoff- und Wasserstoffisotopenuntersuchungen.- In: Tj. Peters, A. Matter, H. R. Bläsi, A. Gautschi, (eds): Sondierbohrung Böttstein, Geologie. Nagra techn. Ber. 85-02, 161-170.

HAMMERSCHMIDT, K. & WAGNER, M. (1983): K/Ar-Bestimmungen an Biotit aus den kristallinen Gesteinen der Forschungsbohrung Urach III.- N. Jb. Mineral. (Mh.) 1983, 35-48.

HANSON, G. N. (1978): The application of trace elements to the petrogenesis of igneous rocks of granitic composition.- Earth and Planetary Science Letters 38, 26-43.

HEDGES, M. M., WALL, V. J. & BLOOM, M. S. (1985): Hydrothermal transport and deposition of uranium: Modelling and implications.- Concentration mechanisms of uranium in geological environments, Nancy, 2. - 5. Oktober 1985, program and extended abstracts, 241-243.

HEINRICH, C. A. & EADINGTON, P. J. (1986): Thermodynamic predictions of the hydrothermal chemistry of arsenic, and their significance for the paragenetic sequence of some cassiterite - arsenopyrite - base metal sulfide deposits.- Econ. Geol. 81, 511-529.

HENLEY, R. W., TRUESDELL, A. H. & BARTON, P. B., Jr. (1984): Fluid-mineral equilibria in hydrothermal systems.- Reviews in Economic Geology, Vol 1.

HOEFS, J. (1987): Stable isotope geochemistry.- 3rd ed., Springer, Berlin.

HOEFS, J. & EMMERMANN, R. (1983): The oxygen isotope composition of hercynian granites and pre-hercynian gneisses from the Schwarzwald, SW Germany.- Contr. Mineral. Petrol. 83, 320-329.

HOEVE, J. & SIBBALD, T. I. I. (1978): On the genesis of Rabbit Lake and other unconformity-type uranium deposits in northern Saskatchewan, Canada.- Econ. Geol. 73, 1450-1473.

HOEVE, J. & QUIRT, D. (1985): A stationary redox front as a critical factor in the formation of high-grade, unconformity-type uranium deposits in the Athabsca basin, Saskatchewan.- Concentration mechanisms of uranium in geological environments, Nancy, 2. - 5. Oktober 1985, program and extended abstracts, 219-224.

HOFMANN, A. W. (1979): Geochronology of the crystalline rocks of the Schwarzwald.- In: E. Jaeger & J. C. Hunziker, eds.: Lectures in Isotope Geology, Springer, 215-221.

HOFMANN, B. (1985): Mineralisationen von Pb, Zn, Cu und As in der Trias des südwestlichen Schwarzwaldrandes. Das Kristallin an der oberen Wutach als mögliches Beispiel eines Liefergebietes von

Sedimentmaterial und erzbildenden Elementen.- Dipl.-Arbeit Univ. Bern (unpubl.)

HOFMANN, B. (1986): Small-scale multi-element accumulations in Permian red-beds of Northern Switzerland.- N. Jb. Mineral. (Mh.) 1986, 367-375.

HOFMANN, R. (1980): Die Schwefelisotopenverteilung in den hydrothermalen Gängen Mitteleuropas.- Chem. Erde 39, 233-238.

HOFMANN, R. (1985): Strontium-Isotopie der jüngeren Abscheidungen in der Uranlagerstätte Menzenschwand und Vergleiche mit anderen Lagerstätten der weiteren Umgebung.- Fortschr. Mineral. 63, Beih. 1, 101.

HOFMANN, R. & BAUMANN, A. (1984): Preliminary report on the Sr isotopic composition of hydrothermal vein barites in the Federal Republic of Germany.- Mineralium Depos. 19, 166-169.

HOFMANN, R. & SCHÜRENBERG, H. (1979): Geochemische Untersuchungen gangförmiger Barytvorkommen in Deutschland.- Monogr. Ser. Mineral Deposits 17, 1-80.

HOLLAND, H. D. & MALININ, S. D. (1979): The solubility and occurrence of non-ore minerals.- In: H. L. Barnes (ed): Geochemistry of hydrothermal ore deposits, 2nd ed., John Wiley & Sons, 461-508.

HORN, P., LIPPOLT, H. J. & TODT, W. (1972): Kalium-Argon-Altersbestimmungen an tertiären Vulkaniten des Oberrheingrabens. I: Gesamtgesteinsalter.- Eclogae geol. Helv. 65/1, 131-156.

HUBER, M. & HUBER, A. (1986): Der Aufbau des kristallinen Grundgebirges - Kristallinkörper und Schollen.- Nagra techn. Ber. 86-26, 4-8.

HUCK, K. (1984): Beziehungen zwischen Tektonik und Paragenese unter Berücksichtigung geochemischer Kriterien in der Fluss- und Schwerspatlagerstätte "Clara" bei Oberwolfach/Schwarzwald.- Diss. Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg.

HUNZIKER, J. C., HURFORD, J., STEINER, H. & PETERS, Tj. (1987): Radiometrische Altersbestimmungen.- In: Tj. Peters, A. Matter, H.R. Bläsi & A. Gautschi (eds): Sondierbohrung Böttstein, Geologie. Nagra techn. Ber. 85-02, 171-172 und Beil. 7.42.

HUSSAK, E. (1906): Ueber die sogenannten "Phosphat-Favas" der diamantführenden Sande Brasiliens.- Tscherm. mineral. petrogr. Mitt. 25, 335-344.

JAMES, G. W. (1977): Parts-per-million determinations of uranium and thorium in geolgical samples by X-ray spectrometry.- Analyt. Chem. 49, No. 7, 967-969.

JANNASCH, H.W. & MOTTL, J. (1985): Geomicrobiology of Deep-Sea Hydrothermal Vents.- Science 229, 717-725.

JOACHIM, H. & SMYKATZ-KLOSS, W. (1985): Die manganhaltigen Brauneisen-Baryt-Gänge des Neuenbürger Reviers (nördlicher Schwarzwald), BRD.- Chemie d. Erde 44, 311-339.

KELTSCH, H. (1983): Die Verteilung des Selens und das Schwefel-Selen-Verhältnis in den Gesteinen der kontinentalen Erdkruste.- Diss. Georg-August-Universität, Göttingen.

KEMPTER, E. H. U. (1987): Fossile Maturität, Paläothermogradienten und Schichtlücken in der Bohrung Weiach im Lichte von Modellberechnungen der thermischen Maturität.- Eclogae. geol. Helv. 80, 543-552.

KIRCHHEIMER, F. (1953): Weitere Untersuchungen über das Vorkommen von Uran im Schwarzwald.- Abh. geol. Landesamt Bad.-Württemb. 1, 1-60.

KIRCHHEIMER, F. (1957): Bericht über das Vorkommen von Uran in Baden-Württemberg.- Abh. geol. Landesamt Bad.-Württemb. 2, 1-127.

KIRCHHEIMER, F. (1964): Die Entdeckungsgeschichte des Uranerzvorkommens bei Menzenschwand im südlichen Schwarzwald.- Aufschluss 15, 263-266.

KITA, I., TAGUCHI, S. & MATSUBAYA, O. (1985): Oxygen isotope fractionation between amorphous silica and water at 34 - 93°C.- Nature 314, 83-84.

KNAUTH, L. P. & EPSTEIN, S. (1976): Hydrogen and oxygen isotope ratios in nodular and bedded cherts.- Geochim. cosmochim. Acta 40, 1095-1108.

KRETSCHMAR, U. & SCOTT, S. D. (1976): Phase relations involving arsenopyrite in the system Fe-As-S and their application.- Canad. Mineralogist 14, 364-386.

KRETZSCHMAR, M. (1982): Fossile Pilze in Eisen-Stromatolithen von Warstein (Rheinisches Schiefergebirge).- Facies 7, 237-260.

KULLA, J. B. & ANDERSON, T. F. (1978): USGS open-file report 78-701, 234-235 (R.E. Zartman ed.).

KUSSMAUL, H. & ANTONSEN, O. (1985): Hydrochemische Labormethoden für das Nagra-Untersuchungsprogramm.- Nagra Technischer Bericht 85-04.

LALLY, A. E. (1982): Chemical procedures.- Chapter 4 in: Ivanovich, M. & Harmon, R. S. (eds): Uranium series disequilibrium applications to environmental problems, Oxford University Press.

LAMBERT, S. J. & EPSTEIN, S. (1980): Stable isotope investigations of an active geothermal system in Valles Caldera, Jemez Mountains, New Mexico.- J. of Volcanol. geothermal Res. 8, 111-129.

LANGMUIR, D. (1978): Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits.- Geochim. cosmochim. Acta 42, 547-569.

LANGMUIR, D. & HERMAN, J. S. (1980): The mobility of thorium in natural waters at low temperatures.- Geochim. cosmochim. Acta 44, 1753-1766.

LANGMUIR, D. & RIESE, A. C. (1985): The thermodynamic properties of radium.- Geochim. cosmochim. Acta 49, 1593-1601.

LECHNER, H. & HAHN-WEINHEIMER, P. (1974): Geologische Beobachtungen zu Bau und Intrusionsweg von epizonalen Graniten im südlichen Schwarzwald unter Verwendung geochemischer Daten.- N. Jb. Geol. Paläont. (Abh.) 146, 1, 104-138.

LEUTWEIN, F. & SONET, J. (1974): Geochronologische Untersuchungen im Südschwarzwald.- N. Jb. Mineral. Abh. 121, 254-271.

LIM, S. L. (1975): Die Uranerzvorkommen im Krunkelbachtal bei Menzenschwand.- Diplomarbeit Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg i. Br.

LIPPOLT, H. J., RACZEK, I & HELLMANN, K. W. (1978): Das Rb-Sr-Alter des Lenzkirch-Steina-Granits im Süd-Schwarzwald.- Fortschr. Mineral. 56, Beih.1, 86.

LIPPOLT, H. J., MERTZ, D. F. & HUCK, K.-H. (1986): The genesis of the Clara and Friedrich-Christian vein/Central Schwarzwald (FRG): Evidence from Rb-Sr, Sr87/Sr86, K-Ar and Ar40/Ar/39 investigations.- Terra Cognita 6, 228.

MAGARITZ, M. & TAYLOR, H. P. Jr. (1981): Low-$^{18}O$ migmatites and schists from the tectonic contact zone between Herzynian (=Variscan) granites and the older gneissic core complex of the Black Forest (Schwarzwald), West Germany.- Abstr. annu. Meeting Geol. Soc. Amer. 13, 501.

MARUMO, K., NAGASAWA, K. & KURODA, Y. (1980): Mineralogy and hydrogen isotope geochemistry of clay minerals in the Ohnuma geothermal area, Northeastern Japan.- Earth and planet. Sci. Lett. 47, 255-262.

MATSUHISA, Y., GOLDSMITH, J. R. & CLAYTON, R. N. (1979): Oxygen isotopic fractionation in the system quartz- albite-anorthite-water.- Geochim. cosmochim. Acta 43, 1131-1140.

MATTHESS, G. & UBELL, U. (1983): Allgemeine Hydrogeologie.- Gebr. Borntraeger, Berlin und Stuttgart.

MAZOR, E., JAFFE, F. C., FLUCK, J. & DUBOIS, J. D. (1986): Tritium corrected C-14 and atmospheric noble gas corrected He-4 applied to deduce ages of mixed groundwaters: Examples from the Baden region, Switzerland.- Geochim. cosmochim. Acta 50, 1611-1618.

McCALLUM, M. E. (1985): Experimental evidence for fluidization processes in breccia pipe formation.- Econ. Geol. 80, 1523-1543.

MERTZ, D. F. (1987): Isotopengeochemische und mineralogische Untersuchungen an postvariscischen hydrothermalen Schichtsilikaten.- Diss. Univ. Heidelberg, 207 S.

METZ, R. (1980): Geologische Landeskunde des Hotzenwaldes.- Moritz Schauenburg Verlag, Lahr, Schwarzwald.

METZ, R. & REIN, G. (1958): Erläuterungen zur geologisch-petrographischen Uebersichtskarte des Südschwarzwaldes.- Moritz Schauenburg, Lahr, Schwarzwald.

MEYER, J. (1987): Die Kataklase im kristallinen Untergrund der Nordschweiz.- Eclogae geol. Helv. 80, 323-334.

MICHALSKI, I. (1987): Apatit-Spaltspuren-Datierungen des Grundgebirges von Schwarzwald und Vogesen: Die postvariszische Entwicklung.- Diss. Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 125 S.

MILTON, C., AXELROD, J. M., CARRON, K. & STEARNS, F. (1958): Gorceixite from Dale County, Alabama.- Amer. Mineralogist 43, 688-964.

MÖLLER, P., MAUS, H. & GUNDLACH, H. (1982): Die Entwicklung der Flussspatmineralisationen im Bereich des Schwarzwaldes.- Jh. geol. Landesamt Baden-Württemb. 24, 35-70.

MORCHE, W. (1979): Petrographische und geochemische Untersuchungen am Durbachit des Schwarzwaldes.- Diplomarbeit Universität Freiburg i. Br.

MÜLLER, W. H., HUBER, M., ISLER, A. & KLEBOTH, P. (1984): Erläuterungen zur "geologischen Karte der zentralen Nordschweiz 1 : 100 000".- Nagra techn. Ber. 84-25, Baden.

MULLIS, J. (1987): Fluideinschluss-Untersuchungen in den Nagra-Bohrungen der Nordschweiz.- Eclogae geol. Helv. 80/2, 553-568.

MULLIS, J. & STALDER, H. A. (1987): Salt-poor and salt-rich fluid inclusions in quartz from two boreholes in northern Switzerland.- Chem. Geol. 61, 263-272.

MUROWCHICK, J. B. & BARNES, H. L. (1986): Marcasite precipitation from hydrothermal solutions.- Geochim. cosmochim. Acta 50, 2615-2629.

NALDRETT, D. L., LACHAINE, A. & NALDRETT, S. N. (1987): Rare-earth elements, thermal history, and the colour of natural fluorites.- Canad. J. Earth. Sci. 24, 2082-2088.

NEALSON K. H. (1983a): The microbial iron cycle.- In: W. E. Krumbein (ed): Microbial Geochemistry, Blackwell, Oxford, S. 159-190.

NEALSON K. H. (1983b): The microbial manganese cycle.- In: W. E. Krumbein (ed): Microbial Geochemistry, Blackwell, Oxford, S. 191-222.

NEGGA, H. S., SHEPPARD, S. M. F, ROSENBAUM, J. M. & CUNEY, M. (1986): Late Hercynian U-vein mineralizations in the Alps: fluid inclusion and C, O, H isotopic evidence for mixing between two externally derived fluids.- Contr. Mineral. Petrol. 93, 179-186.

NGUYEN-TRUNG, C. & POTY, B. (1985): Stoichiometry and solubility of Uranium(IV) oxide in aqueous solutions ($H_2O$, LiOH, KOH).- Concentration mechanisms of uranium in geological environments, Nancy, 2. - 5. Oktober 1985, program and extended abstracts, 163-165.

NIELSEN, H. (1979): Sulfur isotopes.- In: E. Jäger & J. C. Hunziker (eds): Isotope Geology, Springer, S. 283-312.

NORDSTROM, D. K., ANDREWS, J. N., CARLSSON, L., FONTES, J.-C., FRITZ, P., MOSER, H., OLSSON, T. (1985): Hydrogeological and hydrogeochemical investigations in boreholes - final report of the phase II geochemical investigations of the Stripa groundwaters.- Stripa Project Techn. Rep. 85-06, Stockholm.

OFFERMANN, E. (1980): Entdeckungsreisen an Winterabenden, Mineralien aus Menzenschwand.- Mineralien Magazin 2, Februar 1980, 68-72.

OHMOTO, H. & RYE, R. O. (1979): Isotopes of sulfur and carbon.- In: H. L. Barnes, (ed): Geochemistry of hydrothermal ore deposits, 2nd. ed., John Wiley & Sons, 509-567.

O'NEIL, J. R. & KHARAKA, Y. K. (1976): Hydrogen and oxygen isotope exchange reactions between clay minerals and water.- Geochim. cosmochim. Acta 40, 241-246.

PARKHURST, D. L., THORSTENSON, D. C. & PLUMMER, L. N. (1980): Preeqe - a computer program for geochemical calculations.- U.S Geological Survey Water Resources Investigations, 80-96.

PARKS, G.A. & POHL, D.C. (1988): Hydrothermal solubility of uraninite.- Geochim. cosmochim. Acta 52, 863-875.

PARNELL, J. (1988): Mineralogy of uraniferous hydrocarbons in Carboniferous-hosted mineral deposits, Great Britain.- Uranium 4, 197-218.

PAUL, W. (1971): Erd- und Landschaftsgeschichte des Wutachgebietes. Von der spätjurassischen (frühkretazischen ?) Landwerdung bis zur Gegenwart: Portlandium (Valendis ?) bis Holozän.- In: Sauer, K. & Schnetter, M. (Hrsg.): Die Wutach. Selbstverlag bad. Landesver. Natk. & Natursch., Freiburg i. Br., 135 - 194.

PEARSON, F. J. (1985): Sondierbohrung Böttstein - Results of hydrochemical investigations: analysis and interpretation.- Nagra techn. Ber. 85-05, 116 p.

PEARSON, F. J. & RIGHTMIRE, C. T. (1980): Sulphur and oxygen isotopes in aqueous sulphur compounds.- Chapter 6 in: P. Fritz & J. Chr. Fontes (eds): Handbook of environmental isotope geochemistry, Vol. 1, Elsevier, 227-258.

PETERS, Tj. (1987): Das Kristallin der Nordschweiz: Petrographie und hydrothermale Umwandlungen.- Ecolgae geol. Helv. 80, 305-322.

PETERS, Tj. & HOFMANN, B. (1984): Hydrothermal clay mineral formation in a granite in northern Switzerland.- Clay Miner. 19, 579-590.

Peters, Tj., MATTER, A., BLÄSI, H.-R. & GAUTSCHI, A. (1987): Sondierbohrung Böttstein. Geologie.- Nagra techn. Ber. 85-02.

PLANT, J. A., O'BRIEN, C., TARNEY, J. & HURDLEY, J. (1985): Geochemical criteria for the recognition of high heat production granites.- IMM Symposium, Cornwall, Sept. 85, 263-285.

POTTER, R. W. (1977): Pressure corrections for fluid-inclusion homogenization temperatures based on the volumetric properties of the system NaCl-$H_2O$.- U.S. geol. Survey J. Res. 5, 603-607.

PRIER, H. (1981): Hydrogeologie.- In: W. Wimmenauer & A. Schreiner: Erläuterungen zu Blatt 8114 Feldberg der geologischen Karte von Baden-Württemberg 1:25000.- Landesvermessungsamt Baden-Württemb., Stuttgart, 100-108.

RAMDOHR, P. (1963): Eine subrezente Bildung von Uranpecherz aus $U^{+6}$-Lösungen.- Jh. geol. Landesamt Bad.-Württemb. 6, 539-542.

RAMDOHR, P. (1975): Die Erzmineralien und ihre Verwachsungen.- 4. Aufl., Akademie-Verlag, Berlin.

REIN, G. (1960): Ein Pechblendevorkommen bei Menzenschwand im Südschwarzwald.- N. Jb. Mineral., Abhandlungen 94, 721-732.

REN, S. K., EGGLETON, R. A. & WALSHE, J. L. (1988): The formation of hydrothermal cookeite in the breccia pipes of the Ardlethan tin field, New South Wales, Australia.- Canad. Mineralogist 26, 407-412.

RENGGER, A. (1824): Beyträge zur Geognosie, besonders zu derjenigen der Schweiz und ihrer Umgebungen.- Bd. 1 (Stuttgart und Tübingen), 120-254: Ueber das Schwarzwald-Gebirge.

RETIEF, E. (1970): Petrology of the Schluchsee and Bärhalde Granite Plutons, Southern Black Forest.- Ber. natf. Ges. Freiburg i. Br. 60, 139-172.

RICH, R. A., HOLLAND, H. D. & PETERSEN, U. (1977): Hydrothermal uranium deposits.- Dev. Econ. Geol. 6, Elsevier.

RIEHM, A., QUELLMALZ, E. & KRAUS, M. (1965): Ergebnisse atmosphärisch-chemischer Untersuchungen in Mitteleuropa.- Zbl. biol. Aerosol-Forsch. 12, H. 5, 434-454.

ROSSOVSKIY, L. N. & MOGRAROVSKIY, V. V. (1988): The source of lithium in spodumene pegmatites.- Geochem. int. 25/1, 24-29.

RYZENKO, B. N. & BRYZGALIN, O. V. (1984): The datum marks of neutrality of redox and acid-basic properties of aqueous solutions in the field of parameters of hydrothermal ore-formation.- Geochimija 7, 1056-1061.

SATO, T. (1961): Uranium peroxide hydrates.- Naturwissenschaften 48, 668.

SAVIN, S. M. (1980): Oxygen and hydrogen isotope effects in low-temperature mineral-water interactions.- In: P. Fritz & J. Ch. Fontes (eds): Handbook of environmental isotope geochemistry, Vol. 1, Elsevier, 283-328.

SAVIN, S. M. & EPSTEIN, S. (1970): The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of clay minerals.- Geochim. cosmochim. Acta 43, 25-42.

SCHATZ, R. H. (1967): Ueber ein kupfererzführendes Paralleltrum des Uranerzvorkommens bei Menzenschwand im Südschwarzwald.- Aufschluss 18, 98-101.

SCHATZ, R. H. (1971): Dipyramidale Torbernit-Zeunerit-Mischkristalle und andere sekundäre Uranmineralien des Uranerzvorkommens im Krunkelbachtal bei Menzenschwand im südlichen Schwarzwald.- Aufschluss 22, 139-144.

SCHAUER, H. (1962a): Die Verteilung von Uran und Thorium im Bärhaldegranit (GBh) unter besonderer Berücksichtigung der Uranerzgänge von Menzenschwand (Südschwarzwald).- Diss. TH Stuttgart, 37 S.

SCHAUER, H. (1962b): Uranerzführende Gänge im Bärhaldegranit (Schwarzwald).- N. Jb. Mineral. (Mh.) 1962, 121-124.

SCHLEICHER, H. LIPPOLT, H. J. & RACZEK, I. (1983): Rb-Sr-Systematics of Permian volcanites and the mechanism of Rb-Sr whole rock age distortions.- Contr. Mineral. Petrol. 84, 281-291.

SCHLEICHER, H. & PUCHELT, H. (1984): REE-Charakteristik und Sr-Isotopie postmagmatisch überprägter leukokrater Magmatite des Südschwarzwaldes.- Fortschr. Mineral. 62, Beih. 1, 209-210.

SCHNEIDER, H. (1973): Die Wassererschliessung.- 2. Aufl., Vulkan Verlag, Essen.

SCHOELLER, H. (1956): Géochimie des eaux souterraines.- Revue de l'Institut Français du pétrole et autres combustibles liquides. Paris, nos de mars, avril, juin, juillet et août 1955.

SCOTT, K. M. (1987): Solid-solution in, and classification of, gossan-derived members of the alunite-jarosite family, northwest Queensland, Australia.- Amer. Mineralogist 72, 178-187.

SERGEYEVA, E. I., NITIKIN, A. A., KHODAKHOVSKY, I. L. & NAUMOV, G. B. (1972): Experimental investigation of equilibria in the system $UO_3$-$CO_2$-$H_2O$ in the 25°C - 200°C temperature interval.- Geochem. int. 9, 900-910.

SHIRVINGTON, P. J. (1983): Fixation of radionuclides in the U-238 decay series in the vicinity of mineralized zones: 1. The Austatom Prospect, Northern Territory, Australia.- Geochim. cosmochim. Acta 47, 403-412.

SIBSON, R. H. (1987): Earthquake rupturing as a mineralizing agent in hydrothermal systems.- Geology 15, 701-704.

SIEGENTHALER, U. (1979): Stable hydrogen and oxygen isotopes in the water cycle.- In: E. Jäger & J. C. Hunziker (eds): Isotope Geology, Springer, S. 264-273.

SIEWERS, U. (1974): Beitrag zur Häufigkeit und Isotopenzusammensetzung des Schwefels in magmatischen und metamorphen Gesteinen.- Diss. Universität Göttingen.

SILLITOE, R. H. (1985): Ore-related breccias in vulcanoplutonic arcs.- Econ. Geol. 80, 1467-1514.

SIMON, K. & HOEFS, J. (1987): Effects of meteoric water interaction on hercynian granites from the Südschwarzwald, southwest Germany.- Chem. Geol. 61, 253-261.

STALDER, H. A., EMBREY, P., GRAESER, S. & NOWACKI, W. (1978): Die Mineralien des Binntales.- Jb. nathist. Mus. d. Stadt Bern 1975-1977.

STEIGER, R. H. & JÄGER, E. (1977): Subcommission on geochronology: convention on the use of decay constants in geo- and cosmochronology.- Earth and planet. Sci. Lett. 36, 359-362.

SUMARTOJO, J. & PARIS, M. W. (1980): A method for measuring x-ray mass absorption coefficients of geological materials.- Chem. Geol. 28, 341-347.

SZALAY, A. (1964): Cation exchange properties of humic acids and their importance in the geochemical enrichment of $UO_2^{++}$ and other cations.- Geochim. cosmochim. Acta 28, 1605-1614.

TAYLOR, H. P. (1967): Oxygen isotope studies of hydrothermal mineral deposits.- In: H. L. Barnes (ed): Geochemistry of hydrothermal ore deposits; Holt, Rinehart and Winston Inc., 109-142.

TAYLOR, H. P. (1974): The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition.- Econ. Geol. 69, 843-883.

TAYLOR, H. P. (1978): Oxygen-hydrogen isotopic studies of plutonic granitic rocks.- Earth and planet. Sci. Lett. 38, 177-210.

TISCHENDORF, G. & UNGETHÜM, H. (1964): Ueber die Bildungsbedingungen von Clausthalit-Galenit und Bemerkungen zur Selenverteilung im Galenit in Abhängigkeit vom Redoxpotential und vom pH-Wert.- Chem. Erde 23, 279-311.

TUREKIAN, K. K. & WEDEPOHL, K. H. (1961): Distribution of the elements in some major units of the earth's crust.- Bull. geol. Soc. Amer. 72, 175-192.

UYTENBOGAARDT, W. & BURKE, E. A. J. (1971): Tables for microscopic identification of ore minerals.- 2nd. ed, Elsevier.

VAN DER WEIJDEN, C. H. ARTHUR, R. C. & LANGMUIR, D. (1976): Sorption of uranyl by hematite: Theoretical and geochemical implications.- Abstr. north-amer. Geol. 1976, 1152.

VAN DER WEIJDEN, VAN LEEUWEN, M. & PETERS, A. F. (1985): The adsorption of U(VI) onto precipitating amorphous ferric hydroxide.- Uranium 2, 53-58.

VAN GENDEREN, A. C. G. & VAN DER WEIJDEN, C. H. (1984): Prediction of Gibbs energies of formation and stability constants of some secondary uranium minerals containing the uranyl group.- Uranium 1, 249-256.

VELDE, B. (1977): Clays and clay minerals in natural and synthetic systems.- Elsevier, Amsterdam.

VOULTSIDIS, V. & CLASEN, D. (1977): Probleme und Grenzbereiche der Uranmineralogie.- Erzmetall 31, H. 1, 8-16.

VOVK, I. F. (1987): Some geochemical and mineralogical pecularities of deposits of radioactive materials as evidence for radiolysis in nature.- Proc. natural analogues in radioactive waste disposal, Brussels 28-30th April 1987, Commission of the European Communities.

WADDEN, M. M. & KATSUBE, T. J. (1982): Radionuclide diffusion rates in igneous crystalline rocks.- Chem. Geol. 36, 191-214.

WAGNER, G. A. (1988): Apatite fission-track geochrono-thermometer to 60°C: Projectes length studies.- Chem. Geol. (Isotope Geosc. Sec.) 72, 145-153.

WALENTA, K. (1960): Ein Vorkommen von Uranocircit im südlichen Schwarzwald.- N. Jb. Mineral. (Mh.) 1960, 116-119.

WALENTA, K. (1963): Ueber die Barium-Uranylphosphatmineralien Uranocircit I, Uranocircit II, Meta-Uranocircit I und Meta-Uranocircit II von Menzenschwand im südlichen Schwarzwald.- Jh. geol. Landesamt Bad.-Württemb. 6, 113-136.

WALENTA, K. (1967): Die Mineralien des Granitssteinbruchs von Menzenschwand im südlichen Schwarzwald.- Aufschluss 18, 151-161.

WALENTA, K. (1974): On studtite and its composition.- Amer. Mineralogist 59, 166-171.

WALENTA, K. (1978): Uranospathite and arsenuranospathite.- American Mineralogist 42, 117-128. Walenta, K. (1979): Mineralien aus dem Schwarzwald.- Franckhe, Stuttgart, 128 p.

WALENTA, K. (1979): Mineralien aus dem Schwarzwald.- Franckhe, Stuttgart, 128 S.

WALENTA, K. (1983): Uranosilit, ein neues Mineral aus der Uranlagerstätte von Menzenschwand im südlichen Schwarzwald.- N. Jb. Mineral. (Mh.), 1983, 259-269.

WALENTA, K. (1985): Uranotungstit, ein neues sekundäres Uranmineral aus dem Schwarzwald.- Tscherm. mineral. petrogr. Mitt. 34, 25-34.

WALENTA, K. (1988): Neue Mineralfunde aus der Grube Clara (3. Folge).- Lapis 13, 3, 11-22.

WALLACE, A. R. & WHELAN, J. F. (1986): The Schwarzwalder Uranium Deposit, III: Alteration, vein mineralization, light stable isotopes, and genesis of the deposit.- Econ. Geol. 81, 872-888.

WARNKE, R. & BOGENRIEDER, A. (1985): Die Rieselfluren und Flachmoore der Feldbergkuppe. Untersuchungen zur Temperatur, Sauer-

stoffsättigung und Ionenführung der Quellen am Feldberg (Schwarzwald).- Ber. natf. Ges. Freiburg i. Br. 75, 91-124.

WEDEPOHL, K. H. (1969 ff.): Handbook of geochemistry.- Springer, Berlin - Heidelberg - New York.

WENDT, I., LENZ, H., HARRE, W. & SCHOELL, M. (1970): Total rock and mineral ages from the Southern Schwarzwald, Germany.- Eclogae geol. Helv. 63/1, 365-370.

WENDT, I., LENZ, H. & HÖHNDORF, A. (1974): Das Alter des Bärhalde-Granites (Schwarzwald) und der Uranlagerstätte Menzenschwand.- Geol. Jb. E2, 131-143.

WENDT, I., LENZ, H., HÖHNDORF, A., BÜLTEMANN, H. & BÜLTEMANN, W.D. (1979): Das Alter der Pechblende der Lagerstätte Menzenschwand, Schwarzwald.- Z. dtsch. geol. Ges. 130, 619-626.

WENGER, C. (1987): Scheelitvorkommen im Sottoceneri (schweizerische Südalpen). Allgemeines zur Geochemie und Lagerstättenkunde des Wolframs.- Diss. Univ. Bern, 156 S.

WHITE, R.H. (1984): Hydrolytic stability of biomolecules at high temperatures and its implication for life at 250°C.- Nature 310, 430-432.

WILDE, A. R., WALL V. J. & BLOOM, M. S. (1985): Wall-rock alteration associated with unconformity-related uranium deposits, Northern Territory, Australia: Implications for U transport and deposition mechanisms.- Concentration mechanisms of uranium in geological environments, Nancy, 2. - 5. Oktober 1985, program and extended abstracts, 231-239.

WILSON, M. R., KYSER, T. K., MEHNERT, H. H. & HOEVE, J. (1987): Changes in the H-O-Ar isotopic composition of clays during retrograde alteration.- Geochim. cosmochim. Acta 51, 869-878.

WILLGALLIS, A. (1970): Zur Mikrosondenanalyse der U-Th-Minerale im Malsburger Granit.- N. Jb. Miner. (Abh.) 114, 48-60.

WIMMENAUER, W. (1948): Brecciengänge im Grundgebirge bei Freiburg i. Br..- Bad. geol. Landesanst., Tätigkeitsber. 1948, Mitt. bad. geol. Landesanst.

WIMMENAUER, W. (1980): The mineral deposits of the Schwarzwald (Black Forest).- Erzmetall 33, 150-152.

WIMMENAUER, W. & SCHREINER, A. (1981): Geologische Karte von Baden-Württemberg, 1:25000, Blatt 8114 Feldberg (mit Erläuterungen).- Landesvermessungsamt Baden-Württemb., Stuttgart.

WIRTH, K. (1974): Spurenelementgehalte in Quellwässern und ihre Beziehungen zum durchflossenen Gestein.- Geol. Mitt. (Aachen) 12, 367-388.

WOLF, M. & HAGEMANN, W. (1987): Inkohlung und Geothermik in meso- und paläozoischen Sedimenten der Nordschweiz und Vergleich zu Inkohlungsdaten aus Süddeutschland.- Eclogae geol. Helv. 80, 535-542.

YAPP, C. J. (1987): Oxygen and hydrogen isotope variations among goethites (α-FeOOH) and the determination of palaeotemperatures.- Geochim. cosmochim. Acta 51, 355-364.

YEH, H.-W. (1980): D/H-ratios and late-stage dehydration of shales during burial.- Geochim. cosmochim. Acta 44, 341-352.

ZIELINSKY, R. A., OTTON, J. K., WANTY, R. B. & PIERSON, C. T. (1987): The geochemistry of water near a surficial organic-rich uranium deposit, northeastern Washington State, USA.- Chem. Geol. 62, 263-289.

# ANHANG I: GESTEINSPROBENVERZEICHNIS

## A) Grube Krunkelbach

*M1*
19.9.85 240 mS, Kluftletten, Krunkelbachstörung SE Schacht bei P. 516, Probe mit rotem und weissem Ton: M1b (27.8.86), fluoritreiche Probe mit Gorceixit: M1c (14.10.86)

*M2*
19.9.85 240 mS, Kluftletten, begleitende Störung SE Schacht, 6 m NE P. 518

*M3*
19.9.85 240 mS, Fluorit-Brekzie mit sekundären Uranmineralien in der Krunkelbachstörung, Querschlag I N, 4 m NE P. 519

*M4*
19.9.85 240 mS, Probe aus Gang 2, 4 m NE P. 509

*M5*
19.9.85 240 mS, Tonmineralfüllung (Druse) im Nebengestein direkt SW Gang 2, bei P. 509

*M6*
19.9.85 240 mS, achatartig gebänderter Quarz aus dem Gang 2, Nordende der Hauptstrecke

*M7*
19.9.85 240 mS, plastische Drusenfüllung im Gang 2 (Gorceixit), Nordende der Hauptstrecke

*M8*
8.1.86 Hochbruch 180->155 m, pechblendereiche Probe, Gang 2, Tiefe 160m

*M9*
8.1.86 60 mS, plastisches Material aus Gang 2, Stummel nach NW

*M10*
8.1.86 60 mS, Gang 12, Hochbruch nach 30 m

*M11*
8.1.86 60 mS, Gang 1, Hauptstrecke Westwand

*M12*
17.2.86 60 mS, Gang 12, Westwand
1) Rotes, verkieseltes Nebengestein, nördlich Gang
2,3,8) Gangsegmente
5) Limonitische Kluftfüllung im Gang
7) Stark aktives Stück aus dem Schutt
9) Umgewandelter Granit 1m südlich Gang

*M13*
17.2.86 60 mS, Gang 12, Hochbruch nach 30 mS
1) Gangstück vom First
2) Rezente Sekundärmineralien
3) Kluftflächen mit rezent (?) migriertem U

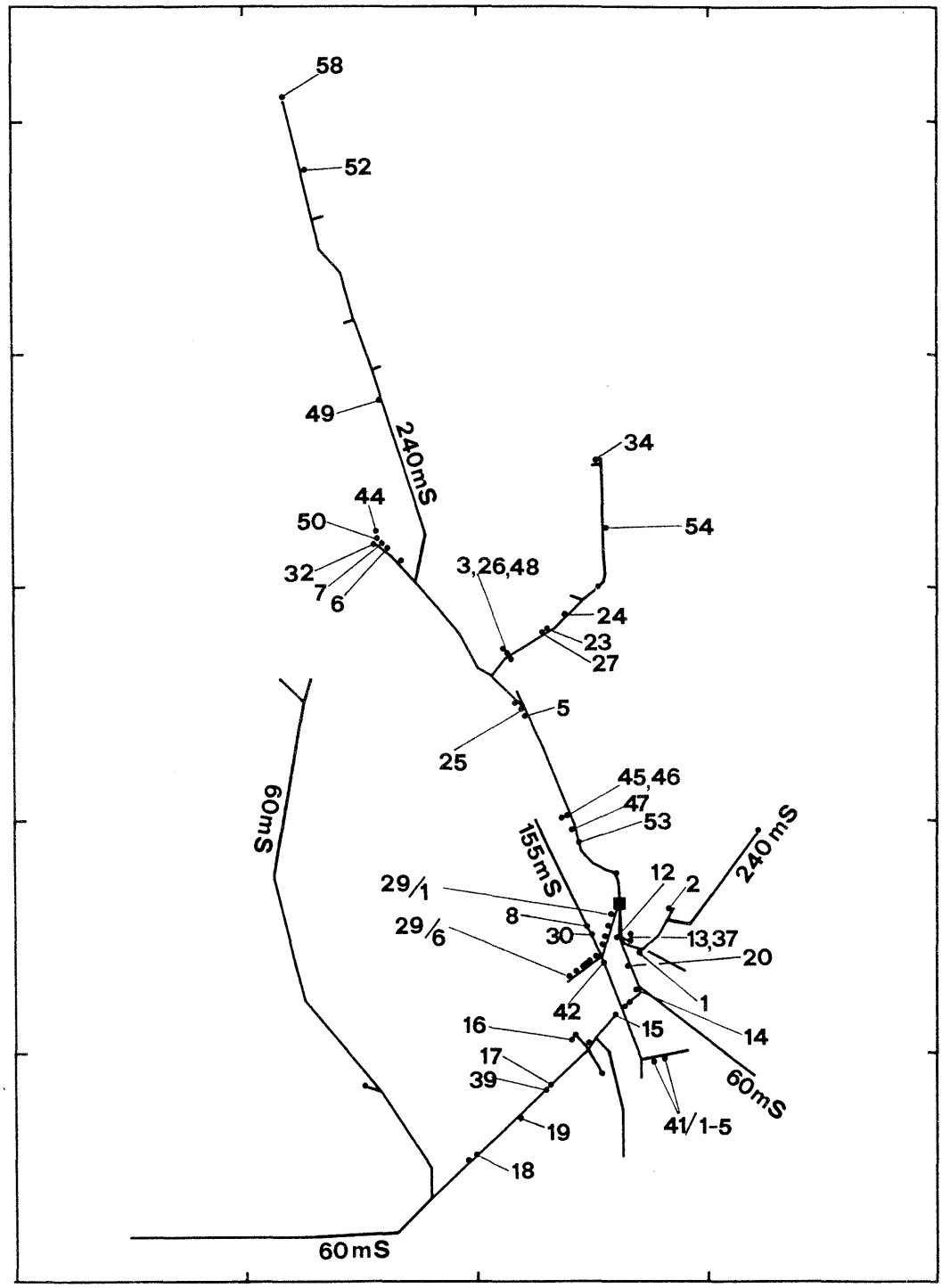



**Fig. 55:** Schematischer Grundriss der 60-, 155- und 240 mS mit Entnahmestellen der Gesteinsproben

*M14*
17.2.86 60 mS, Gang 1, Westwand
1) Frischer Granit, 1.2m nördlich
2) Vertonter Granit, 35 cm nördlich
3) Verkieselter Granit, 5cm nördlich
4) Gangproben
5) Umgwandelter Granit, 5cm südlich
6) Umgewandelter Granit, 25cm südlich
7) Frischer Granit, 1.8 m südlich

*M15*
17.2.86 60 mS, Krunkelbachstörung, NW-Wand
1) Zersetzter Granit 1.4m nördlich
2) Zersetzter Granit zwischen 2 Hauptbewegungsbahnen,
3) Kluftletten, Hauptbewegungsbahn
4) Zers. Granit direkt südlich Hauptbewegungsbahn
5) Quarzbrekzie 55cm südlich Hauptbewegungsbahn
6) Vererzte Komponente aus dieser Brekzie
7) Quarzgang, 2m südlich Hauptbewegungsbahn

*M16*
17.2.86 60 mS, Gang 2 und Brekzienzone, N-Wand
1) Zersetzter Granit,
2) Begleitender Quarzgang
3) Quarzgangmaterial, NE-Rand des Ganges 2
4) Erzproben aus dem Gang 2
5) Weisses, plastisches Material nördlich im Gang 2
6) Weisses, plastisches Material südlich im Gang 2
7) Brekzienzone, Kontakt südlich Gang 2
8) Granit, 0.5m südlich Kontakt mit Brekzienzone

*M17*
17.2.86 60 mS, Chalcedongang, 4 m SW P. 70, SE-Wand

*M18*
17.2.86 60 mS, relativ frischer Granit, 4m NE P.100, Durchschnittsprobe

*M19*
18.2.86 60 mS, 14m NE P.71, Aplit mit kugeligem Körper mit grün fluoreszierendem Material
1) Kugelkörper
2) Frischer Aplit, Nebengestein

*M20*
18.2.86 60 mS, umgewandelter Granit, 7m SW P.61

*M21*
18.2.86 60 mS, Lettenkluft, 3m NE Krunkelbachstörung

*M22*
18.2.86 60 mS, Lettenkluft, 7.5m NE Krunkelbachstörung

*M23*
14.4.86 240 mS, Fluoritgang, Querschlag I N, 33.5m, Nordwand

*M24*
14.4.86 240 mS, annähernd frischer Granit, Querschlag I N, 46m

*M25*
14.4.86 240 mS, Profil quer zu Gang 2, ca. 100m N Schacht bei Stummelverzweigung (P 509)
1) Stark vererzt, ca. 25 cm W Gangkontakt
2) Kontaktzone
3) Nebengestein W, direkt neben Gang 2
4) Probe vom First, ± Gangmitte
5) Gangmaterial, E-Kontakt
6) Zersetzter Granit E-Kontakt (hart)
7) Zersetzter Granit E-Kontakt (vertont)

*M26*
14.4.86 240 mS, Quarzbrekzie, Querschlag I N, 4 m NE P. 519 (Krunkelbachstörung), ca. 1.5 m über vererztem Fluorit

*M27*
14.4.86 240 mS, umgewandelter Granit, Querschlag I N, 33.5m ab Verzweigung (neben Fluoritgang), Nordwand

*M28*
14.4.86 240 mS, Quarzbrekziengang, Querschlag I N, 29 m ab Verzweigung, Südwand

*M29*
15.4.86 155 mS, Querprofil zum Gang 2,
1) Zers. Granit 5.5m SW Wettertüre beim Schacht
2) Zers Granit 8.8m
3) Zers Granit 11.8m
4) Zers Granit 14.6m
5) Zers Granit mit vererzten Gangtrümern, 21.3m
6) Zers Granit 30.0m
7) Zers Granit 23.1m
8) Zers Granit 24.6m
9) Zers Granit 26.3m
10) Zers Granit 22.1m
12 Ocker (Bohrlochabsatz) 4.6.86
13) Proben der Krunkelbachstörung, Wettertüre beim Schacht (E-Wand),

*M30*
15.4.86 Hochbruch 180->155 mS, Gang 2 und Nebengestein
1) Gangmaterial aus der Mitte, (Tiefe 160 m)
2) Vertonter Granit NE, 30-40cm vom Kontakt (Tiefe 160 m)
3) Quarzbrekzie SW, direkt am Kontakt (Tiefe 160 m)
4) Vertonte Granitbrekzie, ca 20-40 cm NE Kontakt (Tiefe 165 m)
5) Oxidiertes Gangmaterial, NE-Rand des Ganges (Tiefe 165 m)
6) Rezente Ausblühungen auf dem Gang 2 (Tiefe 165 m)
7) Probe von Gangmaterial (Tiefe 170 m, 4.6.86)

*M31*
15.4.86 Hochbruch 30->0 mS, Querprofil zum Gang 1
1) Vertonter Granit 25cm SSW Gang 1
2) Salband (vertonter Granit) SSW
3) Brekziöses Gangmaterial im SSW-Teil des Ganges
4) Vererzter Hornstein im NNE-Teil
5) Qz-Hämatit-Adern NNE-Rand des Ganges
6) Nebengestein, zersetzter Granit 30cm NNE

*M32*
15.4.86 240 mS, Gang 2, Nordende der Hauptstrecke.
Leicht vererztes Gangmaterial mit sekundärem Baryt.

*M33*
3.6.86 240m, Querschlag I N. Frischer Granit am
derzeitigen Ende des Querschlags (ca. bei P. 522).

*M34*
27.8.86 240 mS, Bohrkaverne II N
1) Frischer Granit
2) Miarolitische Drusen mit Muskowit, Quarz, Calcit, Dolomit, Fluorit

*M36*
27.8.86 240 mS, Probe von Sediment in Entwässerungsrinne kurz vor Eintritt in Schachtsumpf. Nach Diffraktogramm reich an Gorceixit.

*M37*
28.8.86 60 mS, Probe von sekundären Uranmineralien mit Tonmineralien (Halloysit) aus dem Gang 12

*M38*
28.8.86 60mS, Proben aus dem Waldschratgang, Stummel ca. 55 m N Verzweigung
1) Vererzte Gangproben
2) Kluftletten

*M39*
28.8.86/13.10.86 60 mS, calcitreiche Proben aus der Nähe eines Chalcedonganges, 4 m SW P. 70
1) Calcitklüfte
2) Wasserfliessweg von MENB20

*M40*
28.8.86 60 mS, tonige Kluftfüllung, braun, 1 m N P. 71

*M41*
28.8.86 155 mS, Profil durch die Krunkelbachstörung
im Querschlag zur Bohrkaverne
1) Stark vertonter Granit am Rand der Störung, 5.0 m E P. 209
2) Fluorit, violett, 5.1 m E P. 209
3) Tonige Kluftletten 10 m E p. 209
4) Plastische Scherfläche, rot, 10.7 m E P. 209
5) Stark vertonter Granit, 11.5 m E P. 209

*M42*
28.8.86 155 mS, pechblendereiche Gangproben vom First direkt südlich der Verzweigung

*M43*
14.10.86 240 mS, Bohrkaverne Süd.
1) Apfelgrüne Kluftfüllungen (Illit-Smektit)
2) Violetter Fluorit und braunes, stengelioges Mineral auf Kluft
3) Kluftfüllung aus NNW-SSE streichender Kluft
4) Grünes Tonmineral aus derselben Kluft (Smektit)

*M44*
14.10.86 240 mS, Nordende der Hauptstrecke, Gorceixit als Kluftfüllung in stark verkieseltem Granit.

*M45*
14.10.86 240 mS, 44 m NW Schacht, gelber Absatz von U-Si-Al-Material aus Wasserprobenstelle MEN26

*M46*
24.2.87 240 mS, 44 m NW Schacht
1) Gelbes U-Si-Al-Material (wie M45), abgekratzt
2) Auf Gestein

*M47*
24.2.87 240 mS, 40 m NW Schacht, gelber Absatz an Wasserprobenstelle MEN27

*M48*
24.2.87 240 mS, Querschlag I N, Krunkelbachstörung, sehr poröses Material bei Wasseraustrittsstelle MENF2/1

*M49*
24.2.87 240 mS, Querschlag II N, Fluorit-Baryt-Gang ca. 80 m N Verzweigung (Wasserprobenstelle MEN25).
1) Gangmaterial: Fluorit, Baryt
2) Oberfläche des hauptsächlichen Wasserfliessweges, umgewandelter Granit mit kleinen Quarzkristallen
3) Mit braunem Tonmineralüberzug
4) Probe von braunen Tonmineralien in poröser Quarzbrekzie (17.5.88)

*M50*
24.2.87 240 mS, Nordende der Hauptstrecke. Sekundärer Quarz mit Sedimentstrukturen als Kluftfüllung in hydrothermal umgewandeltem und verkieseltem Granit.

*M51*
24.2.87 240 mS, Brekzienkomponente aus Wasseraustrittsstelle MEN6 (hydrothermal umgewandelter Granit)

*M52*
8.7.87 240 mS, Querschlag II N, ca. 170 m N Verzweigung. Chalcedon-Baryt-Calcit-Gang mit offenen Klüften, (starker Wasserzutritt 8.4 °C).

*M53*
8.7.87 240 mS, Hauptstrecke ca. 25 m NW Schacht bei P. 505 (Wasserprobenstelle MEN28). Hydrothermale Brekzie mit Hämatitmatrix.

*M54*
9.9.87 240 mS, Querschlag I N, Kluft bei Wasserprobenstelle MEN15 (20 m N P. 522). Probe der Kluftfüllung (Illit, Quarz, Calcit).

*M55*
10.9.87 60 mS, direkt NE Gang 2 (NW P. 67). Kluftfüllung von plastischem braunem Ton.

*M56*
10.9.87 60 mS, Krunkelbachstörung, ca. 7 m SW P. 66, südliche Wand. Braune, poröse Kluftfüllung mit Quarz, Illit, Gorceixit.

*M57*
10.9.87, 60 mS, Krunkelbachstörung, nördliche Wand. Braune Kluftfüllung mit Quarz, Illit, kein Gorceixit.

*M58*
9.9.87, 240 mS, Ende des Querschlags II N, ca. 200 m N Verzweigung. Wasserzutrittsstelle (7.0 °C).
1) Braunes plastisches Material: Quarz, Illit, Halloysit, Gorceixit
2)Weisser plastischer Ton: Halloysit, Illit, Gorceixit
3)Gemisch beider Komponenten: Halloysit, Gorceixit

## B) Oberflächenproben

M35
25.8.86 Strasse Menzenschwand-Aeule, oberhalb Menzenschwand Hinterdorf, 960 m ü.M. r 34 30 750, h 52 98 625. Vertonter Granit mit Uransekundärmineralien, in toniger Störzone Illit, Kaolinit, Gorceixit.

*BA1*
10.5.86 Steinbruch 1 km NE Bärental, r 34 33 625 h 53 04 350. Paragneis, Durchschnittsprobe.

*FI1*
10.5.86 Oberfischbach, Strassenaufschluss, r 34 37 650 h 53 00 800. Niedrigmetamorphe Schiefer des Verbandes von Bernau, Durchschnittsprobe.

*FI2*
10.5.86 Steinruch 250 m WNW Fischbacher Höhe, r 34 36 875 h 53 01 750. Niedrigmetamorphes Devon, Durchschnittsprobe von pelitisch-feinsandigem Material.

*FI3*
10.5.86 Strassenaufschluss NE Fischbacher Höhe, r 34 37 150 h 53 02 000. Niedrigmetamorphe Schiefer des Verbandes von Bernau, Durchschnittsprobe.

*WI1*
10.5.86 Strassenaufschluss W Windgfällweiher, r 34 34 500 h 53 01 475. Parametamorphite des Spiesshornverbandes, Durchschnittsprobe.

*FEL1*
22.5.87 Strasse Feldberg-Herzogenhorn, 1300 m Höhe, r 34 27 130 h 53 01 450. Paragneis, Durchschnittsprobe.

*FEL2*
2.6.87 Strassenaufschluss NW Caritashaus, Feldberg, r 34 29 100, h 53 02 800. Migmatischer Biotit-Plagioklas-Gneis, Durchschnittsprobe.

*FEL3*
2.6.87 Rabenfelsen, Krunkelbachtal, r 34 28 900 h 53 00 900, 1150 m ü.M. Kalifeldspatmetablastit, Durchschnittsprobe.

*MV1*
22.5.87 Steinbruch Menzenschwand Vorderdorf, r 34 30 000 h 52 98 500. Frischer Bärhaldegranit, Durchschnittsprobe.

*BER1*
21.5.87 Steinbruch an der Wacht, Bernau, r 34 25 500 h 52 96 700. Unterkarbon-Oberkarbon, tonige Grauwacke, Durchschnittsprobe.

*BER2*
21.5.87 Strassenaufschluss, Poche bei Bernau, r 34 26 900 h 52 97 200. Unterkarbon-Oberdevon, Grauwacke, Durchschnittsprobe.

*BER3*
21.5.87 Strassenaufschluss 250 m SW der Krunkelbachhütte, r 34 27 400, h 52 99 300, 1230 m ü.M. Metagrauwacke der Spiesshornserie, Durchschnittsprobe.

*MV2*
8.5.87 Strassenaufschluss an der Strasse St. Blasien - Bernau, ca. 200 m SE Abzweigung nach Menzenschwand, r 34 31 250 h 52 94 850. Hydrothermale Arsenkies-Cassiterit-Adern, mittleres Fallen 112/60.

# ANHANG 2: ENTNAHMESTELLEN DER WASSERPROBEN

Die Wasserproben wurden wie folgt nummeriert: MEN = Menzenschwand, Wasserprobe; A,B,C,D,E,F = verschiedene Beprobungen derselben Stelle 1,2,3,4,5,6.. = verschiedene Entnahmestellen

MENA - Proben : Proben des Regionalprogramms, 19.9.85

MENB - Proben : Detaillierteste Probenahme, 25./26. 8.86 Proben MENB21,22 wurden durch W.D. Bültemann während dem Abteufen einer Bohrung gesammelt (Anfang September 86)

MENB'- Proben : Probenahme für Suspension, 14.10.86

MENC - Proben : Probenahme an einigen neuen Stellen, 24.2.87
(
MEND - Proben : Probenahme für Suspension, 2.6.87

MENE - Proben : Beprobung von drei Stellen im Gang 2, 8.7.87

MENF - Proben : Detaillierte Beprobung für J. Dearlove, 8./9./10.9.87

## Beschreibung der Entnahmestellen der Wasserproben

(Die Koordinaten beziehen sich auf das Gauss-Krüger-Gitter.)

*MEN1*
240 mS, Hauptstrecke Nord, 31 079 182 947 Kurze Bohrung (9 m, Pressluft) nach WSW. Schüttung im Laufe der Zeit abnehmend: A: rund 40 l/min, F: rund 2 l/min. Wasserfliessweg unbekannt.

*MEN2*
240 mS, 1. Querschlag nach NE, ca. 14m von Verzweigung, 31 035 182 981. Wasseraustritte aus der Krunkelbachstörung, sehr poröse Fluorit-Quarz-Brekzie mit sekundären U-Mineralien (lokal), Tonmineralien, Gorceixit. Die verschiedenen Proben wurden nicht an exakt derselben Stelle entnommen (± 2 m). B,F-Proben vom First. Probenahme mit Trichter und Schlauch.

*MEN3*
240 mS, 1. Querschlag nach NE, ca. 6m von Verzweigung, 31 041 185 984. Wasseraustritt aus Brekzienzone hinter Holzeinbau. Probenahme vom First über Plastikfolie. Ab Oktober 86 praktisch kein Wasser mehr. Probenahme mit Trichter und Schlauch.

*MEN4*
Krunkelbach, ca. 300 m oberhalb Grube bei P. 995.9, r 34 28 100, h 53 00 550 (B4, F4). C4, E4: Probenahme bei Brücke über den Krunkelbach, r 34 28 500, h 53 00 460, 960 m ü.M.

*MEN5*
Menzenschwander Alb, Kluse N Menzenschwand, r 34 29 650, h 53 01 590, 965 m ü.M.

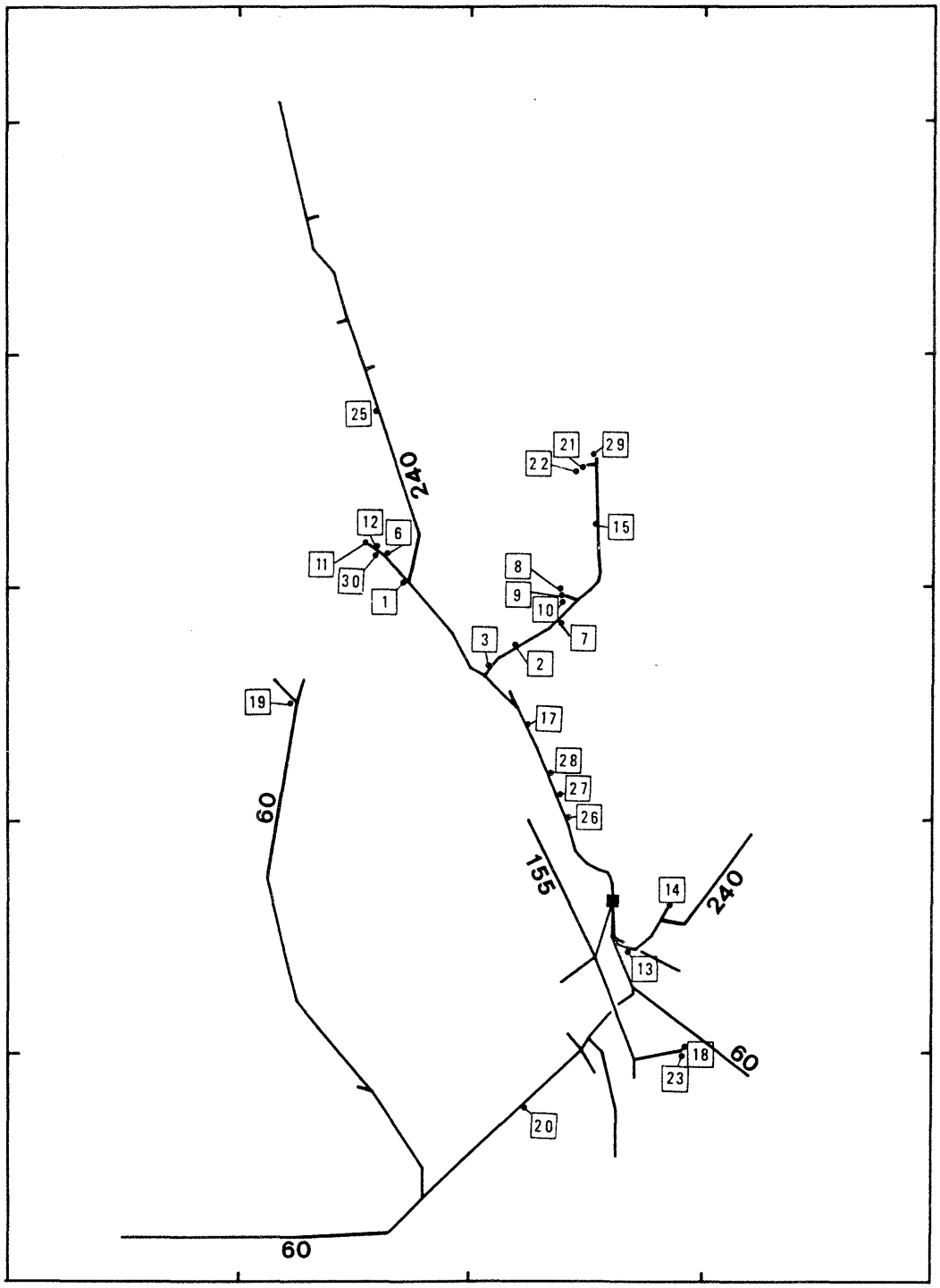



**Fig. 56:** Schematischer Grundriss der 60-, 155- und 240 mS mit Entnahmestellen der Wasserproben (vgl. auch Fig. 31).

*MEN6*
240 mS, Hauptstrecke Nord, 31 085 182 036. Starker Wasseraustritt aus brekziösem Gang 2, nur schwach mineralisiert. Schüttung abnehmend, B: ca. 150 l/min, D: ca. 30 l/min, F: ca. 10 l/min. Probenahme mit Trichter und Schlauch.

*MEN7*
240 mS, 1. Querschlag nach NE, ca 38 m von Verzweigung, 31 013182 966. Starker Wasseraustritt (B) aus Fluoritgang, ab Oktober 86 versiegt. Probenahme mit Trichter und Schlauch.

*MEN8*
240 mS, 1. Querschlag nach NE, Bohrkaverne I N, 31 009 182 954. Probe aus Bohrung KSB 21bI/86. Schrägbohrung -40°, Azimut 270°, 64 m lang. Wasserführende Zonen bei 24.7 m (Fluoritgang analog MEN7), und bei 42.2 m (stark) in der Krunkelbachstörung/Gang2. Probenahme ab Hahnen.

*MEN9*
240 mS, 1. Querschlag nach NE, Bohrkaverne I N, 31 009 182 954. Probe aus Bohrung KSB 21a/85. Schrägbohrung -40°, Azimut 235°, 85 m lang. Wasserführende Zonen bei 23.0 m (Fluoritgang), bei 37-38 m und bei 60 m. Probenahme an Hahnen.

*MEN10*
240 mS, 1. Querschlag nach NE, Bohrkaverne I N, 31 009 182 954. Probe aus Bohrung KSB 21cI/86. Schrägbohrung -40°, Azimut 200°, 78 m lang. Wasserführende Zonen bei 39 m (Fluoritgang) und bei 53 m (Krunkelbachst./Gang2). Probenahme ab Hahnen.

*MEN11*
240 mS, Nordende der Hauptstrecke, 31 093 182 932. Wasserzutritt aus Kluft im Gang2 vom First. Wasser deutlich bräunlich (B), später klar (B'). Probenahme mit Trichter und Schlauch. Ab Februar 87 versiegt.

*MEN12*
240 mS, Hauptstrecke Nord, 31 087 182 935. Horizontalbohrung KB27/87, 66.7 m lang, Azimut 25°. Starke Wasserzutritte ab 0 m (Krunkelbachstörung) und bei 45.8 m (unbekannte Störung). Bei der F-Probenahme war die Bohrung durch den Querschlag 2 durchörtert (bei ca. 30 m), das MENF-Wasser stammt demnach vorwiegend aus der Krunkelbachstörung.

*MEN13*
240 mS, Hauptstrecke Süd, 30 982 183 107. Horizontalbohrung KB19b, 131 m lang, Azimut 155°. Teilweise zementiert. Wasserzutritte bei 50-75 m. Wasser steht unter hohem Druck, Schüttung bei voll geöffnetem Hahn ca. 100 l/min. Probenahme ab Hahnen.

*MEN14*
240 mS, Stummel SW Blindschacht, 30 965 183 088. Horizontalbohrung (Pressluft) 9-10 m lang. Sehr geringer Wasseraustritt aus unbekanntem Fliessweg, ca. 5 l/h. Für Gasprobenahme (Rn) wurde Bohrung mit Gummistopfen verschlossen, wobei allerdings Luft eingeschlossen wurde.

*MEN15*
240 mS, 1. Querschlag nach NE, 30 995 182 928. Tropfwasserzutritt vom First aus Kluft (084/74) mit Tonmineralien (Illit) und Calcit (M54). Probenahme mit aufgespannter Plastikplane. Ab Oktober 86 versiegt.

*MEN16*
0 m-Stollen, Probe des durchschnittlichen geförderten Wassers vor Zusatz des Flockungsmittels. Probenahme ab angeschlossenem Schlauch.

*MEN17*
240 mS, Hauptstrecke Nord, 31 018, 183 031. Wasserzutritt aus horizontalem Bohrloch (ca. 5 m lang, Pressluft) im Bereich des Ganges 2. Probenahme ab angeschlossenem Schlauch.

*MEN18*
155 mS, Bohrkaverne, 30 960 183 149. Horizontalbohrung KB15/85, 180.5 m lang, Azimut 90°. Wasserzutritte bei 38-70 m aus Klüften mit geringer Mineralisation (sekundäre Uranmineralien). Schüttung ca. 3 l/min. Probenahme direkt ab Bohrloch.

*MEN19*
60 mS, Fortsetzung der Strecke im Waldschratgang bei Verzweigung, 31 125 183 000. Horizontalbohrung 300 m lang, nach SW, teilweise zementiert. Wasserzutritte aus Störung bei 250-300 m (287 m?). Probenahme aus unverschlossenem Bohrloch mit eingeführtem Schlauch, Schüttung ca. 5 l/min.

*MEN20*
60 mS, Hauptstrecke, 31 018 183 163 (5 m SW Messpunkt 70). Wasserzutritt von der Decke aus offener Kluft mit Calcit, Quarz, Fluorit, Fe- und Mn-Hydroxiden. Schüttung 1.3 l/min. Probenahme mit Trichter und Schlauch. Ab Oktober 86 versiegt.

*MEN21*
240 mS, 1. Querschlag nach NE, Bohrkaverne II N, 31 000, 182 898. Probe aus Bohrung KSB33a/86, Schrägbohrung -25°, Azimut 230°, 103 m lang. Entnahme der Probe bei einer Bohrtiefe von 35.2 m (Störung bei dieser Tiefe). Schüttung 7.5 l/min.

*MEN22*
240 mS, 1. Querschlag nach NE, Bohrkaverne II N, 31 000, 182 898. Probe aus Bohrung KSB33a/86, Schrägbohrung -25°, Azimut 230°, 103 m lang. Entnahme der Probe bei einer Bohrtiefe von 52.5 m (Trümmerzone 48.8-61.45m). Schüttung 20 l/min.

*MEN23*
155 mS, Bohrkaverne, 30 960 183 151. Horizontalbohrung KB 14/85, 252.5 m lang, Azimut 150°. Bohrung parallel zur Krunkelbachstörung ca. 7 m NE derselben. Schüttung ca. 1 l/min. Probenahme direkt ab Bohrloch.

*MEN24*
155 mS, Sickerwasser aus teilweise abgebautem Gang 2, 30 985, 183 140. Sehr trübe. Probenahme mit aufgespannter Plastikfolie.

*MEN25*
240 mS, 2. Querschlag nach NNW, 31 087 182 868. Wasserzutritt aus Fluorit-Baryt-Gang mit offenen Klüften. Oberflächen z.T. mit Tonmineralien belegt (M49). Schüttung ca. 10 l/min. Probenahme mit Trichter und Schlauch.

*MEN26*
240 mS, Hauptstrecke Nord, 31 012 183 045. Wasseraustritt aus kurzem (40 cm), steil aufwärts gerichtetem Bohrloch, ca. 2 m ab Boden, im Nebengestein direkt SW des Ganges 2 (ca 50 cm vom Kontakt). Wasser setzt gelbes, amorphes U-Si-Al-Präzipitat ab (M45,46). Schüttung ca. 0.1 l/min. Für die Probenahme wurde das Bohrloch mit einem Gummistopfen verschlossen, wobei vermutlich eine Luftblase eingeschlossen wurde (Gasanalyse vermutlich verfälscht!). Probe MEN26a stammt aus Tropfwasserzutritt im Gang 2 an derselben Stelle.

*MEN27*
240 mS, Hauptstrecke Nord, 31 009 183 054. Wasserzutritt aus offener Kluft im Gang 2 im First. Wasser setzt gelbes U-Al-Si-Präzipitat ab (M47). Probenahme mit Trichter und Schlauch. Schüttung ca. 0.3 l/min.

*MEN28*
240 mS, Hauptstrecke Nord, 31 005 183 065. Starker Tropfwasserzutritt im Gang 2 aus brekziöser Gangpartie. Geringer Absatz von U-Al-Si-Material. Probenahme mit Trichter und Schlauch. Schüttung ca. 1 l/min.

*MEN29*
240 mS, 1. Querschlag nach NE, Bohrkaverne II N, 31 000 182 898. Proben aus Bohrung KSB36a/87, Schrägbohrung -70°, Azimut 270°, 160 m lang. Bohrung mit Hahn, teilweise zementiert. Wasserzutritte bei 60.7 m, 105.2 m, 144 m. Das Wasser ist sehr trübe infolge von hohem Suspensionsgehalt: Illit, Quarz, Gorceixit (MENB', rotbraun), Illit, Quarz (MEND,F, rosa). Analyse des suspendierten Materials (MEND29) auf Tab. 14.

*MEN30*
240 mS, Hauptstrecke Nord, 31 091 182 936. Wasserzutritt aus kurzer Druckluft-Horizontalbohrung, ca. 5 l/min. Vermutlich gleicher Fliessweg wie MEN1.

**Tabelle 1: Akzessorien im Bärhaldegranit und in den Rahmengesteinen**

| *Probennr.* | *Gestein* | *Uraninit* | *org. Mat.* | *Graphit* | *Leukoxen* | *Pyrrhotin* | *Pyrit* | *Markasit* | *Magnetit* | *Hämatit* | *Chalkopyrit* | *Arsenopyrit* | *Ilmenit* | *Cobaltit* | *Sphalerit* | *Galenit* | *Fahlerz* | *Bornit* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| MV1 | Bärhaldegranit | + | - | - | + | + | + | - | - | + | + | + | - | - | + | + | + | + |
| M34/1 | Bärhaldegranit | + | - | - | + | - | + | + | - | + | + | + | - | - | + | + | + | + |
| FI2 | Devon, Grauw. | - | + | + | + | - | + | - | - | + | + | - | - | - | + | + | + | + |
| BER 1 | Metasediment | - | + | + | + | + | + | + | + | - | + | - | + | - | - | - | - | - |
| BER 2 | Metasediment | - | - | - | + | + | + | + | - | - | + | + | + | - | + | + | - | - |
| FI1 | Metasediment | - | - | - | + | + | + | + | - | - | + | + | + | + | + | + | - | - |
| FI3 | Metasediment | - | - | + | + | + | + | + | - | - | + | + | + | - | - | - | - | - |
| BER 3 | Spiesshornserie | - | - | + | + | - | + | + | - | - | + | - | + | - | - | - | - | - |
| WI1 | Spiesshornserie | - | - | - | + | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| FEL 1 | Paragneis | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| FEL 2 | Gneis | - | - | - | + | - | + | + | - | - | + | - | + | - | - | - | - | - |
| BA1 | Paragneis | - | - | + | + | + | + | + | - | - | + | - | - | - | - | + | + | - |
| FEL 3 | KF-Metablastit | - | - | - | + | - | + | - | - | - | - | - | + | - | - | - | - | - |

**Tabelle 2: Tonmineralogische Zusammensetzung der untersuchten Proben**

G: Gorceixit nachgewiesen
alt: Altersprobe (K-Ar)

| *Probe* | *Illit* | *Smektit* | *Illit/Smektit* | *diChlorit (Cookeit)* | *Kaol/Halloysit* | *IK* |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *M1* G | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | .66 |
| *M1* alt | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | .68 |
| *M1b* G | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | .58 |
| *M1b* G | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1.26 |
| *M1c* G | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| *M2* | 73 | 25 | 0 | 0 | 2 | .61 |
| *M2* | 93 | 7 | 0 | 0 | 0 | .66 |
| *M3* G | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| *M5* | 67 | 0 | 0 | 33 | 0 | .36 |
| *M7* G | 74 | 17 | 0 | 0 | 9 | |
| *M12/5* G | 91 | 3 | 0 | 0 | 6 | .73 |
| *M12/9* | 80 | 0 | 20 | 0 | 0 | |
| *M12/9* | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | .99 |
| *M12/9* | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | .33 |
| *M12/9* alt | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | .59 |
| *M14/1* | 60 | 0 | 30 | 0 | 10 | |
| *M14/1* | 72 | 0 | 0 | 0 | 28 | .15 |
| *M14/2* | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | .52 |
| *M14/5* | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | .66 |
| *M14/6* G | 78 | 0 | 0 | 0 | 22 | |
| *M14/6* | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | .59 |
| *M14/6* | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | .40 |
| *M14/6* a lt | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | .49 |
| *M14/10* G | 87 | 0 | 0 | 0 | 13 | |
| *M15/1* | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | .65 |
| *M15/3* G | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | .54 |
| *M15/6* | 80 | 0 | 0 | 20 | 0 | |
| *M16/1* | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | .48 |
| *M16/5* | 0 | 55 | 0 | 0 | 45 | |
| *M16/6* | 0 | 60 | 0 | 0 | 40 | |
| *M16/8* | 40 | 0 | 0 | 0 | 60 | |
| *M16/8* | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | .47 |
| *M16/8* | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | .17 |
| *M16/9* | 70 | 12 | 0 | 0 | 18 | |
| *M16/10* G | 33 | 52 | 0 | 0 | 15 | |
| *M16/11* | 0 | 95 | 0 | 0 | 5 | |
| *M16/11* | 0 | 76 | 0 | 0 | 24 | |
| *M16/12* | 7 | 8 | 0 | 0 | 81 | |
| *M16/13* G | 8 | 16 | 0 | 0 | 76 | |
| *M16/13* | 0 | 12 | 0 | 0 | 88 | |
| *M16/14* G | 90 | 0 | 0 | 0 | 10 | |
| *M16/16* G | 93 | 0 | 0 | 0 | 7 | |
| *M17* | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | .63 |
| *M17* | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | .56 |
| *M20* | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | .49 |
| *M21* G | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | .62 |
| *M22* | 95 | 5 | 0 | 0 | 0 | .79 |

| Probe | *Illit* | *Smektit* | *Illit/Smektit* | *diChlorit (Cookeit)* | *Kaol/Halloysit* | *IK* |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *M24* | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | .85 |
| *M25/3* | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | .57 |
| *M25/3* alt | 99 | 0 | 0 | 1 | 0 | .36 |
| *M25/6* | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | .41 |
| *M25/7* | 93 | 7 | 0 | 0 | 0 | .71 |
| *M25/8* | 83 | 0 | 0 | 17 | 0 | |
| *M25/8* | 66 | 0 | 0 | 34 | 0 | |
| *M25/8* | 94 | 0 | 0 | 6 | 0 | |
| *M25/8* | 75 | 0 | 0 | 25 | 0 | |
| *M25/8* | 68 | 0 | 0 | 32 | 0 | |
| *M27* | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | .48 |
| *M29/1* | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | .37 |
| *M29/2* | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | .84 |
| *M29/4* | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | .51 |
| *M29/6* | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| *M29/6* | 82 | 0 | 0 | 0 | 18 | .42 |
| *M29/7* | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1.15 |
| *M29/10* | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | .47 |
| *M29/10* | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | .85 |
| *M29/10* alt | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | .50 |
| *M30/1* | 83 | 0 | 0 | 17 | 0 | |
| *M30/2* | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | .58 |
| *M30/2* | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | .61 |
| *M31/1* | 81 | 0 | 0 | 19 | 0 | .48 |
| *M31/2* | 90 | 0 | 0 | 10 | 0 | .41 |
| *M31/6* | 83 | 17 | 0 | 0 | 0 | .97 |
| *M31/6* alt | 96 | 4 | 0 | 0 | 0 | .49 |
| *M32* | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | .44 |
| *M32* | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | .45 |
| *M35* G | 56 | 0 | 0 | 0 | 44 | .41 |
| *M35* G | 91 | 9 | 0 | 0 | 0 | .65 |
| *M37/2* G | 0 | 0 | 0 | 0 | 100 | |
| *M38/2* G | 78 | 10 | 0 | 0 | 12 | .57 |
| *M39/1* | 60 | 0 | 0 | 40 | 0 | |
| *M40* G | 81 | 5 | 0 | 0 | 9 | .82 |
| *M41/1* | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | .58 |
| *M41/3* | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | .57 |
| *M41/3* alt | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | .57 |
| *M41/4* | 58 | 0 | 0 | 0 | 42 | .65 |
| *M41/5* | 71 | 24 | 0 | 0 | 5 | .44 |
| *M43/1* | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | .7 |
| *M43/3* | 95 | 5 | 0 | 0 | 0 | |
| *M43/4* | 16 | 77 | 0 | 0 | 7 | |
| *M49/3* G | 85 | 0 | 0 | 0 | 15 | |
| *M54* | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| *M55* | 90 | 3 | 0 | 0 | 7 | |
| *M56* G | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| *M57* | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| *M58/2* G | 55 | 0 | 0 | 0 | 45 | |
| *M59* | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | |

**Tabelle 3: Tonmineralanalysen I.: Mikrosondenanalysen von hydrothermalen Tonmineralien**

| | *M1* *Illit* | *M12/9* *Illit* | *M14/6* *Illit* | *M25/3* *Illit* | *M29/10* *Illit* | *M31/6* *Illit* | *M41/3* *Illit* | *M5b* *Illit/Cookeit* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| SiO2 | 45.65 | 49.19 | 51.31 | 55.76 | 46.57 | 53.10 | 52.88 | 41.38 |
| TiO2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.03 | 0.03 | 0.06 | 0.00 |
| Al2O3 | 22.24 | 27.65 | 27.43 | 27.26 | 31.54 | 26.94 | 28.88 | 40.44 |
| Fe2O3 | 2.55 | 5.73 | 6.66 | 1.42 | 2.61 | 3.32 | 3.98 | 0.81 |
| FeO | 0.51 | 0.84 | 0.56 | 0.06 | 0.40 | 0.20 | 0.97 | 0.03 |
| MnO | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.02 | 0.00 |
| MgO | 0.55 | 0.75 | 0.84 | 0.32 | 0.35 | 0.71 | 1.25 | 0.00 |
| CaO | 0.57 | 0.50 | 0.44 | 0.01 | 0.34 | 0.71 | 0.55 | 0.20 |
| Na2O | 0.09 | 0.08 | 0.08 | 0.07 | 0.08 | 0.11 | 0.10 | 0.05 |
| K2O | 6.08 | 10.11 | 10.12 | 8.28 | 10.16 | 9.16 | 10.34 | 4.29 |
| Li2O | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | 1.28 |
| H2O | 5.85 | 4.79 | 4.62 | 4.95 | 5.20 | 5.08 | 6.05 | 9.55 |
| BaO | 0.04 | 0.00 | 0.06 | 0.00 | 0.33 | 0.30 | 0.27 | 0.00 |
| UO3 | 0.00 | 0.05 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.13 |
| As2O5 | 0.02 | 0.04 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.06 | 0.00 |
| Total | 84.15 | 99.75 | 102.14 | 98.13 | 97.63 | 99.66 | 105.41 | 98.16 |
| Norm 22 O: | | | | | | | | |
| Si | 7.21 | 6.65 | 6.75 | 7.34 | 6.42 | 7.06 | 6.79 | 7.47 |
| Ti | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 |
| Al(IV) | 0.79 | 1.35 | 1.26 | 0.66 | 1.58 | 0.94 | 1.20 | 0.53 |
| Al(VI) | 3.35 | 3.06 | 3.00 | 3.57 | 3.54 | 3.28 | 3.17 | 8.07 |
| Fe``` | 0.30 | 0.58 | 0.66 | 0.14 | 0.27 | 0.33 | 0.38 | 0.11 |
| Fe`` | 0.07 | 0.00 | 0.06 | 0.01 | 0.05 | 0.02 | 0.10 | 0.00 |
| Mn | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Mg | 0.13 | 0.15 | 0.17 | 0.06 | 0.07 | 0.14 | 0.24 | 0.00 |
| Ca | 0.10 | 0.07 | 0.06 | 0.00 | 0.05 | 0.10 | 0.08 | 0.04 |
| Na | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.03 | 0.02 |
| K | 1.23 | 1.75 | 1.70 | 1.39 | 1.79 | 1.55 | 1.69 | 0.99 |
| Li | - | - | - | - | - | - | - | 0.93 |
| Mg/Fe``+Mg | 0.66 | 0.61 | 0.73 | 0.90 | 0.61 | 0.87 | 0.70 | 0.00 |
| Fe``/Fe``+Fe``` | 0.18 | 0.14 | 0.09 | 0.05 | 0.15 | 0.06 | 0.21 | 0.03 |

**Tabelle 4: Al2O3-Gehalte in Gangquarzen**

Alle Angaben sind Mittelwerte und Standardabweichungen von 5-10 Punktanalysen, Gew.% Al2O3

| *Typ und Generation* | *Stengeliger Quarz IID* | *Grobkrist. Qz. IIF* | *Chalcedon IIH* | *Grobkrist. Qz. II I* | *Grobkrist. Qz. II K* |
|---|---|---|---|---|---|
| Probe | | | | | |
| M32/1 | 0.67 ± 0.10 | | | | |
| M6 | | 0.00 | 0.14 ± 0.01 | 0.00 | |
| M25/6 | 0.60 ± 0.05 | 0.01 ± 0.02 | | 0.00 | 0.17 ± 0.03 |
| M6′ | 0.44 ± 0.13 | 0.02 ± 0.02 | 0.07 ± 0.02 | 0.00 | 0.41 ± 0.08 |
| M6′′ | 0.58 ± 0.01 | | | | |
| M31/4 | | | | 0.00 | |
| M30/1 | 0.59 ± 0.19 | 0.28 ± 0.05 | | 0.00 | |
| M11 | 0.54 ± 0.14 | | | | |
| M16/4 | | 0.07 ± 0.03 | | | |
| MA5 | 0.76 ± 0.24 | | | 0.00 | |
| M17 | 0.73 ± 0.10 | 0.00 | 0.69 ± 0.09 | 0.00 | |
| M30 | | 0.20 ± 0.06 | | 0.00 | |
| MA3 | | 0.40 ± 0.13 | | 0.00 | |
| M12/6 | | 0.56 ± 0.09 | 0.29 ± 0.05 | 0.00 | |
| Mittelwert | 0.61 ± 0.10 | 0.22 ± 0.24 | 0.30 ± 0.28 | 0.00 | |

**Tabelle 5: Mikrosondenanalysen von Karbonaten (Mol.%)**

| *Probe* | | *n* | *CaCO3* | *MgCO3* | *FeCO3* | *MnCO3* |
|---|---|---|---|---|---|---|
| M34/2 | Dolomit, I | 5 | 52.8 | 32.9 | 5.1 | 9.2 |
| M34/2 | Calcit, II | 6 | 92.9 | 0.9 | 2.0 | 4.2 |
| M39 C1 | Calcit II | 4 | 100.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| M39 C2 | Calcit II | 3 | 99.6 | 0.0 | 0.0 | 0.4 |
| M39 C3 | Calcit II (?) | 4 | 99.3 | 0.0 | 0.0 | 0.7 |
| M23B weiss | Calcit III | 5 | 95.5 | 0.0 | 1.1 | 3.4 |
| M23B braun | Calcit III ox. | 3 | 98.3 | 0.0 | 0.5 | 1.2 |
| M52 rosa | Calcit III | 6 | 97.1 | 0.1 | 0.2 | 2.6 |
| M52 gelb | Calcit III ox. | 6 | 98.7 | 0.0 | 0.0 | 1.3 |

**Tabelle 6: Mikrosondenanalysen von Uranoxidmineralien**

| *Sample Nr.* | *MV1* | *M34* | *B1499* | *M8/1* | *M8/2* | *M8/7* | *M11/1* | *M11/2* | *M11/4* | *M11/3* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| n | 11 | 11 | 5 | 8 | 4 | 3 | 7 | 7 | 5 | 5 |
| Weight % | | | | | | | | | | |
| UO2 | 88.40 | 89.94 | 91.87 | 91.67 | 91.66 | 76.54 | 92.88 | 93.28 | 90.00 | 95.23 |
| TiO2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| PbO | 4.09 | 4.12 | 4.17 | 2.51 | 3.46 | 4.27 | 3.45 | 3.97 | 4.04 | 1.07 |
| CaO | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 2.64 | 1.47 | 1.10 | 1.39 | 0.26 | 1.87 | 0.39 |
| SiO2 | 0.16 | 0.11 | 0.14 | 0.14 | 0.15 | 0.15 | 0.13 | 0.17 | 0.13 | 0.29 |
| ThO2 | 5.14 | 3.46 | 2.71 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| As2O3 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.86 | 0.74 | 0.41 | 0.60 | 0.89 | 0.09 | 0.00 |
| Y2O3 | 0.23 | 0.20 | 0.35 | 0.10 | 0.04 | 0.03 | 0.19 | 0.19 | 0.22 | 0.04 |
| La2O3 | n.b. | 0.00 | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. |
| Ce2O3 | 0.04 | 0.05 | 0.18 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Nd2O3 | n.b. | 0.11 | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. |
| Sm2O3 | n.b. | 0.13 | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. |
| EuO | n.b. | 0.00 | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. |
| Gd2O3 | 0.06 | 0.41 | 0.09 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.06 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Dy2O3 | n.b. | 0.18 | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. |
| Er2O3 | n.b. | 0.07 | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. |
| Fe2O3 | n.b. | n.b. | n.b. | 0.28 | n.b. | 0.34 | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. |
| WO3 | n.b. | n.b. | n.b. | 0.85 | n.b. | 1.75 | 0.79 | 0.19 | n.b. | n.b. |
| TOTAL | 98.12 | 98.78 | 99.51 | 98.96 | 97.52 | 84.59 | 99.49 | 98.95 | 96.35 | 97.02 |

MV1: Magmatischer Uraninit (Typ A), Steinbruch Menzenschwand Vorderdorf

M34 : Magmat. Uraninit (A), Grube Krunkelbach, 240 m Sohle

B1499 : Magmat. Uraninit (A), Bohrung Böttstein,1499 m

M8/1 : Strahlige Pechblende, (C) frisch, Grube Krunkelbach, Hochbruch 180 -> 155 m (Gang 2)

M8/2 : Traubige Pechblende (B), frisch, M8/1 überwachsend

M8/7: Strahlige Pechblende (C), schwach umgewandelt. Grube Krunkelbach, Hochbruch 180->155 m (Gang 2)

M11/1 : Traubige Pechblende (B), frisch, Hochbruch 30->0 m, (G 1)

M11/2 : Xenoblastische Pechblende (E), überwächst M11/1

M11/4 Traubige Pechblende (B), kataklastisch, frisch

M11/3 : Pechblendisiertes Sekundärmineral (G)

| *Sample Nr.* | *M11/5* | *M29/5* | *M30/1B* | *M30/1C* | *M31/3.1* | *M31/3.3* | *M31/3B* | *M31/3C* | *M31/3D* | *M31/3E* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| n | 6 | 9 | 6 | 7 | 9 | 6 | 2 | 6 | 5 | 4 |
| Weight % | | | | | | | | | | |
| UO2 | 93.88 | 96.21 | 91.50 | 99.71 | 93.13 | 87.31 | 93.92 | 90.98 | 91.51 | 87.11 |
| TiO2 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| PbO | 1.53 | 0.54 | 2.75 | 0.89 | 3.72 | 5.51 | 2.03 | 4.09 | 4.50 | 7.22 |
| CaO | 0.34 | 0.93 | 1.01 | 0.00 | 1.41 | 0.46 | 0.64 | 0.24 | 1.07 | 0.61 |
| SiO2 | 0.27 | 0.43 | 0.14 | 0.20 | 0.13 | 0.27 | 0.64 | 0.59 | 0.24 | 0.22 |
| ThO2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| As2O3 | 0.00 | 0.00 | 0.80 | 0.29 | 0.56 | 0.72 | 0.06 | 0.02 | 0.35 | 0.30 |
| Y2O3 | 0.04 | 0.21 | 0.33 | 0.00 | 0.12 | 0.03 | 0.05 | 0.08 | 0.20 | 0.11 |
| La2O3 | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | 0.02 | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. |
| Ce2O3 | 0.03 | 0.00 | 0.21 | 0.00 | 0.13 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Nd2O3 | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | 0.03 | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. |
| Sm2O3 | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | 0.03 | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. |
| EuO | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | 0.00 | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. |
| Gd2O3 | 0.00 | 0.00 | 0.10 | 0.00 | 0.04 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Dy2O3 | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | 0.04 | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. |
| Er2O3 | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | 0.00 | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. |
| Fe2O3 | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | 0.25 | 0.37 |
| WO3 | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | 1.23 | 1.10 |
| TOTAL | 96.09 | 98.32 | 96.86 | 101.09 | 99.36 | 94.30 | 97.34 | 96.00 | 99.40 | 97.04 |

M11/5 : Pechblendisiertes Sekundärmineral (G), Hochbruch 30->0 m, Gang 1

M29/5 : Neugebildete Pechblende (G), Pyrit verdrängend. Trum SW Gang 2, 155 m

M30/1B : Traubige Pechblende (B), frisch, Hochbruch 180->155 m, Gang 2

M30/1C : Pechblendisiertes Sekundärmineral (G)

M31/3.1: Traubige Pechblende (B), frisch. Hochbruch 30->0 m, Gang 1

M31/3.3 : Traubige Pechblende (B), umgwandelt. Hochbruch 30->0 m, Gang 1

M31/3B : Prismatisches U-Oxid (D), radialstrahlig

M31/3C : Prismatisches U-Oxid (D), radialstrahlig

M31/3D : Traubige Pechblende (B), frisch

M31/3E : Traubige Pechblende (B), umgewandelt

| *Sample Nr.* | *M42/0* | *M42/1* | *M42/2* | *M42/2* | *M42/3* | *MA2* |
|---|---|---|---|---|---|---|
| n | 3 | 7 | 3 | 4 | 6 | 9 |
| Weight % | | | | | | |
| UO2 | 91.31 | 90.10 | 86.40 | 85.87 | 85.86 | 84.81 |
| TiO2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| PbO | 2.45 | 3.54 | 3.60 | 4.12 | 4.01 | 0.56 |
| CaO | 2.95 | 2.02 | 1.45 | 1.29 | 1.02 | 3.29 |
| SiO2 | 0.13 | 0.13 | 0.21 | 0.30 | 0.29 | 0.25 |
| ThO2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| As2O3 | 1.01 | 0.79 | 1.34 | 1.87 | 1.53 | 3.65 |
| Y2O3 | 0.14 | 0.15 | 0.07 | 0.08 | 0.07 | 0.03 |
| La2O3 | 0.00 | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. |
| Ce2O3 | 0.15 | 0.15 | 0.22 | 0.00 | 0.11 | 0.07 |
| Nd2O3 | 0.00 | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. |
| Sm2O3 | 0.00 | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. |
| EuO | 0.02 | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. |
| Gd2O3 | 0.16 | 0.15 | 0.24 | 0.00 | 0.12 | 0.00 |
| Dy2O3 | 0.02 | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. |
| Er2O3 | 0.00 | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. |
| Fe2O3 | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | 1.09 |
| WO3 | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | 0.90 |
| TOTAL | 98.34 | 97.03 | 93.53 | 93.53 | 93.01 | 94.65 |

M42/0 : Strahlige Pechblende (C), frisch. 155m, Reicherzzone, G 2
M42/1 : Strahlige Pechblende (C), schwach umgewandelt
M42/2 : Strahlige Pechblende (C), umgewandelt
M42/3 : Strahlige Pechblende (C), umgewandelt
MA2 : Traubige Pechblende (B), teilweise hämatitisiert und umgewandelt. Tagebaueinschnitt, Nebentrum von Gang 1

**Tabelle 7: Chemische Pb/U-Alter**

| | *n* | *Pb/U (at)* | *Th/U (at)* | *"Alter" Ma* |
|---|---|---|---|---|
| MV1<br>Magmatischer Uraninit<br>(Bärhaldegranit) | 7 | 0.0556<br>± 0.0020 | 0.0613 | 328 ± 12 |
| M34<br>Magmatischer Uraninit<br>(Bärhaldegranit) | 7 | 0.0550<br>± 0.0020 | 0.0405 | 330 ± 12 |
| Boe 1499<br>Magmatischer Uraninit<br>(Böttsteingranit) | 5 | 0.05495<br>± 0.0018 | 0.0302 | 327 ± 10 |
| M8/2,4<br>Pechblende Typ B | 4 | 0.0457<br>± 0.0040 | | 278 ± 25 |
| M11/1<br>Pechblende Typ B | 7 | 0.0540<br>± 0.0051 | | 272 ± 44 |
| M11/4<br>Pechblende Typ B | 4 | 0.0564<br>± 0.0050 | | 338 ± 29 |
| M39/1B<br>Pechblende Typ B | 4 | 0.0437<br>± 0.0036 | | 265 ± 22 |
| M31/D<br>Pechblende Typ B | 6 | 0.0588<br>± 0.0064 | | 353 ± 38 |
| M31/3.1<br>Pechblende Typ B | 3 | 0.0430<br>± 0.0050 | | 261 ± 31 |
| M31/3.2<br>Pechblende Typ B | 9 | 0.0483<br>± 0.0075 | | 291 ± 47 |
| M31/3 C<br>Pechblende Typ D | 5 | 0.0491<br>± 0.0100 | | 296 ± 62 |
| M11/2<br>Pechblende Typ E | 7 | 0.0520<br>± 0.0051 | | 313 ± 32 |
| Gewichtetes Mittel | | | | 292 ± 31 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| M8/1<br>Pechblende Typ C | 3 | 0.0370<br>± 0.0020 | 225 ± 12 |
| M8/3<br>Pechblende Typ C | 5 | 0.0310<br>± 0.0040 | 199 ± 25 |
| M31/3 B<br>Pechblende Typ C | 2 | 0.0261<br>± 0.0010 | 160 ± 5 |
| M42/1<br>Pechblende Typ C | 6 | 0.0431<br>± 0.0020 | 261 ± 12 |
| M42/1<br>Pechblende Typ C | 3 | 0.0320<br>± 0.0050 | 195 ± 32 |
| Gewichtetes Mittel | | | 182 ± 37 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| M29/5.1<br>Sekundäre Pechblende | 7 | 0.0065<br>± 0.0031 | 41 ± 25 |
| MA2/1<br>Pechblende B, umgew. | 6 | 0.0083<br>± 0.0018 | 51 ± 11 |
| MA2/2<br>Pechblende B, umgew. | 3 | 0.0075<br>± 0.0016 | 47 ± 12 |
| M30/1 C<br>Repechblendisiertes Sekundärmineral | 7 | 0.0110<br>± 0.0020 | 68 ± 12 |
| Gewichtetes Mittel | | | 54 ± 9 |

## Tabelle 8: Mikrosondenanalysen von Eisenopxidphasen

| Sample Nr. | *MA6G* | *M30/1* | *M14/4G* | *M14/4W* | *M31/3W* | *M8W* | *M11G* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| n | 3 | 12 | 4 | 8 | 8 | 3 | 8 |
| Weight % | | | | | | | |
| Fe2O3 | 83.12 | 80.04 | 72.88 | 0.12 | 55.40 | 0.41 | 13.64 |
| Al2O3 | 0.14 | 2.63 | 1.82 | 0.03 | 1.92 | 0.38 | 11.73 |
| SiO2 | 0.68 | 0.98 | 0.87 | 0.43 | 5.83 | 0.18 | 20.20 |
| MnO | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| As2O5 | 1.01 | 3.65 | 2.64 | 0.00 | 1.86 | 1.94 | 4.44 |
| UO3 | 0.67 | 1.84 | 3.29 | 56.93 | 16.87 | 68.71 | 36.69 |
| WO3 | 0.79 | 0.00 | 2.09 | 28.19 | 5.94 | 14.56 | 0.50 |
| CaO | 0.04 | 0.00 | 0.07 | 0.30 | 0.00 | 0.40 | 0.84 |
| PbO | 0.73 | 0.55 | 1.78 | 2.33 | 2.19 | 4.00 | 1.03 |
| BaO | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 7.78 | 0.38 | 0.00 | 3.16 |
| TOTAL | 87.18 | 89.71 | 85.44 | 96.11 | 90.39 | 90.58 | 92.23 |

MA6G: Goethit, Gang 1, Tagebaueinschnitt
M30/1 : Goethit, Gang 2, Hochbruch 180->155 m
M14/4G : Goethit, Gang 1, 60 m Sohle
M14/4W : Ba-U-W-Phase, oranggelb, Gang 1, 60 m
M31/3W : Stark umgewandelte Pechblende, Gang 1, Hochbruch 30->0 m
M8/W : U-W-Phase, verdrängt strahlige Pechblende. Gang 2, 180->155 m
M11G: "Gummit", pseudomorph nach Pechblende. Gang 12, 60

| Sample Nr. | *M52H* | *M53* | *M42* | *M16* | *M6* | *M25* | *M52Mn* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| n | 5 | 6 | 6 | 5 | 6 | 5 | 2 |
| Weight % | | | | | | | |
| Fe2O3 | 98.57 | 98.99 | 97.81 | 97.73 | 98.75 | 97.37 | 0.81 |
| Al2O3 | 0.14 | 0.09 | 0.01 | 0.22 | 0.01 | 0.21 | 0.00 |
| SiO2 | 0.33 | 0.23 | 0.04 | 0.24 | 0.08 | 0.42 | 0.25 |
| MnO2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 78.09 |
| As2O5 | 0.07 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.07 | 0.05 |
| UO3 | 0.00 | 0.00 | 0.04 | 0.02 | 0.00 | 0.01 | 0.19 |
| WO3 | 0.31 | 0.41 | 0.27 | 0.41 | 0.40 | 0.03 | 0.00 |
| CaO | 0.12 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 1.29 |
| PbO | 0.12 | 0.00 | 0.00 | 0.10 | 0.02 | 0.11 | 0.22 |
| BaO | 0.15 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 14.69 |
| TOTAL | 99.81 | 99.72 | 98.17 | 98.74 | 99.26 | 98.22 | 95.59 |

M52H : Hämatit, Gang 2, 240 m Sohle
M53 : Hämatit, Gang 2, 240 m Sohle
M42 : Hämatit, Gang 2, 155 m Sohle (Reicherzzone)
M16 : Hämatit, Gang 2, 60 m Sohle
M6 : Hämatit, Gang 2, 240 m Sohle
M25 : Hämatit, Gang 2, 240 m Sohle
M52Mn: Psilomelan. verdrängt Mn-Calcit, 240 m Sohle, NW-Strecke

**Tabelle 9: Mikrosondenanalysen von Uran-Sekundärmineralien**

| *Sample Nr.* | *M12/1* | *M14/4* | *MA6* | *M31/3.4* |
|---|---|---|---|---|
| n | 15 | 4 | 9 | 4 |
| Weight % | | | | |
| UO3 | 70.88 | 68.38 | 71.59 | 88.68 |
| TIO2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| PbO | 0.80 | 1.23 | 0.32 | 0.38 |
| CaO | 5.44 | 5.12 | 5.31 | 0.00 |
| SiO2 | 11.76 | 11.60 | 10.75 | 0.21 |
| ThO2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| As2O3 | 0.85 | 0.81 | 0.28 | 0.21 |
| Y2O3 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| TOTAL | 89.73 | 87.14 | 88.25 | 89.48 |

M12/1 : Uranotil, Gang 12, 60 mS, Grube Krunkelbach
M14/4 : Uranotil, Gang 1, 60 mS
MA6 : Uranotil, Gang 1, Tagebaueinschnitt
M31/3.4: Olivgrünes Sekundärmineral zwischen Pechblende und Ba-U-Arsenat, Gang 1, Hochbruch 30->0 m, Grube Krunkelbach

**Tabelle 10: Mittlere Zusammensetzung der Tonmineralfraktionen verschiedener Entstehung**

| | 1) n=69 | | 2) n=26 | | 3) n=8 | | 4) n=18 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | x | s | x | s | x | s | x | s |
| Illit | 92 | 10 | 64 | 38 | 2 | 4 | 86 | 7 |
| Smektit | 2 | 15 | 13 | 25 | 40 | 36 | 5 | 4 |
| Illit/Smektit | 1 | 4 | 0 | | 0 | | 0 | |
| Cookeit | 3 | 9 | 1 | 4 | 0 | | 0 | |
| Kaolinit/Halloysit | 2 | 6 | 22 | 28 | 58 | 34 | 9 | 5 |

1) Hydrothermale Tonmineralfraktionen, durch Oxidation nicht beeinflusst

2) Hydrothermale Tonmineralfraktionen, durch Oxidation beeinflusst

3) Neubildungen der Oxidationsphase

4) Suspensionfracht im Grundwasser

**Tabelle 11: Tonmineralanalysen II: Mikrosondenanalysen von Oxidationsprodukten und von Suspensionen im Grundwasser**

| | *M16 K* | *M16 B* | *M3c* | *M7* | *M49/3* | *MENB`1* | *MENB´6* | *MENB`11* | *MENC25* | *MENC29* | *MEND1* | *MENE1* | *MENE26* | *MENE27* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| SiO2 | 30.43 | 37.09 | 49.79 | 39.79 | 29.82 | 42.08 | 45.42 | 43.37 | 46.65 | 47.53 | 44.09 | 36.90 | 25.55 | 32.81 |
| TiO2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.24 | 0.49 | 0.36 | 0.50 | 0.35 | 0.00 | 0.53 | 0.28 | 0.08 | 0.11 |
| Al2O3 | 25.30 | 27.88 | 14.71 | 22.97 | 19.84 | 26.87 | 27.60 | 27.49 | 28.18 | 28.92 | 27.54 | 23.73 | 19.14 | 24.00 |
| FeO* | 0.15 | 0.00 | 2.96 | 2.55 | 4.83 | 7.82 | 8.05 | 9.05 | 8.21 | 4.16 | 8.95 | 4.18 | 1.99 | 3.67 |
| MnO | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.17 | 0.18 | 0.09 | 0.31 | 0.21 | 0.00 | 0.15 | 0.00 | 0.02 | 0.02 |
| MgO | 0.35 | 0.00 | 0.13 | 0.41 | 2.07 | 1.71 | 1.53 | 1.99 | 1.42 | 0.98 | 1.89 | 1.53 | 0.53 | 0.98 |
| CaO | 0.51 | 0.49 | 0.29 | 0.68 | 2.06 | 0.56 | 0.61 | 0.75 | 0.52 | 0.64 | 0.56 | 0.45 | 0.24 | 0.19 |
| Na2O | 0.03 | 0.03 | 0.11 | 0.18 | 0.84 | 0.18 | 0.13 | 0.13 | 0.08 | 0.10 | 0.18 | 0.10 | 0.09 | 0.09 |
| K2O | 0.00 | 0.00 | 3.98 | 3.01 | 3.61 | 5.63 | 5.92 | 5.99 | 5.68 | 9.17 | 5.79 | 4.34 | 2.31 | 3.41 |
| BaO | 0.08 | 0.08 | 0.51 | 0.22 | 0.20 | 0.28 | 0.25 | 0.47 | 0.41 | 0.00 | 0.20 | 0.36 | 0.70 | 0.42 |
| UO3 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.29 | 0.00 | 0.00 | 0.10 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 4.35 | 1.25 |
| As2O5 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.16 | 0.19 | 0.13 | 0.12 | 0.00 | 0.08 | 0.22 | 0.18 | 0.13 | 0.15 |
| Total | 56.85 | 65.57 | 72.48 | 69.81 | 63.84 | 86.28 | 90.09 | 90.17 | 91.81 | 91.58 | 90.10 | 72.05 | 55.13 | 67.10 |

FeO* = FeO tot

M16 K : Kaolinit, Oxidationsprodukt
M16 B : Beidellit, Oxidationsprodukt
M3c: Illit-Kaolinit, Gemenge von hydrothermalen und Oxidationsmineralien, Feinfraktion aus georceixitreicher Probe
M7: Illit-Kaolinit, wie M3c
M49/3: Illit>>Kaolinit, Oberflächenüberzug in wasserführender Spalte (Probestelle MEN25)
MENB`1: Suspensionsfracht >0.22µ, 4.8 mg/l
MENB´6: Suspensionsfracht >0.22µ
MENB´11: Suspensionsfracht > 0.22µ
MENC25: Suspensionsfracht >0.22µ, 3.4 mg/l
MENC29: Suspensionsfracht >0.22µ, 6600 mg/l, vorwiegend ausgewaschene hydrothermale Tonmineralien
MEND1: Suspensionsfracht >0.22µ, 0.7 mg/l
MENE1: Suspensionsfracht >0.22µ, 1.0 mg/l
MENE26: Suspensionsfracht >0.22µ in Erzwasser, 2.0 mg/l
MENE27: Suspensionsfracht >0.22µ in Erzwasser, 1.1 mg/l

**Tabelle 12: Haupt- und Spurenelemente in den Rahmengesteinen des Bärhaldegranits**

| Gestein | *BA1* Gneis | *FEL1* Gneis | *FEL2* Gneis | *FEL3* KF-Metablast. | *BER1* Metased. | *BER2* Metased. | *BER3* Metased. | *FI1* Metased. | *FI2* Metased. | *WI1* Metased. | *FI3* Metased. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| SiO2 | 63.13 | 67.67 | 66.01 | 58.49 | 70.46 | 64.82 | 66.33 | 62.10 | 59.38 | 67.64 | 60.64 |
| TiO2 | 0.84 | 0.69 | 0.67 | 0.74 | 0.64 | 0.79 | 0.74 | 1.07 | 1.29 | 0.71 | 0.87 |
| Al2O3 | 16.95 | 13.41 | 15.43 | 15.53 | 13.26 | 15.09 | 14.83 | 15.32 | 15.73 | 12.60 | 16.65 |
| Fe2O3 | 1.25 | 1.26 | 1.60 | 1.31 | 1.18 | 1.71 | 1.10 | 1.99 | 1.38 | 0.96 | 1.26 |
| FeO | 4.68 | 3.13 | 3.34 | 4.17 | 3.37 | 3.86 | 4.30 | 4.88 | 6.51 | 3.11 | 5.84 |
| MnO | 0.08 | 0.06 | 0.09 | 0.12 | 0.06 | 0.10 | 0.11 | 0.12 | 0.08 | 0.22 | 0.09 |
| MgO | 2.57 | 1.89 | 1.63 | 4.06 | 2.09 | 2.73 | 2.68 | 3.57 | 4.56 | 2.40 | 3.44 |
| CaO | 1.42 | 0.84 | 4.00 | 4.85 | 1.08 | 1.81 | 1.62 | 2.02 | 1.95 | 2.58 | 2.00 |
| Na2O | 2.51 | 3.01 | 3.62 | 2.98 | 3.26 | 3.14 | 3.14 | 3.36 | 2.85 | 3.11 | 3.21 |
| K2O | 3.47 | 2.64 | 2.19 | 4.14 | 1.75 | 2.57 | 2.28 | 1.89 | 2.32 | 1.93 | 2.76 |
| P2O5 | 0.13 | 0.15 | 0.25 | 0.50 | 0.10 | 0.20 | 0.11 | 0.14 | 0.18 | 0.34 | 0.16 |
| H2O+ | 2.45 | 1.89 | 0.70 | 1.39 | 2.17 | 2.81 | 1.52 | 3.11 | 3.38 | 2.10 | 2.67 |
| CO2 | 0.13 | 0.09 | 0.06 | 0.27 | 0.18 | 0.22 | 0.15 | 0.18 | 0.72 | 1.65 | 0.34 |
| *Total* | 99.61 | 96.73 | 99.59 | 98.55 | 99.60 | 99.85 | 98.91 | 99.75 | 100.33 | 99.35 | 99.93 |
| Nb | <3 | 7 | 11 | 13 | 4 | 10 | 7 | <3 | <3 | <3 | <3 |
| Zr | 214 | 209 | 265 | 188 | 145 | 194 | 188 | 154 | 172 | 178 | 171 |
| Y | 28 | 21 | 31 | 23 | 22 | 32 | 21 | 13 | 19 | 9 | 17 |
| Sr | 155 | 147 | 249 | 539 | 201 | 267 | 346 | 213 | 237 | 277 | 299 |
| U | 3.4 | 6.6 | 1.5 | 9.7 | 2.5 | 2.5 | 1.9 | 1.9 | 3.2 | 5.7 | 3.2 |
| Rb | 124 | 101 | 84 | 208 | 77 | 112 | 100 | 94 | 109 | 121 | 172 |
| Th | 11 | 8 | 8 | 29 | 6 | 7 | 6 | 8 | 6 | 13 | 8 |
| Pb | 16 | <6 | <6 | 30 | 43 | 42 | <6 | 56 | 32 | 14 | 10 |
| Ga | 24 | 18 | 21 | 19 | 17 | 19 | 20 | 18 | 23 | 18 | 24 |
| Zn | 101 | 71 | 85 | 83 | 89 | 128 | 99 | 172 | 164 | 193 | 96 |
| Cu | 27 | 17 | 9 | 24 | 17 | 30 | 29 | 45 | 34 | 49 | 37 |
| Ni | 41 | 28 | 9 | 41 | 45 | 70 | 67 | 75 | 78 | 64 | 79 |
| Co | 18 | 19 | 27 | 30 | 22 | 26 | 26 | 23 | 32 | 16 | 29 |
| Cr | 71 | 53 | 20 | 154 | 107 | 132 | 135 | 172 | 174 | 135 | 139 |
| V | 133 | 113 | 110 | 185 | 103 | 137 | 170 | 184 | 235 | 87 | 185 |
| Ce | 63 | <10 | 95 | 169 | <10 | 76 | 34 | 61 | 62 | 30 | 94 |
| Nd | 57 | <10 | 42 | 75 | <10 | 22 | 22 | 36 | 56 | 36 | 37 |
| As | 8 | 9 | 5 | 74 | 34 | 144 | 61 | 210 | 80 | 42 | 104 |
| Ba | 592 | 585 | 602 | 2109 | 491 | 760 | 657 | 342 | 395 | 527 | 501 |
| La | 59 | 17 | 30 | 60 | 18 | 39 | 29 | 48 | 66 | 19 | 52 |
| Sc | 21 | 17 | 16 | 26 | 17 | 23 | 25 | 31 | 36 | 14 | 30 |

**Tabelle 13: Haupt- und Spurenelemente im frischen und umgewandelten Bärhaldegranit**

Umwandlungsgrad: F = frisch; L = leicht umgewandelt; M = mittelstark umgewandelt; S = stark umgewandelt

| *Probe* | *MV1* | *M12/1* | *M12/8* | *M12/9* | *M14/1* | *M14/2* | *M14/3* | *M14/5* | *M14/6* | *M14/7* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Umwandlung | F | S | S | M | L | M | S | S | M | L |
| SiO2 | 74.40 | 77.52 | 75.32 | 73.45 | 75.29 | 74.19 | 77.38 | 74.73 | 73.98 | 74.94 |
| TiO2 | 0.07 | 0.13 | 0.13 | 0.10 | 0.06 | 0.05 | 0.06 | 0.06 | 0.05 | 0.06 |
| Al2O3 | 13.46 | 12.70 | 11.57 | 13.34 | 13.26 | 13.54 | 12.25 | 13.48 | 12.69 | 13.17 |
| Fe2O3 | 0.23 | 2.85 | 6.41 | 1.82 | 0.89 | 0.95 | 3.80 | 2.58 | 2.47 | 0.73 |
| FeO | 0.91 | 0.10 | 0.11 | 0.27 | 0.24 | 0.31 | 0.19 | 0.30 | 0.26 | 0.28 |
| MnO | 0.05 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.04 |
| MgO | 0.17 | 0.07 | 0.13 | 0.22 | 0.16 | 0.22 | 0.16 | 0.32 | 0.22 | 0.13 |
| CaO | 0.38 | 0.21 | 0.03 | 0.24 | 0.37 | 0.31 | 0.03 | 0.20 | 0.21 | 0.29 |
| Na2O | 3.72 | 0.00 | 0.00 | 0.10 | 2.22 | 1.36 | 0.00 | 0.00 | 0.04 | 2.40 |
| K2O | 4.88 | 1.17 | 1.81 | 7.28 | 5.73 | 6.05 | 2.01 | 4.45 | 6.43 | 5.56 |
| P2O5 | 0.20 | 0.19 | 0.17 | 0.24 | 0.28 | 0.27 | 0.10 | 0.20 | 0.23 | 0.26 |
| H2O+ | 0.71 | 3.33 | 2.70 | 1.21 | 1.03 | 1.28 | 2.69 | 2.34 | 1.48 | 0.82 |
| CO2 | 0.06 | 0.07 | 0.08 | 0.04 | 0.07 | 0.03 | 0.07 | 0.02 | 0.07 | 0.03 |
| Total | 99.18 | 98.35 | 98.48 | 98.33 | 99.62 | 98.58 | 98.76 | 98.70 | 98.15 | 98.71 |
| Nb | 17 | 40 | 38 | 25 | 23 | 7 | 10 | 8 | 5 | 7 |
| Zr | 51 | 95 | 90 | 70 | 41 | 32 | 27 | 32 | 28 | 31 |
| Y | 17 | 33 | 149 | 37 | 25 | 22 | 148 | 132 | 39 | 8 |
| Sr | 12 | 86 | 117 | 68 | 26 | 51 | 38 | 28 | 67 | 12 |
| U | 11.5 | 713 | 530 | 17.7 | 15.1 | 36.5 | 204 | 113 | 107 | 8.7 |
| Rb | 453 | 136 | 188 | 632 | 522 | 588 | 232 | 490 | 615 | 532 |
| Th | 6 | 13 | 8 | 11 | 8 | 8 | 8 | 6 | 7 | 7 |
| Pb | 21 | 46 | 175 | 25 | 17 | 7 | 14 | 4 | <6 | 7 |
| Ga | 25 | 24 | 21 | 25 | 24 | 23 | 22 | 25 | 22 | 24 |
| Zn | 35 | 51 | 40 | 73 | 55 | 39 | 18 | 38 | 41 | 21 |
| Cu | <4 | 69 | 129 | 36 | 15 | 7 | 9 | 20 | 9 | <4 |
| Ni | 4 | 7 | 26 | 21 | 19 | 9 | 14 | 12 | 9 | 10 |
| Co | 20 | <8 | 16 | <8 | <8 | <8 | 4 | <8 | <8 | <8 |
| Cr | <10 | <10 | 2 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 |
| V | <10 | <10 | 42 | 14 | <10 | <10 | 24 | 12 | 13 | <10 |
| Ce | <10 | <10 | 84 | <10 | <10 | <10 | 26 | <10 | <10 | <10 |
| Nd | <10 | <10 | 50 | <10 | <10 | <10 | 14 | <10 | 18 | <10 |
| As | 10 | 162 | 240 | 28 | 17 | 20 | 73 | 59 | 28 | 8 |
| Ba | 50 | 1713 | 1250 | 1777 | 326 | 1555 | 779 | 732 | 2525 | 460 |
| La | <15 | <15 | 68 | <15 | <15 | <15 | <15 | <15 | <15 | <15 |
| Sc | 6 | 3 | 4 | 8 | 4 | 6 | 3 | 6 | 6 | 6 |
| B | nb | nb | nb | nb | 23 | 28 | 121 | nb | nb | nb |
| Li | 127 | nb | nb | nb | 68 | 72 | 1357 | nb | nb | nb |

| *Probe* | *M15/1* | *M15/2* | *M16/1* | *M16/8* | *M18* | *M19/1* | *M19/2* | *M20* | *M24* | *M25/3* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Umwandlung | M | M | M | M | L | F | F | S | L | S |
| SiO2 | 76.79 | 78.17 | 74.10 | 76.80 | 72.67 | 74.01 | 73.89 | 71.63 | 73.88 | 83.81 |
| TiO2 | 0.06 | 0.04 | 0.07 | 0.05 | 0.06 | 0.04 | 0.05 | 0.06 | 0.10 | 0.07 |
| Al2O3 | 11.90 | 11.50 | 12.84 | 12.26 | 14.27 | 13.73 | 13.96 | 13.92 | 13.63 | 9.73 |
| Fe2O3 | 1.91 | 1.27 | 2.12 | 0.91 | 1.15 | 0.46 | 0.55 | 1.16 | 1.16 | 0.44 |
| FeO | 0.50 | 0.23 | 0.27 | 0.30 | 0.05 | 0.51 | 0.48 | 0.48 | 0.24 | 0.12 |
| MnO | 0.03 | 0.02 | 0.05 | 0.02 | 0.03 | 0.04 | 0.04 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| MgO | 0.24 | 0.24 | 0.22 | 0.22 | 0.09 | 0.03 | 0.09 | 0.20 | 0.17 | 0.16 |
| CaO | 0.03 | 0.04 | 0.07 | 0.23 | 0.35 | 0.36 | 0.33 | 0.07 | 0.23 | 0.01 |
| Na2O | 0.00 | 0.00 | 0.07 | 0.05 | 3.31 | 3.59 | 3.26 | 0.16 | 2.20 | 0.00 |
| K2O | 5.15 | 5.57 | 6.71 | 6.57 | 5.79 | 4.72 | 5.05 | 6.38 | 5.83 | 2.62 |
| P2O5 | 0.26 | 0.21 | 0.20 | 0.23 | 0.28 | 0.30 | 0.30 | 0.41 | 0.21 | 0.10 |
| H2O+ | 1.54 | 1.50 | 1.53 | 1.22 | 0.71 | 0.76 | 0.78 | 2.36 | 1.04 | 1.80 |
| CO2 | 0.06 | 0.06 | 0.03 | 0.02 | 0.07 | 0.02 | 0.03 | 0.05 | 0.04 | 0.03 |
| Total | 98.47 | 98.85 | 98.28 | 98.88 | 98.83 | 98.57 | 98.81 | 96.90 | 98.75 | 98.91 |
| Nb | 9 | 0 | 3 | 3 | 8 | 11 | 31 | 10 | 25 | 22 |
| Zr | 36 | 21 | 40 | 28 | 35 | 17 | 37 | 48 | 73 | 60 |
| Y | 8 | 14 | 16 | 9 | 10 | 3 | 26 | 22 | 33 | 67 |
| Sr | 17 | 14 | 23 | <3 | 8 | <3 | 22 | 268 | 34 | 115 |
| U | 35.5 | 34.5 | 44.5 | 5.8 | 7.2 | 224 | 10.5 | 43.5 | 9.4 | 369 |
| Rb | 554 | 521 | 617 | 562 | 544 | 507 | 523 | 531 | 498 | 271 |
| Th | 11 | 6 | 9 | 8 | 10.5 | <5 | 6 | 5 | 12 | 7 |
| Pb | 50 | <6 | 8 | 7 | 12 | 11 | 30 | 4 | 32 | 21 |
| Ga | 23 | 21 | 24 | 23 | 26 | 28 | 57 | 45 | 25 | 20 |
| Zn | 29 | 26 | 31 | 21 | 24 | 29 | 92 | 30 | 23 | 21 |
| Cu | 12 | 30 | 14 | <4 | <4 | <4 | 115 | 57 | 9 | 30 |
| Ni | 10 | 12 | 11 | 8 | 7 | 7 | 21 | 18 | 18 | 17 |
| Co | <8 | <8 | <8 | <8 | <8 | <8 | <8 | <8 | <8 | <8 |
| Cr | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 |
| V | 12 | 11 | 15 | <10 | <10 | <10 | <10 | 41 | <10 | <10 |
| Ce | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | 31 | <10 | <10 |
| Nd | 17 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | 35 | <10 | <10 |
| As | 45 | 116 | 136 | 31 | 122 | 52 | 5 | 35 | 44 | 57 |
| Ba | 2473 | 1918 | 2525 | 283 | 141 | 421 | 154 | 5569 | 167 | 462 |
| La | <15 | <15 | <15 | <15 | <15 | <15 | <15 | 27 | <15 | <15 |
| Sc | 6 | 6 | 7 | 6 | 5 | 5 | 5 | 8 | 6 | 3 |
| B | nb | nb | nb | nb | nb | nb | nb | nb | nb | nb |
| Li | nb | nb | nb | nb | nb | nb | nb | nb | nb | nb |

| *Probe* | *M27* | *M29/1* | *M29/2* | *M29/3* | *M29.4* | *M29/5* | *M29/6* | *M29/7* | *M29/8* | *M29/9* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Umwandlung | M | M | M | S | S | S | M | S | S | M |
| SiO2 | 75.00 | 82.56 | 81.33 | 83.99 | 78.71 | 76.30 | 76.75 | 78.25 | 80.94 | 78.92 |
| TiO2 | 0.09 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.09 | 0.07 | 0.07 |
| Al2O3 | 13.10 | 8.87 | 10.04 | 8.26 | 11.53 | 13.59 | 12.51 | 12.66 | 10.74 | 11.57 |
| Fe2O3 | 1.34 | 0.86 | 0.50 | 0.81 | 1.05 | 1.11 | 0.73 | 1.13 | 2.70 | 0.86 |
| FeO | 0.47 | 0.17 | 0.23 | 0.16 | 0.25 | 0.06 | 0.26 | 0.27 | 0.10 | 0.34 |
| MnO | 0.03 | 0.02 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| MgO | 0.24 | 0.18 | 0.18 | 0.20 | 0.24 | 0.14 | 0.16 | 0.16 | 0.20 | 0.15 |
| CaO | 0.20 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.04 | 0.05 | 0.17 | 0.15 | 0.05 | 0.00 |
| Na2O | 0.07 | 0.02 | 0.17 | 0.00 | 0.16 | 0.00 | 0.05 | 0.00 | 0.03 | 0.00 |
| K2O | 7.03 | 4.58 | 5.26 | 3.98 | 6.31 | 2.75 | 6.29 | 3.72 | 2.90 | 5.33 |
| P2O5 | 0.18 | 0.13 | 0.17 | 0.19 | 0.17 | 0.15 | 0.19 | 0.15 | 0.07 | 0.17 |
| H2O+ | 1.51 | 1.09 | 1.30 | 1.16 | 1.27 | 3.06 | 1.41 | 2.10 | 1.84 | 1.26 |
| CO2 | 0.00 | 0.04 | 0.03 | 0.06 | 0.04 | 0.04 | 0.05 | 0.05 | 0.10 | 0.07 |
| Total | 99.26 | 98.57 | 99.29 | 98.88 | 99.87 | 97.35 | 98.67 | 98.75 | 99.76 | 98.76 |
| Nb | 23 | 18 | 19 | 15 | 58 | 46 | 22 | 27 | 42 | 19 |
| Zr | 72 | 48 | 42 | 50 | 61 | 68 | 73 | 73 | 79 | 58 |
| Y | 41 | 26 | 28 | 28 | 47 | 26 | 34 | 30 | 75 | 26 |
| Sr | 30 | 32 | 30 | 36 | 43 | 358 | 31 | 36 | 70 | 36 |
| U | 8.8 | 16.7 | 20 | 42 | 38.5 | 2310 | 18.8 | 169 | 147 | 38 |
| Rb | 599 | 377 | 430 | 331 | 214 | 267 | 494 | 397 | 357 | 453 |
| Th | 11 | 9 | 8 | 8 | 12 | 8 | 10 | 11 | 13 | 9 |
| Pb | 37 | 20 | 20 | 19 | 78 | 97 | 22 | 14 | 55 | 17 |
| Ga | 24 | 19 | 21 | 16 | 23 | 22 | 23 | 23 | 26 | 20 |
| Zn | 32 | 22 | 23 | 24 | 21 | 31 | 24 | 23 | 29 | 20 |
| Cu | 44 | 16 | 16 | 24 | 14 | 59 | 15 | 24 | 54 | 14 |
| Ni | 24 | 14 | 15 | 13 | 20 | 11 | 16 | 15 | 22 | 15 |
| Co | 2 | <8 | <8 | <8 | <8 | <8 | <8 | <8 | 5 | <8 |
| Cr | <10 | <10 | <10 | <10 | 10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 |
| V | <10 | <10 | <10 | <10 | 57 | <10 | <10 | <10 | 25 | <10 |
| Ce | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 |
| Nd | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 |
| As | 24 | 26 | 7 | 56 | 18 | 135 | 28 | 72 | 83 | 28 |
| Ba | 321 | 1014 | 1267 | 1751 | 246 | 4007 | 430 | 315 | 364 | 1585 |
| La | <15 | <15 | <15 | <15 | <15 | <15 | <15 | <15 | 24 | <15 |
| Sc | 7 | 4 | 5 | 4 | 4 | 4 | 6 | 5 | 7 | 5 |
| B | nb | nb | nb | nb | nb | nb | nb | nb | nb | nb |
| Li | nb | nb | nb | nb | nb | nb | nb | nb | nb | nb |

| *Probe* | *29/10* | *M30/2* | *M30/4* | *M31/1* | *M31/6* | *M34/1* | *M41/4* | *M41/5* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Umwandlung | S | S | S | S | M | F | S | S |
| SiO2 | 80.27 | 74.23 | 81.77 | 72.48 | 75.04 | 73.17 | 73.16 | 74.68 |
| TiO2 | 0.08 | 0.07 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.10 | 0.08 | 0.08 |
| Al2O3 | 11.47 | 12.80 | 9.36 | 15.11 | 13.03 | 13.57 | 12.84 | 13.47 |
| Fe2O3 | 0.95 | 4.72 | 0.93 | 2.39 | 0.62 | 0.37 | 2.74 | 0.77 |
| FeO | 0.22 | 0.17 | 0.14 | 0.05 | 0.20 | 0.88 | 0.35 | 0.28 |
| MnO | 0.02 | 0.04 | 0.02 | 0.00 | 0.02 | 0.07 | 0.04 | 0.02 |
| MgO | 0.20 | 0.30 | 0.18 | 0.03 | 0.18 | 0.21 | 0.35 | 0.32 |
| CaO | 0.08 | 0.02 | 0.01 | 1.40 | 0.19 | 0.66 | 0.81 | 0.30 |
| Na2O | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.15 | 3.05 | 0.00 | 0.44 |
| K2O | 3.34 | 3.40 | 4.46 | 2.49 | 6.61 | 5.25 | 4.02 | 6.43 |
| P2O5 | 0.12 | 0.08 | 0.32 | 0.28 | 0.24 | 0.19 | 0.18 | 0.19 |
| H2O+ | 1.86 | 2.54 | 1.23 | 3.74 | 1.69 | 0.91 | 2.91 | 1.69 |
| CO2 | 0.05 | 0.07 | 0.04 | 0.13 | 0.02 | 0.39 | 0.35 | 0.05 |
| Total | 98.66 | 98.44 | 98.52 | 98.16 | 98.05 | 98.82 | 97.83 | 98.72 |
| Nb | 30 | 5 | 0 | 12 | 3 | 3 | 3 | 2 |
| Zr | 66 | 47 | 34 | 33 | 35 | 60 | 50 | 55 |
| Y | 37 | 15 | 9 | 4 | 5 | 12 | 10 | 16 |
| Sr | 31 | 13 | 21 | 20 | 106 | 19 | 21 | 12 |
| U | 567 | 150 | 190 | 600 | 195 | 16.3 | 9.9 | 7 |
| Rb | 364 | 373 | 367 | 217 | 579 | 425 | 638 | 636 |
| Th | 12 | 13 | 8 | 8 | 8 | 13 | 11 | 11 |
| Pb | 24 | 20 | 9 | <6 | 12 | 16 | <6 | 5 |
| Ga | 25 | 23 | 16 | 26 | 22 | 23 | 24 | 26 |
| Zn | 29 | 26 | 20 | 15 | 28 | 23 | 29 | 23 |
| Cu | 48 | 65 | 22 | <4 | 33 | <4 | 8 | <4 |
| Ni | 17 | 10 | 8 | 6 | 8 | 7 | 16 | 14 |
| Co | <8 | 11 | <8 | <8 | <8 | <8 | <8 | <8 |
| Cr | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 |
| V | <10 | <10 | 12 | <10 | 15 | <10 | 12 | 10 |
| Ce | <10 | 28 | <10 | 89 | <10 | <10 | 29 | <10 |
| Nd | <10 | 34 | <10 | 15 | <10 | <10 | 16 | <10 |
| As | 158 | 72 | 71 | 1280 | 29 | 40 | 56 | 35 |
| Ba | 201 | 786 | 3104 | 2083 | 4622 | 137 | 857 | 346 |
| La | <15 | <15 | <15 | <15 | <15 | <15 | 39 | 15 |
| Sc | 5 | 6 | 5 | 2 | 6 | 6 | 5 | 8 |
| B | nb | nb | 34 | | nb | 23 | 57 | nb |
| Li | nb | nb | 107 | nb | nb | 85 | 186 | nb |

**Tabelle 14: Haupt- und Spurenelemente in Proben aus wasserführenden Zonen und aus Erzgängen**

| | *MEND29* | *M3C* | *M7* | *M12/4* | *M12/5* | *M14/4* | *M16/4* | *M25/10* | *M25/1K* | *M31/4* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| SiO2 | 75.97 | 68.13 | 35.04 | 61.56 | 65.07 | 75.48 | 92.48 | 90.68 | 84.65 | 83.08 |
| TiO2 | 0.15 | 0.05 | 0.10 | 0.04 | 0.08 | 0.03 | 0.01 | 0.02 | 0.03 | 0.02 |
| Al2O3 | 13.44 | 13.30 | 26.69 | 5.72 | 7.67 | 2.88 | 1.32 | 3.03 | 3.37 | 4.42 |
| Fe2O3 | 1.67 | 1.85 | 0.98 | 3.32 | 14.49 | 10.53 | 1.97 | 2.64 | 4.57 | 2.83 |
| FeO | 0.43 | 0.25 | 0.66 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| MnO | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 1.30 | 0.02 | 0.00 | 0.08 | 0.02 | 0.02 |
| MgO | 0.52 | 0.04 | 0.10 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.00 |
| CaO | 0.55 | 0.65 | 0.24 | 0.16 | 0.17 | 0.04 | 0.11 | 0.01 | 0.00 | 0.38 |
| Na2O | 0.10 | 0.00 | 0.11 | *0.02 | 0.02 | *0.03 | *0.02 | 0.10 | 0.13 | 0.09 |
| K2O | 4.46 | 2.37 | 2.18 | 0.06 | 1.19 | 0.05 | 0.09 | 0.46 | 0.55 | 0.42 |
| P2O5 | 0.24 | 3.50 | 10.62 | 0.30 | 1.06 | 0.02 | 0.02 | 0.12 | 0.06 | 0.04 |
| H2O+ | 2.48 | 3.96 | 8.58 | 1.27 | 3.75 | 0.30 | 0.48 | 1.10 | 1.06 | 1.21 |
| CO2 | 0.18 | 0.26 | 0.30 | 0.33 | 0.15 | 0.02 | 0.04 | 0.03 | 0.04 | 0.07 |
| Total | 100.22 | 94.38 | 85.62 | 72.79 | 94.95 | 89.40 | 96.54 | 98.27 | 94.50 | 92.58 |
| Nb | 15 | <3 | <3 | 143 | 24 | 17 | 24 | 96 | 157 | 96 |
| Zr | 78 | <3 | <3 | 17 | 43 | <3 | <3 | 36 | 48 | 25 |
| Y | 19 | 584 | 41 | <3 | 277 | 131 | 6 | 30 | <3 | <3 |
| Sr | 12 | 236 | 318 | 693 | 127 | 675 | 142 | 197 | 140 | 220 |
| U | 18.5 | 293 | 49 | 12839 | 1679 | 2589 | 2120 | 5784 | 9786 | 6929 |
| Rb | 669 | 179 | 96 | 149 | 133 | 26 | 32 | 116 | 176 | 117 |
| Th | 12 | <5 | <5 | <5 | 26 | <5 | <5 | <5 | <5 | <5 |
| Pb | <6 | 663 | <6 | 305 | 1207 | 46 | 110 | 151 | 284 | 215 |
| Ga | 24 | 14 | <2 | <2 | 19 | <2 | <2 | 5 | <2 | <2 |
| Zn | 32 | 38 | 21 | 45 | 181 | 11 | 14 | 35 | 45 | 40 |
| Cu | 58 | 385 | 100 | 314 | 1675 | 183 | 260 | 166 | 216 | 95 |
| Ni | 8 | 28 | <3 | <3 | 63 | 4 | 11 | 6 | 7 | 4 |
| Co | 5 | 22 | 9 | 6 | 125 | 15 | 13 | 10 | 9 | 4 |
| Cr | <10 | <10 | <10 | <10 | 119 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 |
| V | 11 | 84 | 198 | 87 | 112 | 132 | <10 | 19 | <10 | 43 |
| Ce | <10 | 269 | 202 | 39 | 427 | <10 | <10 | 82 | 89 | <10 |
| Nd | <10 | 31 | <10 | <10 | 47 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 |
| As | 49 | 135 | 2250 | 1870 | 3860 | 590 | 530 | 695 | 1250 | 480 |
| Ba | 132 | 34045 | 89974 | 50733 | 11762 | 29389 | 6470 | 5693 | 2232 | 19017 |
| La | 22 | 55 | 105 | <15 | 49 | <15 | <15 | 34 | <15 | <15 |
| Sc | 4 | 27 | 18 | 4 | 12 | 4 | <1 | <1 | <1 | 1 |
| S | 122 | 45 | 291 | 32787 | 805 | 8822 | 12017 | 10241 | 37395 | 16184 |

* Na2O photometrisch bestimmt

**Tabelle 15: Erzanalysen**

| | *M3r* | *M3o* | *M7* | *M12/2* | *M12/3r* | *M12/3o* | *M12/4* | *M12/5* | *M12/6* | *M14/4* | *M15/5* | *M15/6* | *M15/7* | *M16/2* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| reduziert/oxidiert | r | o | o | o | r | o | o | o | o | o | o | o | o | o |
| U % | 0.15 | 0.45 | 0.05 | 4.02 | 5.5 | 16.5 | 0.49 | 0.24 | 0.07 | 0.46 | 0.007 | 0.51 | 0.039 | 0.201 |
| Pb ppm | 75 | 250 | 560 | 855 | 1500 | 2990 | 1240 | 1480 | 185 | 127 | 23 | 170 | 11 | 220 |
| As ppm | 180 | 960 | 3220 | 1360 | 1340 | 420 | 1870 | 3860 | 500 | 590 | 442 | 1200 | 980 | 1120 |
| Se ppm | <5 | <5 | <5 | 11 | 87 | 81 | 43 | <5 | <5 | 8 | <5 | <5 | <5 | <5 |
| W ppm | 41 | 145 | 60 | 310 | 315 | 665 | 530 | 1700 | 235 | 585 | 185 | 205 | 42 | 345 |
| Fe % | 0.7 | 2.04 | 2.55 | 2.75 | 6 | 3.5 | 2.32 | 10.13 | 2.85 | 7.36 | 7.15 | 5.2 | 0.88 | 2.93 |
| FePy % | 0.1 | 0.15 | n.b. | 0.1 | 3.51 | 0.81 | 0.41 | 0.18 | 0.1 | 0.07 | 0.12 | 0.06 | 0 | 0.18 |
| H2O % | 0.55 | 0.66 | 8.58 | 2.43 | 1.09 | 2.83 | 1.27 | 3.75 | 0.96 | 0.3 | 0.87 | 0.47 | n.b. | 0.33 |
| P2O5 % | 0.07 | 0.09 | 10.6 | 0.22 | 0.02 | 0.19 | 0.3 | 1.06 | 0.12 | 0.02 | 0.12 | 0.06 | 0.03 | 0.03 |
| Por % | 5.6 | 8.6 | n.b. | 2.3 | 2.4 | 8.6 | 3.7 | n.b. | 4.9 | 3.2 | 2.3 | 2.9 | 0.46 | 2.25 |
| Pb/Uat | 0.058 | 0.065 | 1.32 | 0.025 | 0.032 | 0.021 | 0.29 | 0.71 | 0.32 | 0.032 | 0.4 | 0.039 | 0.033 | 0.13 |

| | *M16/3* | *M16/4* | *M16/7* | *M25/1r* | *M25/1o* | *M25/2* | *M25/4* | *M25/5* | *M25/6* | *M30/1* | *M30/5* | *M31/3* | *M31/4* | *M31/5* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | r | r | r | r | o | r | | r | o | r | o | r | r | o |
| U % | 0.06 | 0.26 | 0.0008 | 1.65 | 0.82 | 0.033 | 0.07 | 0.85 | 0.028 | 9.5 | 0.4 | 9.9 | 1.3 | 0.07 |
| Pb ppm | 10 | 144 | 5 | 460 | 190 | 12 | 23 | 56 | 28 | 2880 | 205 | 2310 | 430 | 685 |
| As ppm | 1670 | 530 | 35 | 1250 | 695 | 74 | 170 | 440 | 120 | 4570 | 470 | 3750 | 480 | 580 |
| Se ppm | <5 | 8 | <5 | 45 | 11 | <5 | <5 | 13 | <5 | 390 | <5 | 47 | <5 | 8 |
| W ppm | 53 | 75 | 11 | 340 | 210 | 20 | 25 | 44 | 20 | 795 | 48 | 710 | 115 | 925 |
| Fe % | 1.1 | 1.38 | 0.8 | 3.2 | 1.85 | 0.54 | 0.93 | 1.6 | 0.76 | 9.32 | 3.06 | 1.35 | 1.99 | 15.3 |
| FePy% | 0.47 | 0.47 | 0.14 | 2.01 | 0.27 | 0.14 | 0.26 | 1.6 | 0.1 | 7.46 | 0.14 | 0.7 | 0.5 | 0.16 |
| H2O % | 0.69 | 0.48 | 1.05 | 1.06 | 1.1 | 1.56 | 1.11 | 1.27 | 1.24 | 1.41 | 3.17 | 1.63 | 1.21 | 0.98 |
| P2O5 % | 0.02 | 0.02 | 0.35 | 0.06 | 0.12 | 0.08 | 0.08 | 0.07 | 0.14 | 0.05 | 0.1 | 0.07 | 0.04 | 0.11 |
| Por % | 0.1 | 1.4 | n.b. | 2.2 | 3.6 | 1.85 | 0.49 | 1.02 | 2.35 | 6.03 | 2.3 | 1.6 | 0.67 | 14.4 |
| Pb/Uat | 0.02 | 0.06 | 0.7 | 0.032 | 0.027 | 0.042 | 0.036 | 0.035 | 0.115 | 0.035 | 0.059 | 0.027 | 0.038 | 1.01 |

**Tabelle 16:** Vergleich der Mittelwerte von "reduzierten" und "oxidierten" Erzproben (in Gewichts%/ppm)

| | *"reduziert"* | | *"oxidiert"* | |
|---|---|---|---|---|
| n | 11 | | 16 | |
| | x | s | x | s |
| U% | 2.38 | 3.75 | 0.52 | 4.11 |
| Fe% | 2.55 | 2.73 | 4.41 | 3.86 |
| $S_{py}$% | 1.80 | 2.54 | 0.23 | 0.23 |
| $H_2O$% | 1.10 | 0.39 | 1.45 | 1.12 |
| $P_2O_5$ % | 0.05 | 0.02 | 0.18 | 0.25 |
| Pb | 659 | 1005 | 576 | 1149 |
| W | 230 | 282 | 388 | 434 |
| As | 1207 | 1489 | 1149 | 1036 |
| Se | 52 | 110 | 13 | 20 |
| Poros. % | 2.20 | 2.05 | 4.72 | 3.66 |
| $Pb/U_{at}$ | 0.038 | 0.012 | 0.29 | 0.40 |
| W/U | 0.029 | 0.026 | 0.36 | 0.70 |
| As/P | 7.64 | 7.87 | 2.48 | 2.76 |

**Tabelle 17: Urantransport und Gesteins/Wasser-Verhältnisse**

Urantransport aus Pb/U-Verhältnissen abgeleitet.
Gesteins/Wasser-Verhältnisse aus Phosphatgehalt berechnet.

(Werte in Klammern sind nicht signifikant.)

| | *± U (rel.%)* | *± U (Gew.%)* | *Wasser/Gesteinppm U im Wasser* | |
|---|---|---|---|---|
| M3r | -34 | -0.09 | <2200 | - |
| M3o | -42 | -0.32 | 4500 | 1.9 |
| M12/3r | (+19) | (0.87) | <2200 | - |
| M12/3o | +81 | +7.4 | 27000 | 7.4 |
| M12/4 | -87 | -3.25 | 52000 | 1.7 |
| M12/5 | -95 | -4.24 | 223000 | 0.5 |
| M12/6 | -88 | -0.52 | 11000 | 1.3 |
| M14/4 | (+19) | (+0.07) | <2200 | - |
| M15/5 | -91 | -0.07 | 11000 | 0.2 |
| M15/6 | (-3) | (-0.0) | <2200 | - |
| M15/7 | (-1) | (-0.05) | <2200 | - |
| M16/2 | -71 | -0.49 | <2200 | 6 |
| M16/3 | +90 | +0.03 | <2200 | - |
| M16/4 | -37 | -0.15 | <2200 | - |
| M25/1r | (+19) | (+0.26) | <2200 | - |
| M25/1o | (+41) | (+0.24) | 1000 | - |
| M25/2 | (-10) | (-0.003) | 2200 | - |
| M25/4 | (+6) | (+0.004) | 2200 | - |
| M25/5 | (+9) | (+0.015) | <2200 | - |
| M25/6 | -67 | -0.057 | 16000 | 0.1 |
| M30/1 | (+8) | (+0.75) | <2200 | - |
| M30/5 | -36 | -0.22 | 6800 | 0.9 |
| M31/1 | +229 | +0.04 | <2200 | - |
| M31/3 | (+41) | (+2.87) | <2200 | - |
| M31/4 | (±0.0) | (±0.0) | <2200 | - |
| M31/5 | -96 | -1.79 | 9000 | 5.4 |

**Tabelle 18: Vergleich der Mittelwerte der untersuchten Gesteinstypen**

| | *Bärhaldegr. EMMERMANN (1977)* | *Bärhaldegr. frisch* | *Bärhaldegr. leicht umgew.* | *Bärhaldegr. mittel umgew.* | *Bärhaldegr. st. umgew.* | *Erz* | *Sedimente* | *Gneise* | *Kalifeldpat-metablastit* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| n | 17 | 2 | 4 | 13 | 17 | 7 | 7 | 3 | 1 |
| Gew.%: | | | | | | | | | |
| SiO2 | 75.40 | 73.79 | 74.20 | 76.70 | 77.36 | 79.00 | 64.48 | 65.60 | 58.49 |
| TiO2 | 0.07 | 0.09 | 0.07 | 0.06 | 0.08 | 0.03 | 0.87 | 0.73 | 0.74 |
| Al2O3 | 13.60 | 13.52 | 13.58 | 12.09 | 11.65 | 4.06 | 14.78 | 15.26 | 15.53 |
| Fe2O3 | 1.21 | 0.30 | 0.98 | 1.26 | 2.11 | 5.76 | 1.37 | 1.37 | 1.31 |
| FeO | n.b. | 0.90 | 0.20 | 0.29 | 0.20 | n.b. | 4.55 | 3.72 | 4.17 |
| MnO | n.b. | 0.06 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.21 | 0.11 | 0.08 | 0.12 |
| MgO | 0.17 | 0.19 | 0.14 | 0.21 | 0.20 | 0.00 | 3.07 | 2.03 | 4.06 |
| CaO | 0.31 | 0.52 | 0.31 | 0.13 | 0.21 | 0.12 | 1.87 | 2.09 | 4.85 |
| Na2O | 3.38 | 3.39 | 2.53 | 0.16 | 0.05 | 0.02 | 3.15 | 3.05 | 2.98 |
| K2O | 5.01 | 5.07 | 5.73 | 6.07 | 3.66 | 0.40 | 2.21 | 2.77 | 4.14 |
| P2O5 | 0.19 | 0.20 | 0.26 | 0.21 | 0.18 | 0.23 | 0.18 | 0.18 | 0.50 |
| H2O+ | n.b. | 0.81 | 0.90 | 1.39 | 2.27 | 2.27 | 2.54 | 1.68 | 1.39 |
| CO2 | n.b. | 0.22 | 0.05 | 0.04 | 0.08 | 0.10 | 0.49 | 0.09 | 0.27 |
| ppm: | | | | | | | | | |
| As | n.b. | 25 | 25 | 42 | 157 | 1325 | 96 | 7 | 74 |
| Ba | 226 | 94 | 274 | 1720 | 2032 | 17900 | 525 | 593 | 2109 |
| Rb | 477 | 439 | 524 | 540 | 353 | 107 | 112 | 103 | 208 |
| Sr | 15 | 16 | 20 | 39 | 77 | 313 | 263 | 184 | 539 |
| Pb | n.b. | 19 | 17 | 18 | 35 | 331 | 30 | 9 | 30 |
| Th | n.b. | 9 | 9 | 9 | 10 | 8 | 8 | 9 | 29 |
| U | n.b. | 14 | 10 | 45 | 365 | 5960 | 3 | 3.8 | 9.7 |
| Nb | n.b. | 10 | 16 | 12 | 22 | 80 | 5 | 7 | 13 |
| La | n.b. | <10 | <10 | <10 | <10 | 23 | 39 | 35 | 60 |
| Ce | n.b. | <10 | <10 | <10 | <10 | 95 | 52 | 56 | 169 |
| Nd | n.b. | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | 31 | 36 | 75 |
| Y | n.b. | 15 | 19 | 22 | 50 | 65 | 19 | 27 | 23 |
| Zr | 56 | 55 | 45 | 45 | 57 | 25 | 172 | 229 | 188 |
| V | n.b. | <10 | <10 | 12 | 18 | 59 | 157 | 119 | 185 |
| Cr | n.b. | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | 142 | 48 | 154 |
| Ni | n.b. | 5 | 14 | 13 | 14 | 14 | 68 | 26 | 1 |
| Co | n.b. | 10 | <8 | <8 | <8 | 26 | 25 | 21 | 0 |
| Cu | n.b. | <4 | 8 | 19 | 38 | 415 | 34 | 18 | 24 |
| Zn | n.b. | 29 | 31 | 31 | 28 | 53 | 134 | 86 | 83 |
| Ga | n.b. | 24 | 25 | 22 | 24 | <2 | 20 | 21 | 19 |
| Sc | n.b. | 6 | 5 | 6 | 5 | 5 | 25 | 18 | 26 |

**Tabelle 19: Haupt.- und Spurenelemente, Hochfirst-Eisenbach-Granit, Fischerhof**

| *Probe* | *11/113* | *11/114* | *11/155* | *11/165* | *11/196* | *11/197* | *11/211* | *14/172* | *14/202* | *14/203* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *Alteration* | *frisch* | *frisch* | *albitisiert* | *Kataklasit* | *albitisiert* | *albitisiert* | *vertont* | *frisch* | *Kataklasit* | *Kataklasit* |
| SiO2 | 74.38 | 74.32 | 75.12 | 79.98 | 67.90 | 70.52 | 72.98 | 74.35 | 79.36 | 80.26 |
| TiO2 | 0.11 | 0.11 | 0.09 | 0.06 | 0.11 | 0.11 | 0.10 | 0.11 | 0.09 | 0.09 |
| Al2O3 | 13.23 | 13.28 | 13.05 | 10.70 | 18.08 | 16.53 | 13.15 | 13.25 | 11.60 | 10.96 |
| Fe2O3 | 1.19 | 0.47 | 0.22 | 0.44 | 1.40 | 0.16 | 0.31 | 1.14 | 0.73 | 1.22 |
| FeO | 0.07 | 0.81 | 0.19 | 0.10 | 0.05 | 0.05 | 0.14 | 0.10 | 0.12 | 0.16 |
| MnO | 0.04 | 0.05 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.02 | 0.04 | 0.02 | 0.05 |
| MgO | 0.15 | 0.17 | 0.11 | 0.07 | 0.11 | 0.09 | 0.19 | 0.25 | 0.17 | 0.30 |
| CaO | 0.40 | 0.41 | 0.39 | 0.22 | 0.52 | 0.59 | 0.32 | 0.35 | 0.28 | 0.24 |
| Na2O | 2.88 | 2.66 | 3.14 | 3.81 | 8.72 | 8.70 | 1.82 | 3.16 | 2.87 | 0.00 |
| K2O | 5.25 | 5.04 | 5.34 | 1.97 | 0.75 | 0.52 | 5.19 | 5.13 | 2.47 | 3.01 |
| P2O5 | 0.16 | 0.18 | 0.20 | 0.11 | 0.18 | 0.17 | 0.18 | 0.18 | 0.14 | 0.15 |
| H2O+ | 0.61 | 0.95 | 0.80 | 0.56 | 0.91 | 0.68 | 1.45 | 0.72 | 1.16 | 2.19 |
| CO2 | 0.44 | 0.32 | 0.04 | 0.03 | 0.03 | 0.01 | 0.09 | 0.04 | 0.04 | 0.04 |
| *Total* | 98.91 | 98.77 | 98.71 | 98.06 | 98.77 | 98.13 | 98.59 | 98.82 | 99.05 | 98.67 |
| Nb | <3 | <3 | 3 | <3 | <3 | <3 | <3 | 6 | <3 | <3 |
| Zr | 64 | 60 | 53 | 38 | 73 | 68 | 57 | 69 | 55 | 55 |
| Y | 15 | 17 | 11 | 2 | 6 | 5 | 17 | 15 | 5 | 13 |
| Sr | 32 | 39 | 13 | 14 | 47 | 43 | 29 | 25 | 16 | 4 |
| U | 13.5 | 15.8 | 22.8 | 2.6 | 7.0 | 8.5 | 5.4 | 16.6 | 4.9 | 5.4 |
| Rb | 422 | 448 | 438 | 129 | 61 | 36 | 432 | 413 | 184 | 335 |
| Th | 17 | 17 | 11 | 7 | 13 | 13 | 10 | 11 | 10 | 10 |
| Pb | 20 | 19 | 21 | 6 | 12 | 6 | 21 | 28 | 10 | 12 |
| Ga | 23 | 26 | 24 | 17 | 30 | 26 | 23 | 24 | 21 | 31 |
| Zn | 21 | 27 | 14 | 9 | 12 | 10 | 20 | 37 | 15 | 25 |
| Cu | <4 | 5 | 12 | <4 | 16 | 15 | 12 | <4 | <4 | <4 |
| Ni | 10 | 8 | 6 | 6 | 7 | 5 | 5 | <4 | 4 | 9 |
| Co | <8 | <8 | <8 | <8 | <8 | <8 | <8 | <8 | <8 | <8 |
| Cr | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 |
| V | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 |
| Ce | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 |
| Nd | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 |
| As | 93 | 60 | 5 | 7 | 12 | 28 | 5 | 29 | 8 | 22 |
| Ba | 154 | 142 | 108 | 191 | 113 | 105 | 409 | 138 | 287 | 222 |
| La | <15 | <15 | <15 | <15 | <15 | <15 | <15 | <15 | <15 | <15 |
| Sc | 7 | 6 | 6 | 2 | 3 | 2 | 6 | 7 | 3 | 5 |
| B | n.b. | 22 | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | 17 | 32 | 76 |

**Tabelle 20:** K/Ar-Altersbestimmungen an Illiten

| Probe | %Illit | IK (1) | 002/001 | %K | $\%H_2O$ | $^{40}Ar_{rad}$ (2) | $\%^{40}Ar_{rad}$ | Alter Ma | $\partial^{18}O$ ‰ SMOW | $\partial D$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| M1 | 100 | 0.68 | 0.41 | 4.64 | 5.85 | 1.4023 | 97.15 | 166 ± 2 | +6.80 | -79 |
| M14/6 | 100 | 0.49 | 0.49 | 6.97 | 4.62 | 2.2872 | 98.50 | 180 ± 2 | +7.58 | -60 |
| M25/3 | 99 | 0.36 | 0.47 | 6.31 | 4.95 | 2.2983 | 99.45 | 199 ± 2 | +12.15 | -53 |
| M31/6 | 96 | 0.49 | 0.51 | 6.28 | 5.08 | 2.3952 | 99.24 | 208 ± 2 | +11.95 | -41 |
| M5b(1) | 48(3) | 0.29 | 0.40 | 3.24 | 9.55 | 0.7060 | 97.97 | 121 ± 1 | - | - |
| M5b(2) | 48(3) | 0.29 | 0.40 | 3.24 | 9.55 | 0.6936 | 96.86 | 119 ± 1 | - | - |
| M41/3 | 100 | 0.57 | 0.60 | 6.90 | 6.05 | 1.6569 | 99.43 | 133 ± 2 | +10.51 | -94 |
| M29/10 | 100 | 0.50 | 0.59 | 7.16 | 5.20 | 2.3870 | 99.80 | 183 ± 2 | +10.08 | -50 |
| M12/9 | 100 | 0.59 | 0.46 | 7.21 | 4.79 | 2.6051 | 99.63 | 197 ± 2 | +9.17 | -58 |

(1) Halbwertsbreite des 001-Peaks in °2Θ
(2) $10^{-9}$ mol/g
(3) Illitgehalt berechnet aus K-Gehalt (Annahme: Illit M5b entspricht dem Mittel der anderen Illite ohne M1)

## Tabelle 21: Stabile Isotope in Mineralphasen

Angaben in ‰ relativ zu SMOW (O,D), PDB (C) und CDT (S)
(1) Gebundenes Wasser in Chalcedon (∂D)
(2) Fluide Einschlüsse (∂D)

Die römischen Zahlen entsprechen den Bildungsphasen:
I, II = variszisch, III = tertiär, IV = Oxidationsphase

| *Probe* | *Kurzbeschreibung* | $\partial^{18}O$ | $\partial D$ |
|---|---|---|---|
| M12/9 | Magmatischer Quarz | +9.69 | |
| M34/1 | Magmatischer Quarz | +9.53 | |
| M7 | Chalcedon II:H | +19.61 | -77 (1) |
| M7 | Grobkrist. Quarz II:I | +20.22 | -74 (2) |
| M17E | Faseriger Quarz II:D | +15.60 | |
| M17F | Amethyst II:F | +14.10 | |
| M17A | Grobkörniger Quarz II:G | +14.69 | |
| M17B | Chalcedon II:H | +19.41 | -102 (1) |
| M17C | Feinkörniger Quarz II:H-I | +16.92 | |
| M17D | Grobkörniger Quarz II:I | +20.76 | |
| M31/4 | Feinkörniger Quarz I:C | +19.80 | |
| M52 | Quarzkristalle III | +16.94 | |
| M6 | Quarz, Internsediment IV | +17.38 | |
| | | +17.11 | |
| M50 | Quarz, Internsediment IV | +16.04 | |
| | | +16.84 | |
| | | +14.7 | |
| M16/17 | Hämatit II:K | +0.25 | |
| M25/3 | Illit I-II | +12.15 | -53 |
| M31/6 | Illit I-II | +11.95 | -41 |
| M14/6 | Illit I-II | +7.58 | -60 |
| M12/9 | Illit I-II | +9.17 | -58 |
| M29/10 | Illit I-II | +10.08 | -50 |
| M41/3 | Illit I-II | +10.51 | -94 |
| M1 | Illit I-II | +6.80 | -79 |
| M16/13 | 75% Kaolinit, 25% Beidellit IV | +15.11 | -77 |
| M16/11 | 85% Beidellit, 15% Kaolinit IV | +18.03 | -69 |
| M58/2 | Kaolinit IV | +15.46 | -74 |
| M30/1 | Goethit IV | +7.96 | -123 |

| Probe | Kurzbeschreibung | $\partial^{18}O$ | $\partial^{34}S$ |
|---|---|---|---|
| MA1 | Baryt II, braun | | +8.0 |
| MA5 | Baryt II, braun | | +7.2 |
| M13/1 | Baryt III braun | +10.50 | +15.4 |
| M49/1 | Baryt III weiss | +10.25 | +15.8 |
| M12/10 | Baryt IV gelblich | +9.00 | +5.1 |
| M32 | Baryt IV gelb | +10.80 | +5.3 |
| M5b | Pyrit II | | +0.3 |
| M13 | Pyrit II | | +2.6 |
| M30/1 | Pyrit II | | -0.8 |
| | | $\partial^{18}O$ | $\partial^{13}C$ |
| M39/1 A | Calcit II | +20.29 | -3.91 |
| M39/1 B | Calcit II (?) | +22.60 | -6.29 |
| M23 | Calcit III | +13.06 | -11.66 |
| M52 | Calcit III | +13.56 | -9.39 |
| | | $\partial D$ | |
| M49/1 | Fluorit III | -52.2 (2) | |
| | | -51.9 (2) | |
| M49/1 | Baryt III | -48.8 (2) | |
| M52 | Calcit III | -76 (2) | |

**Tabelle 22: Durchgeführte Analysen an Wasserproben**

| | *CH (F)* | *ISOT (N)* | *U* | *Rn* | *Gase* | *U-Ser.* | *CH (C)* | *SO4* | *Susp.* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| MENA1 | x | x | x | x | x | x | | | |
| MENB1 | x | x | x | x | x | x | | | |
| MENB'1 | | | | | | | | | x |
| MENC1 | | x | x | | | x | | | x |
| MEND1 | | | | | | | | x | x |
| MENE1 | | x | | | | | | | x |
| MENF1 | | | | | | x | | | x |
| MENA2 | x | x | x | x | | | | | |
| MENA2b | x | x | | | | x | | | |
| MENB2 | x | x | x | | | x | | | |
| MENC2 | | x | | | | | | | |
| MENE2 | | | | | | | | | x |
| MENF2 | | | | | | x | x | | |
| MENF2/1 | | | | | | x | x | | |
| MENB3 | x | x | x | | | x | | | |
| MENB4 | x | x | x | | | x | | | |
| MENC4 | | x | | | | | | | |
| MENE4 | | x | | | | | | x | x |
| MENF4 | | | | | | x | x | | |
| MENB5 | x | x | x | | | x | | | |
| MENF5 | | | | | | x | x | | |
| MENB6 | x | x | x | | | x | | | |
| MENB'6 | | | | | | | | | x |
| MENC6 | | | | | | | | | x |
| MENF6 | | | | | | x | x | | |
| MENB7 | x | x | x | | | x | | | |
| MENB8 | x | x | x | x | x | x | | | |
| MENF8 | | | | | | x | x | | |
| MENB9 | x | x | x | x | x | x | | | |
| MENF9 | | | | | | x | x | | |
| MENB10 | x | x | x | x | x | x | | | |
| MENC10 | | | | | | | | | x |
| MENE10 | | x | | | | | | | x |
| MENB11 | x | x | x | | | x | | | |
| MENB'11 | | | | | | | | | x |
| MENB12 | x | x | x | x | x | x | | | |
| MENF12 | | | | | | x | x | | |

CH(F): Chemische Analyse Institut Fresenius
ISOT(N): Stabile O,H-Isotope und Tritium (Neuherberg)
U: Uran, spektralphotometrisch (PSI)
Rn: Radon (PSI)
Gase: Gelöste Gase (PSI)
U-Ser.: Uran-Serien (Alphaspektroskopie), AERE Harwell (J.P.L. Dearlove)
CH(C): Chemische Analyse (J. P. L. Dearlove)
SO4: Stabile Isotope an BaSO4-Niederschlägen (SURRC Glasgow)
Susp.: Suspensionsgehalt >0.2µ

| | *CH (F)* | *ISOT (N)* | *U* | *Rn* | *Gase* | *U-Ser.* | *CH (C)* | *SO4* | *Susp.* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| MENB13 | x | x | x | x | x | x | | | |
| MENC13 | | x | | | | | | | x |
| MEND13 | | | | | | | | | x |
| MENE13 | | x | | | | | | | x |
| MENF13 | | | | | | x | x | | |
| MENB14 | x | x | x | x | | x | | | |
| MEND14 | | | | | | | | | x |
| MENF14 | | | | | | x | x | | |
| MENB15 | x | | | | | x | | | |
| MENB16 | x | x | x | | | | | | |
| MENB17 | x | x | x | | | x | | | |
| MENF17 | | | | | | x | x | | |
| MENB18 | x | x | x | | | x | | | |
| MENC18 | | x | x | | | x | | x | x |
| MENB19 | x | x | x | x | | x | | | |
| MENB20 | x | x | x | | | x | | | |
| MENB21 | x | x | x | | | x | | | |
| MENB22 | x | x | x | | | x | | | |
| MEND22 | | | | | | | | | x |
| MENF22 | | | | | | x | x | | |
| MENB23 | | | | | | x | | | |
| MENB24 | | | | | | x | | | |
| MENC25 | | x | | | | | | | x |
| MENF25 | | | | | | x | x | | |
| MENC26 | | x | x | | | x | | | x |
| MENC26a | | | x | | | x | | | x |
| MEND26 | | | | | | | | | x |
| MENE26 | x | x | x | x | x | x | | x | x |
| MENF26 | | | | | | x | x | | x |
| MENC27 | | x | x | | | x | | | x |
| MEND27 | | | | | | | | | x |
| MENE27 | x | x | x | | | x | | | x |
| MENF27 | | | | | | x | x | | x |
| MENC28 | | x | x | | | | | | x |
| MEND28 | | | | | | | | | x |
| MENE28 | x | x | x | | | x | | | x |
| MENF28 | | | | | | x | x | | |
| MENC29 | | | | | | | | | x |
| MEND29 | | | | | | | | | x |
| MENF29 | | | | | | x | x | | x |
| MENF30 | | | | | | x | | | x |

CH(F): Chemische Analyse Institut Fresenius
ISOT(N): Stabile O,H-Isotope und Tritium (Neuherberg)
U: Uran, spektralphotometrisch (PSI)
Rn: Radon (PSI)
Gase: Gelöste Gase (PSI)
U-Ser.: Uran-Serien (Alphaspektroskopie), AERE Harwell (J.P.L. Dearlove)
CH(C): Chemische Analyse (J. P. L. Dearlove)
SO4: Stabile Isotope an BaSO4-Niederschlägen (SURRC Glasgow)
Susp.: Suspensionsgehalt >0.2µ

**Tabele 23: Suspendierte Stoffe im Grundwasser (>0.45µ)**

| | *Suspension mg/l* | *Illit rel%* | *Smektit rel%* | *Kaolinit rel%* | *IK* | *andere* |
|---|---|---|---|---|---|---|
| MENB`1 | 4.8 | 78 | 8 | 14 | | |
| MENC1 | 0.45 | 91 | 2 | 7 | 0.67 | |
| MEND1 | 0.70 | 88 | 5 | 7 | 0.61 | |
| MENE1 | 1.0 | 87 | 3 | 10 | 0.69 | |
| MENE4 | 2.2 | | | | | |
| MENB`6 | | 79 | 8 | 13 | | |
| MENC6 | 2.77 | 83 | 5 | 12 | | |
| MENC10 | 5.86 | 100 | | | | Quarz |
| MENE10 | 3.60 | 100 | | | | Quarz |
| MENB`11 | | 84 | 7 | 9 | 0.84 | |
| MENC13 | 0.73 | + | | | | |
| MEND13 | 0.06 | ++ | | | | |
| MENE13 | 0.074 | ++ | | + | | |
| MEND14 | 0.68 | | | | | |
| MENB`16 | | 87 | | 13 | | |
| MENC18 | 0.006 | | | | | |
| MEND22 | 382 | 82 | 9 | 9 | | |
| MENC25 | 3.41 | 82 | 3 | 15 | 0.99 | |
| MENC26 | 2.2 | | | | | U-Al-Si |
| MEND26 | 0.55 | | | | | |
| MENE26 | 2.0 | 86 | 5 | 9 | | |
| MENF26 | 3.4 | | | | | |
| MENC27 | 1.28 | | | | | Mu, Qz, KF |
| MEND27 | 1.30 | | | | | Mu, Qz, KF |
| MENE27 | 1.10 | 83 | 8 | 9 | 0.93 | |
| MEND28 | 2.64 | | | | | Mu, KF |
| MENE28 | 0.37 | + | | | | |
| MENF28 | 46 | | | | | |
| MENB`29 | | 84 | 8 | 8 | 0.65 | |
| MEND29 | 6670 | 100 | | | | |
| MENF29 | 592 | | | | | |

**Tabelle 24: O- und H-Isotope in Oberflächen- und Grundwässern**

| Probe | Höhe mü.M. | Temperatur | ∂18O | ∂D | Tritium TU |
|---|---|---|---|---|---|
| **Oberflächenwässer** | | | | | |
| MENB4 | 995 | 10.5 | -9.50 | -66.5 | 26.0 ± 1.9 |
| MENB5 | 970 | 10.7 | -9.49 | -67.2 | 26.9 ± 1.8 |
| MENC4 | 995 | | -9.95 | -68.7 | 23.2 ± 1.6 |
| MENE4 | 995 | 12.0 | -9.99 | -71.1 | 26.7 ± 1.9 |
| **Grundwässer** | | | | | |
| MENA1 | 705 | 10.5 | -10.43 | -72.0 | 15.2 ± 1.3 |
| MENA2 | 705 | 10.4 | -10.41 | -71.1 | 11.3 ± 1.1 |
| MENA2b | 705 | 10.4 | -10.32 | -70.8 | 10.3 ± 1.1 |
| MENB1 | 705 | 12.1 | -9.92 | -71.8 | 11.0 ± 1.0 |
| MENB2 | 705 | 10.4 | -10.14 | -72.7 | 14.3 ± 1.1 |
| MENB3 | 705 | 10.6 | -10.45 | -74.6 | 13.1 ± 1.1 |
| MENB6 | 705 | 11.2 | -10.29 | -72.9 | 11.8 ± 0.9 |
| MENB7 | 705 | 9.7 | -10.55 | -75.7 | 12.3 ± 1.0 |
| MENB8 | 670 | 11.3 | -10.15 | -74.6 | 7.5 ± 0.9 |
| MENB9 | 670 | 12.7 | -10.12 | -74.2 | 7.2 ± 0.7 |
| MENB10 | 670 | 14.1 | -10.08 | -74.0 | 4.2 ± 0.7 |
| MENB11 | 705 | 9.6 | -10.25 | -73.7 | 19.8 ± 1.5 |
| MENB12 | 705 | 11.1 | -10.36 | -72.3 | 11.9 ± 1.0 |
| MENB13 | 703 | 14.0 | -9.96 | -69.8 | 18.5 ± 1.4 |
| MENB14 | 703 | 12.8 | -9.93 | -69.2 | 8.9 ± 0.9 |
| MENB16 | 942 | | -9.54 | -66.9 | 12.4 ± 1.2 |
| MENB17 | 703 | | -10.17 | -71.5 | 14.8 ± 1.2 |
| MENB18 | 788 | 11.7 | -10.15 | -70.9 | 2.8 ± 0.7 |
| MENB19 | 883 | 10.3 | -10.65 | -75.7 | 25.9 ± 1.8 |
| MENB20 | 883 | 8.0 | -9.85 | -69.3 | 26.9 ± 1.8 |
| MENB21 | 690 | | -9.80 | -69.6 | 5.9 ± 0.9 |
| MENB22 | 680 | | -10.39 | -73.6 | 8.6 ± 0.8 |
| MENC1 | 705 | 12.4 | -10.28 | -71.4 | 14.9 ± 1.2 |
| MENC2 | 705 | 11.0 | -10.22 | -71.4 | 9.1 ± 0.8 |
| MENC13 | 703 | 13.9 | -10.20 | -71.4 | 19.0 ± 1.4 |
| MENC18 | 788 | | -10.24 | -71.3 | 3.8 ± 0.7 |
| MENC25 | 705 | 10.0 | -10.26 | -71.7 | 14.3 ± 1.2 |
| MENC26 | 705 | | -10.29 | -72.1 | 22.3 ± 1.6 |
| MENC27 | 705 | | -10.28 | -71.2 | 24.4 ± 1.8 |
| MENE1 | 705 | 12.7 | -10.22 | -71.0 | 17.9 ± 1.3 |
| MENE2 | 705 | 12.2 | -10.14 | -71.1 | 7.1 ± 0.7 |
| MENE10 | 670 | 15.0 | -10.14 | -71.8 | 6.1 ± 0.7 |
| MENE13 | 703 | 14.2 | -10.17 | -70.9 | 19.7 ± 1.5 |
| MENE26 | 705 | 13.0 | -10.20 | -71.3 | 25.3 ± 1.7 |
| MENE27 | 705 | 12.7 | -10.23 | -71.2 | 25.5 ± 1.8 |
| MENE28 | 705 | 12.7 | -10.07 | -71.0 | 22.9 ± 1.6 |

Die Messfehler (2fache Standardabweichung) betragen bei den ∂D-Werten ± 1‰, bei den ∂18O-Werten ± 0.15 ‰.

**Tabelle 25:** Li-, B- und U-Gehalte einiger Proben (ppm)

| *Probe* | *Li* | *B* | *U* | |
|---|---|---|---|---|
| MV1 | 127 | n.b. | 11.5 | Frischer Granit, Menzenschwand Vorderdorf |
| M34/1 | 85 | 23 | 16.3 | Frischer Granit, 240 mS, Grube Krunkelbach |
| M14/1 | 68 | 23 | 15.1 | Leicht umgewandelter Granit |
| M14/2 | 72 | 28 | 36.5 | Mittelstark umgewandelter Granit |
| M14/3 | 1357 | 121 | 204 | Stark umgewandelter Granit, Nebengestein Gang 1 |
| M30/4 | 107 | 34 | 190 | Stark umgewandelter Granit |
| M41/4 | 186 | 57 | 9.9 | Tonreiche Kluftfüllung, Krunkelbachstörung |
| 5b | 5926 | n.b. | 1300* | Illit-Cookeit-Drusenfüllung, G 2, 240 mS |

*Mikrosondenanalyse

**Tabelle 26: C-Isotope und stabile Isotope im gelösten Sulfat (Wasserproben)**

*C-Isotope in Wasserproben*

| | $\partial^{13}C$ | $^{14}C$ (pmc) | $CO_2$ (tot) mmol/l |
|---|---|---|---|
| MENA2 | -19.0 | 69.3 | 1.03 |
| MENB13 | n.b. | 65.0 | 0.73 |
| MENB10 | -18.0 | 64.0 | 0.83 |

*Stabile Isotope im gelösten Sulfat*

| | $\partial^{34}S$ | $\partial^{18}O$ | $SO_4$ ppm |
|---|---|---|---|
| MENE4 | +4.7 | +6.6 | 4.0 |
| MEND1 | +3.4 | n.b. | 3.8 |
| MENC18 | +3.0 | +3.1 | 4.0 |
| MENE26 | +0.8 | -2.4 | 26.2 |

**Tabelle 27: Vergleich von Wasseranalysen aus der Region Menzenschwand - Südschwarzwald**

| | | Niederschl. | Feldberg | Menz. Alb | KB | GKB 1971 | GKB 1986 | Gang 2 | Tiefbr. | Goerwihl | Grafenh. | S. Blasien |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| pH | | 4.43 | 6.58 | 6.65 | 6.68 | n.b. | 6.7 | 6.45 | 6.4 | 5.76 | 5.88 | 6.74 |
| DOC | ppm | n.b. | n.b. | 4.6 | 2.7 | n.b. | 0.56 | 1.07 | n.b. | 0.76 | 0.59 | 0.79 |
| Na | ppm | 0.41 | 1.38 | 3.3 | 1 | 2.99 | 3.43 | 3.33 | n.b. | 2.9 | 4.6 | 2.8 |
| K | ppm | 0.19 | 0.2 | 0.45 | 0.29 | 1.02 | 0.89 | 1.07 | n.b. | 0.4 | 1.9 | 0.6 |
| Mg | ppm | 0.15 | 0.48 | 0.5 | 0.6 | 0.85 | 1.14 | 1.05 | 6.1 | 0.4 | 1.5 | 1.2 |
| Ca | ppm | 0.63 | 2.79 | 4.6 | 3.5 | 9.82 | 12.07 | 14.7 | 14.0 | 3.0 | 5.8 | 10.7 |
| Fe | ppm | n.b. | 0.03 | 0.11 | 0.04 | 0.04 | 0.1 | 0.02 | 0.01 | <0.005 | <0.005 | 0.01 |
| Mn | ppm | n.b. | n.b. | 0.01 | 0.01 | n.b. | 0.01 | 0.02 | 0.05 | <0.002 | <0.002 | 0.01 |
| Al | ppm | n.b. | n.b. | 0.32 | 0.38 | n.b. | 0.16 | 0.29 | n.b. | 0.009 | 0.008 | 0.014 |
| As | ppm | n.b. | n.b. | 0.001 | 0.001 | n.b. | 0.02 | 0.004 | n.b. | 0.003 | 0.003 | 0.003 |
| Ba | ppm | n.b. | n.b. | 0.01 | 0.02 | n.b. | 0.44 | 0.31 | n.b. | 0.43 | 0.43 | 0.22 |
| F | ppm | n.b. | n.b. | 0.06 | 0.04 | n.b. | 1.79 | 2.00 | n.b. | 0.29 | 0.28 | 0.96 |
| Cl | ppm | 0.7 | n.b. | 4.8 | 0.7 | 3.37 | 0.92 | 0.85 | 2.2 | 1.0 | 5.2 | 2.3 |
| NO3 | ppm | 1.44 | 0.4 | 2.3 | 1.4 | 1.24 | 1.45 | 2.77 | 2.3 | 1.8 | 9.0 | 1.3 |
| SO4 | ppm | 4.14 | n.b. | 6.1 | 4.9 | 3.17 | 4.79 | 33.7 | 19 | 1.0 | 3.0 | 4.0 |
| PO4 | ppm | 0.02 | n.b. | 0.5 | 0.1 | 0.01 | 0.14 | 0.01 | 0.04 | 0.24 | 0.17 | 0.09 |
| HCO3 | ppm | n.b. | n.b. | 15 | 12 | 34.8 | 45.1 | 16.7 | 30.5 | 18.0 | 20.7 | 37.0 |
| SiO2 | ppm | n.b. | n.b. | 6.7 | 5.6 | 9.2 | 15.6 | 15.3 | n.b. | 16.1 | 24 | 13.9 |
| O2 | ppm | n.b. | 8.16 | n.b. | n.b. | 9.53 | 8.56 | n.b. | 3.8 | 11.4 | 10.6 | |
| U | ppb | n.b. | n.b. | 0.14 | 1.40 | 16 | 18.8 | 1870 | n.b. | 0.43 | 0.30 | 0.54 |
| 234/238-U | AR | n.b. | n.b. | 0.95 | 1.06 | n.b. | 0.95 | 1.00 | n.b. | 1.3 | 1.2 | 1.1 |
| 226-Ra | dpm/l | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | 6.11 | 5.72 | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. |
| 222-Rn | Bq/l | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | 1162 | 988 | 851 | n.b. | 463 | 155 | 118 |
| Tritium | TU | n.b. | n.b. | 26.9 | 25.3 | n.b. | 12.4 | 24.1 | n.b. | 57.3 | 76.2 | 48.4 |
| TDM | ppm | | | 49.4 | 33.3 | 66.5 | 88.6 | 95.1 | 74.2 | 57.7 | 77.2 | 75.9 |

*Niederschl.:* Niederschlag auf dem Feldberg, Mittel der Jahresmittelwerte 1956 - 1964 aus RIEHM et al. (1965)
*Feldberg:* Oberflächenwässer auf dem Feldberg, Mittelwert von 9 Probestellen im Einzugsgebiet des Feldsees (aus WARNKE & BOGENRIEDER 1985)
*Menz. Alb:* Menzenschwander Alb, MENB-Probe, 25.8.86. U: Mittel der MENB, F-Proben
*KB* Krunkelbach, MENB-Probe, 25.8.86, U: Mittel der MENB, F-Proben
*GKB 1971:* Probe aus einer 110 m tiefen Bohrung in die Lagerstätte im Jahr 1971 (CARLE 1975)
*GKB 1986:* Mittel von 19 Grundwässern der Grube Krunkelbach, nicht im Erz fliessend (MENB-Proben), 25. - 27.8.86
*Gang 2:* Mittel von 3 im Erzgang 2 fliessenden Wässern (MENE-Proben), 8.7.87
*Tiefbr. :* Tiefbrunnen Menzenschwand (im Quartär), PRIER (1981)
*Goerwihl:* Nagra Regionalprogramm Nr. 167, Goerwihl, 18.9.85
*Grafenh. :* Nagra Regionalprogramm Nr. 150, Grafenhausen, 3.3.82
*St. Blasien:* Nagra Regionalprogramm Nr. 165, Erzgrubenquelle St. Blasien, 19.9.85

**Tabelle 28: Chemische Analysen von Grund- und Oberflächenwässern, Menzenschwand, Südschwarzwald**

| | | MENA1 | MENA2 | MENA2b | MENB1 | MENB2 | MENB3 | MENB4 | MENB5 | MENB6 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Datum | | 850919 | 850919 | 850919 | 860826 | 860826 | 860825 | 860825 | 860825 | 860825 |
| | *Einheit* | | | | | | | | | |
| Höhe | m.ü.M. | 705 | 705 | 705 | 705 | 705 | 705 | 995 | 970 | 705 |
| pH | | 6.35 | 6.20 | n.b. | 6.90 | 6.30 | 6.90 | 6.20 | 6.80 | 6.60 |
| Leitfähigkeit | µS/cm | 58 | 73 | 78 | 72 | 69 | 69 | 25 | 47 | 66 |
| Temperatur | °C | 10.5 | 10.4 | 10.4 | 12.1 | 10.4 | 10.6 | 10.5 | 10.7 | 11.2 |
| DOC | mg/l | 0.62 | 0.62 | 0.75 | 0.7 | 0.54 | 0.57 | 2.7 | 4.6 | 0.37 |
| Na | mg/l | 3.00 | 3.40 | 3.00 | 3.00 | 2.20 | 2.20 | 1.00 | 3.30 | 2.20 |
| K | mg/l | 1.3 | 0.9 | 1 | 1 | 0.66 | 0.69 | 0.29 | 0.45 | 0.77 |
| Mg | mg/l | 0.5 | 0.6 | 0.6 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.6 | 0.5 | 0.9 |
| Ca | mg/l | 7.1 | 10 | 9.7 | 11 | 9 | 9.8 | 3.5 | 4.6 | 10 |
| Fe (tot) | mg/l | 0.35 | <0.005 | n.b. | 0.64 | <0.005 | <0.005 | 0.041 | 0.11 | 0.014 |
| Mn | mg/l | 0.005 | 0.002 | <0.002 | 0.011 | 0.002 | 0.07 | 0.009 | 0.012 | 0.007 |
| Al | mg/l | 0.22 | 0.008 | 0.054 | 0.33 | 0.022 | 0.23 | 0.38 | 0.32 | 0.19 |
| As | mg/l | 0.097 | 0.020 | 0.016 | 0.012 | 0.012 | 0.013 | 0.001 | 0.001 | 0.010 |
| Ba | mg/l | 0.57 | 0.41 | 0.48 | 0.53 | 0.42 | 0.42 | 0.024 | 0.014 | 0.55 |
| Se | mg/l | <0.0005 | <0.0005 | <0.0005 | <0.0005 | <0.0005 | 0.001 | <0.0005 | <0.0005 | <0.0005 |
| F | mg/l | 1.8 | 1.75 | 1.8 | 2.1 | 1.9 | 1.8 | 0.04 | 0.06 | 1.9 |
| Cl | mg/l | 1 | 0.9 | 1.5 | 1.2 | 0.9 | 0.9 | 0.7 | 4.8 | 0.9 |
| NO3 | mg/l | 1.9 | 1.9 | n.b. | 1.4 | 1.8 | 1.8 | 1.4 | 2.3 | 1.7 |
| SO4 | mg/l | 6.00 | 6.00 | n.b. | 4.40 | 4.50 | 4.60 | 4.90 | 6.10 | 4.90 |
| PO4 | mg/l | 0.13 | 0.06 | 0.23 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.5 | 0.1 |
| HCO3 | mg/l | 22 | 31 | 31 | 55 | 28 | 34 | 12 | 15 | 31 |
| SiO2 | mg/l | 15.6 | 12.6 | 12.4 | 16.8 | 11.2 | 11.4 | 5.6 | 6.7 | 11.1 |
| U (PSI) | µg/l | 5.72 | 12.9 | n.b. | 9.00 | 10.4 | 17.2 | 0.14 | 0.20 | 8.67 |
| U (Harwell) | µg/l | 5.8 | n.b. | 21.9 | 13.3 | 16.7 | 21.0 | 0.15 | 1.7 | 9.3 |
| 234/238-U | AR | 0.88 | n.b. | 0.97 | 0.89 | 0.96 | 0.92 | 1.06 | 0.95 | 0.90 |
| 226-Ra | dpm/l | n.b. | n.b. | n.b. | 6.5 | 8.35 | 10.56 | n.b. | n.b. | 3.96 |
| TDM | ppm | 62.7 | 70.8 | 62.6 | 99.1 | 62.2 | 69.5 | 33.3 | 49.4 | 66.6 |
| Ionenbilanz | meq.% | -12.5 | -7.7 | 7.3 | -34.2 | -6.3 | -9.8 | -4.9 | -11.5 | -4.6 |

| | Einheit | MENB7 860826 | MENB8 860826 | MENB9 860826 | MENB10 860826 | MENB11 860826 | MENB12 860826 | MENB13 860826 | MENB14 860826 | MENB15 860826 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Höhe | m.ü.M. | 705 | 670 | 670 | 670 | 705 | 705 | 703 | 703 | 705 |
| pH | | 6.30 | 6.50 | 6.50 | 6.50 | 6.50 | 6.50 | 6.50 | 6.90 | 7.00 |
| Leitfähigkeit | µS/cm | 86 | 85 | 79 | 77 | 68 | 65 | 81 | 92 | 135 |
| Temperatur | °C | 9.7 | 11.3 | 12.7 | 14.1 | 9.6 | 11.1 | 14.0 | 12.8 | n.b. |
| DOC | mg/l | 0.32 | 0.33 | 0.31 | 0.39 | 0.48 | 0.48 | 0.69 | 0.68 | 0.49 |
| Na | mg/l | 2.80 | 2.70 | 3.00 | 2.70 | 2.90 | 2.40 | 3.90 | 4.20 | 4.60 |
| K | mg/l | 0.65 | 0.7 | 0.86 | 0.85 | 0.89 | 1.1 | 0.97 | 0.94 | 0.77 |
| Mg | mg/l | 1.2 | 1.1 | 1.2 | 1.5 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 1 | 2 |
| Ca | mg/l | 14 | 12 | 13 | 9.7 | 10 | 7.7 | 10 | 13 | 22 |
| Fe (tot) | mg/l | <0.005 | 0.007 | <0.005 | 0.006 | 0.086 | 0.29 | 0.013 | <0.005 | 0.009 |
| Mn | mg/l | <0.002 | 0.005 | 0.003 | 0.003 | 0.006 | 0.006 | 0.007 | 0.002 | 0.005 |
| Al | mg/l | 0.021 | 0.021 | 0.008 | 0.1 | 0.24 | 0.45 | 0.015 | 0.22 | 0.018 |
| As | mg/l | 0.015 | 0.015 | 0.011 | 0.014 | 0.007 | 0.011 | 0.012 | 0.012 | 0.033 |
| Ba | mg/l | 0.43 | 0.41 | 0.4 | 0.42 | 0.67 | 0.62 | 0.53 | 0.61 | 0.36 |
| Se | mg/l | <0.0005 | <0.0005 | <0.0005 | <0.0005 | <0.0005 | <0.0005 | 0.001 | <0.0005 | <0.0005 |
| F | mg/l | 1.7 | 1.8 | 1.8 | 2.4 | 1.8 | 1.8 | 1.7 | 1.9 | 1.6 |
| Cl | mg/l | 0.9 | 0.8 | 0.9 | 0.8 | 1 | 0.9 | 0.9 | 1 | 1 |
| NO3 | mg/l | 1.5 | 1.3 | 1.3 | 1 | 1.8 | 1.5 | 1.5 | 1.2 | 0.8 |
| SO4 | mg/l | 5.00 | 5.30 | 4.50 | 5.10 | 4.80 | 4.90 | 4.60 | 3.50 | 5.50 |
| PO4 | mg/l | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.3 | 0.1 | 0.2 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| HCO3 | mg/l | 49 | 40 | 52 | 37 | 34 | 28 | 40 | 49 | 89 |
| SiO2 | mg/l | 13.4 | 12.9 | 15 | 14.5 | 13.6 | 12.4 | 18.7 | 24.2 | 19.8 |
| U (PSI) | µg/l | 11.4 | 11.6 | 11.2 | 13.1 | 4.40 | 7.15 | 10.8 | 8.85 | 50.3 |
| U (Harwell) | µg/l | 11.9 | 13.1 | 12.7 | 18.7 | 20.7 | 10.4 | 13.0 | 16.1 | 43.8 |
| 234/238-U | AR | 0.97 | 0.89 | 0.89 | 0.92 | 0.91 | 0.93 | 0.79 | 0.99 | 1.17 |
| 226-Ra | dpm/l | 3.23 | 2.42 | 2.91 | 2.45 | 10.13 | 6.29 | 3.57 | 4.27 | 1.89 |
| TDM | ppm | 91.0 | 79.5 | 94.4 | 76.8 | 73.3 | 63.6 | 84.5 | 101.6 | 148.1 |
| Ionenbilanz | meq.% | -10.2 | -7.2 | -18.1 | -11.6 | -5.2 | -5.8 | -11.4 | -5.7 | -21.0 |

| | | MENB16 | MENB17 | MENB18 | MENB19 | MENB20 | MENB21 | MENB22 | MENE26 | MENE27 | MENE28 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 860826 | 860827 | 860827 | 860827 | 860827 | 8609 | 8609 | 870708 | 870708 | 870708 |
| | *Einheit* | | | | | | | | | | |
| Höhe | m.ü.M. | 942 | 703 | 788 | 883 | 883 | 690 | 680 | 705 | 705 | 705 |
| pH | | 7.06 | 7.10 | 6.50 | 6.60 | 6.55 | 7.50 | 7.05 | 6.57 | 6.35 | 6.42 |
| Leitfähigkeit | µS/cm | 76 | 73 | 106 | 61 | 89 | 134 | 88 | 92 | 108 | 94 |
| Temperatur | °C | n.b. | n.b. | 11.7 | 10.3 | 8.0 | n.b. | n.b. | 13.0 | 12.7 | 12.7 |
| DOC | mg/l | 0.62 | 0.65 | 0.42 | 0.61 | 1.9 | 0.32 | 0.4 | 0.9 | 1.2 | 1.1 |
| Na | mg/l | 2.70 | 5.10 | 7.50 | 2.90 | 1.40 | 5.70 | 3.70 | 3.40 | 3.20 | 3.40 |
| K | mg/l | 1 | 1.3 | 0.78 | 0.59 | 0.56 | 1.2 | 1.6 | 1 | 1 | 1.2 |
| Mg | mg/l | 1.1 | 0.8 | 1.1 | 0.8 | 1.6 | 1.8 | 1.3 | 0.98 | 1.11 | 1.05 |
| Ca | mg/l | 10 | 8.4 | 14 | 8.7 | 15 | 19 | 13 | 13 | 18 | 13 |
| Fe (tot) | mg/l | 0.35 | 0.018 | <0.005 | 0.006 | 0.25 | 0.096 | 0.48 | <0.005 | 0.046 | 0.01 |
| Mn | mg/l | 0.02 | 0.002 | <0.002 | <0.002 | 0.005 | 0.03 | 0.078 | 0.063 | <0.002 | <0.002 |
| Al | mg/l | 0.38 | 0.013 | 0.25 | 0.25 | 0.12 | 0.15 | 0.31 | 0.25 | 0.38 | 0.25 |
| As | mg/l | 0.015 | 0.014 | 0.040 | 0.014 | 0.006 | 0.036 | 0.022 | 0.005 | 0.002 | 0.004 |
| Ba | mg/l | 0.76 | 0.22 | 0.34 | 0.21 | 0.42 | 0.35 | 0.4 | 0.3 | 0.33 | 0.29 |
| Se | mg/l | <0.0005 | <0.0005 | <0.0005 | <0.0005 | <0.0005 | <0.0005 | <0.0005 | <0.0005 | <0.0005 | <0.0005 |
| F | mg/l | 2.1 | 2.1 | 2 | 1.4 | 0.67 | 1.7 | 1.9 | 2 | 2.1 | 2 |
| Cl | mg/l | 1.2 | 1.2 | 0.9 | 0.9 | 1.3 | 0.5 | 0.5 | 0.64 | 1 | 0.92 |
| NO3 | mg/l | 1.8 | 1.7 | 1 | 2.8 | 1.8 | 0.5 | 1.2 | 2.4 | 2.4 | 3.5 |
| SO4 | mg/l | 6.50 | 4.50 | 4.00 | 4.30 | 5.20 | 5.40 | 6.00 | 26.20 | 44.00 | 31.00 |
| PO4 | mg/l | 0.3 | 0.1 | 0.2 | 0.1 | 0.1 | 0.4 | 2 | 0 | 0.04 | 0 |
| HCO3 | mg/l | 34 | 34 | 64 | 31 | 49 | 70 | 43 | 19 | 16 | 15 |
| SiO2 | mg/l | 15 | 15.9 | 25.3 | 13.8 | 8.7 | 20 | 17 | 15 | 15 | 16 |
| U (PSI) | µg/l | 165 | 28.9 | 78.4 | 8.54 | 13.3 | 35.4 | 19.0 | 1420 | 1570 | 2620 |
| U (Harwell) | µg/l | n.b. | 41.3 | 110 | 9.3 | 15.0 | 32.1 | 15.0 | 1560 | 1698 | 2828 |
| 234/238-U | AR | n.b. | 0.96 | 1.13 | 0.88 | 0.92 | 1.00 | 0.97 | 1.00 | 0.99 | 1.01 |
| 226-Ra | dpm/l | n.b. | 8.81 | 4.69 | 3.36 | 6.98 | 4.02 | 1.98 | n.b. | n.b. | n.b. |
| TDM | ppm | 77.8 | 76.0 | 121.8 | 68.4 | 88.0 | 127.2 | 92.9 | 86.4 | 107.4 | 91.3 |
| Ionenbilanz | meq.% | -9.5 | -7.9 | -11.2 | -7.1 | -3.9 | 1.1 | 0.2 | -6.7 | -14.0 | -10.8 |

**Tabelle 29: Differenzen im Karbonatsystem**

(Alle Angaben in mmol/l)

| *Probe* | *$CO_2(tot)$* (gemessen) | *$CO_2(tot)$* (berechnet aus $HCO_3^-$, pH) |
|---|---|---|
| MENB1 | 0.76 | 1.21 |
| MENB8 | 0.87 | 1.25 |
| MENB9 | 0.85 | 1.60 |
| MENB10 | 0.82 | 1.13 |
| MENB12 | 0.77 | 0.88 |
| MENB13 | 0.73 | 1.22 |
| MENE26 | 0.47 | 0.53 |

| *Probe* | *$HCO_3^-$* (gemessen) | *$HCO_3^-$* (berechnet aus pH, $CO_2$tot) |
|---|---|---|
| MENB1 | 0.90 | 0.59 |
| MENB8 | 0.66 | 0.50 |
| MENB9 | 0.85 | 0.49 |
| MENB10 | 0.61 | 0.47 |
| MENB12 | 0.46 | 0.44 |
| MENB13 | 0.66 | 0.42 |
| MENE26 | 0.31 | 0.30 |

| *Probe* | *pH* (gemessen) | *pH* (berechnet aus $CO_2$tot, $HCO_3^-$) |
|---|---|---|
| MENB1 | 6.9 | --* |
| MENB8 | 6.5 | 5.9 |
| MENB9 | 6.5 | --* |
| MENB10 | 6.5 | 5.9 |
| MENB12 | 6.5 | 6.2 |
| MENB13 | 6.5 | 5.4 |
| MENE26 | 6.6 | 6.0 |

* ($HCO_3^- > CO_2$tot)

**Tabelle 30: Radionukliddaten von Wasserproben (J.P.L. Dearlove, AERE Harwell; Radon: O. Antonsen, PSI)**

Konzentrationen in dpm/l. Verhältnisse = Aktivitätsverhältnisse
Fehlerangabe: 1-Sigma Countstatistikfehler der alphaspektroskopischen Messung. 222-Rn: ± 10 rel%.

| | *MENA1* | *MENB1* | *MENC1* | *MENF1* | *MENA2* | *MENB2* | *MENF2* | *MENF2/1* | *MENB3* | *MENB4* | *MENF4* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 238-U | 4.35 ± 0.06 | 9.93 ± 1.02 | 5.75 ± 0.11 | 7.08 ± 0.12 | 16.38 ± 0.22 | 12.50 ± 0.64 | 9.52 ± 0.12 | 19.56 ± 0.49 | 15.70 ± 0.73 | 0.11 ± 0.02 | 0.10 ± 0.01 |
| 232-Th | 0.030 ± 0.003 | 0.06 ± 0.01 | 0.001 ± 0.001 | 0.030 ± 0.005 | 0.010 ± 0.002 | 0.40 ± 0.02 | 0.001 ± 0.001 | 0.02 ± 0.01 | 0.040 ± 0.004 | 0.010 ± 0.003 | 0.003 ± 0.001 |
| 226-Ra | n.b. | 6.50 ± 0.38 | 5.31 ± 0.06 | | n.b. | 8.35 ± 0.09 | | | 10.56 ± 0.08 | n.b. | |
| 228-Ra | n.b. | 0.38 ± 0.09 | n.b. | | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. |
| 222-Rn | n.b. | 95340 | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. |
| 234-U/238-U | 0.88 ± 0.01 | 0.89 ± 0.02 | 0.92 ± 0.02 | 0.92 ± 0.02 | 0.97 ± 0.01 | 0.96 ± 0.01 | 0.98 ± 0.01 | 0.98 ± 0.02 | 0.92 ± 0.01 | 1.06 ± 0.24 | 1.21 ± 0.09 |
| 230-Th/234-U | 0.14 ± 0.01 | 0.11 ± 0.01 | 0.004 ± 0.001 | 0.13 ± 0.01 | 0.04 ± 0.001 | 0.26 ± 0.02 | 0.02 ± 0.001 | 0.26 ± 0.03 | 0.04 ± 0.002 | 0.63 ± 0.13 | 0.18 ± 0.02 |
| 230-Th/232-Th | 16.01 ± 1.59 | 17.71 ± 2.08 | 14.00 ± 10 | 32.8 ± 5.4 | 55.8 ± 10.0 | 7.84 ± 0.34 | 140 ± 10 | 283 ±10 | 14.57 ± 1.54 | 5.64 ± 1.50 | 6.58 ± 2.19 |
| 228-Ra/226-Ra | n.b. | 0.06 ± 0.01 | n.b. | 0.07 ± 0.01 | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. |

| | *MENB5* | *MENF5* | *MENB6* | *MENF6* | *MENB7* | *MENB8* | *MENF8* | *MENB9* | *MENF9* | *MENB10* | *MENB11* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 238-U | 1.25 ± 0.07 | 0.85 ± 0.04 | 6.95 ± 0.25 | 8.45 ± 0.13 | 8.89 ± 0.43 | 9.83 ± 0.99 | 9.90 ± 0.14 | 9.49 ± 0.94 | 8.27 ± 0.11 | 13.94 ± 0.96 | 15.45 ± 1.91 |
| 232-Th | 0.010 ± 0.002 | 0.010 ± 0.001 | 0.060 ± 0.01 | 0.002 ± 0.002 | 0.010 ± 0.002 | 0.005 ± 0.002 | 0.005 ± 0.002 | 0.010 ± 0.002 | 0.002 ± 0.001 | 0.010 ± 0.003 | 0.430 ± 0.02 |
| 226-Ra | n.b. | | 3.96 ± 0.03 | | 3.23 ± 0.06 | 2.42 ± 0.03 | | 2.91 ± 0.07 | | 2.45 ± 0.04 | 10.13 ± 0.15 |
| 228-Ra | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | 0.25 ± 0.02 | | 0.30 ± 0.02 | | 0.22 ± 0.02 | n.b. |
| 222-Rn | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | 44100 | n.b. | 39720 | n.b. | 52740 | n.b. |
| 234-U/238-U | 0.95 ± 0.04 | 1.07 ± 0.05 | 0.90 ± 0.01 | 0.94 ± 0.01 | 0.97 ± 0.01 | 0.89 ± 0.02 | 0.94 ± 0.01 | 0.89 ± 0.02 | 0.88 ± 0.01 | 0.92 ± 0.01 | 0.91 ± 0.02 |
| 230-Th/234-U | 0.46 ± 0.03 | 0.05 ± 0.004 | 0.14 ± 0.01 | 0.05 ± 0.003 | 0.03 ± 0.002 | 0.01 ± 0.002 | 0.003 ± 0.0004 | 0.01 ± 0.001 | 0.006 ± 0.001 | 0.01 ± 0.001 | 0.54 ± 0.07 |
| 230-Th/232-Th | 57.1 ± 10.0 | 4.79 ± 0.73 | 14.88 ± 1.18 | 207 ± 10 | 31.2 ± 7.7 | 24.8 ± 9.7 | 6.02 ± 2.15 | 5.47 ± 1.19 | 25.8 ± 10 | 16.15 ± 5.08 | 17.50 ± 0.66 |
| 228-Ra/226-Ra | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | 0.10 ±0.01 | 0.11 ± 0.01 | 0.10 ± 0.01 | 0.08 ± 0.01 | 0.09 ± 0.01 | n.b. |

| | *MENB12* | *MENF12* | *MENB13* | *MENF13* | *MENB14* | *MENF14* | *MENB15* | *MENB17* | *MENF17* | *MENB18* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 238-U | 7.80 ± 1.07 | 5.71 ± 0.11 | 9.74 ± 0.64 | 8.16 ± 0.11 | 12.00 ± 0.89 | 6.78 ± 0.08 | 32.75 ± 2.41 | 30.83 ± 2.16 | 1000 ± 123 | 82.04 ± 5.27 |
| 232-Th | 0.250 ± 0.02 | 0.010 ±0.002 | 0.004 ± 0.001 | 0.001 ± 0.001 | 0.020 ± 0.003 | 0.004 ± 0.001 | 0.020 ± 0.004 | 0.010 ± 0.002 | 0.010 ± 0.01 | 0.001 ± 0.001 |
| 226-Ra | 6.29 ± 0.06 | | 3.57 ± 0.06 | | 4.27 ± 0.10 | | 1.89 ± 0.04 | 8.81 ± 0.08 | | 4.69 ± 0.06 |
| 228-Ra | 0.75 ± 0.05 | | 0.37 ±0.02 | | n.b. | n.b. | n.b. | 0.32 0.03 | | 0.28 ± 0.12 |
| 222-Rn | 43620 | n.b. | 62040 | n.b. | 67380 | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. |
| 234-U/238-U | 0.93 ± 0.04 | 0.92 ± 0.02 | 0.79 ± 0.01 | 0.80 ± 0.01 | 0.99 ± 0.02 | 1.04 ± 0.01 | 1.17 ± 0.01 | 0.96 ± 0.01 | 1.00 ± 0.01 | 1.13 ± 0.01 |
| 230-Th/234-U | 0.23 ± 0.03 | 0.06 ± 0.003 | 0.01 ± 0.001 | 0.01 ± 0.001 | 0.21 ± 0.02 | 0.08 ± 0.003 | 0.04 ± 0.004 | 0.02 ± 0.002 | 0.003 ± 0.0001 | 0.003 ± 0.0004 |
| 230-Th/232-Th | 6.70 ± 0.48 | 23.90 ± 3.92 | 21.49 ± 8.62 | 58.9 ± 10 | 170 ± 10 | 123.4 ± 10 | 83.3 ± 10 | 126.4 ± 10 | 341.5 ± 10 | 165.8 ± 10 |
| 228-Ra/226-Ra | 0.12 ± 0.01 | n.b. | 0.10 ± 0.01 | | n.b. | n.b. | n.b. | 0.04 ± 0.004 | | 0.06 ± 0.03 |

| | *MENC18* | *MENB19* | *MENB20* | *MENB21* | *MENB22* | *MENF22* | *MENB23* | *MENF25* | *MENC26* | *MENC26A* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 238-U | 52.73 ± 0.71 | 6.98 ± 0.28 | 11.22 ± 0.44 | 23.97 ± 0.53 | 11.22 ± 0.22 | 10.32 ± 0.18 | 30.89 ± 2.47 | 2.71 ± 0.05 | 1282 ± 119 | 2948 ± 141 |
| 232-Th | 0.003 ± 0.001 | 0.006 ± 0.002 | 0.050 ± 0.004 | 0.070 ± 0.01 | 0.080 ± 0.01 | 0.004 ± 0.001 | 0.002 ± 0.001 | 0.010 ± 0.002 | 0.070 ± 0.04 | 0.007 ± 0.002 |
| 226-Ra | 4.35 ± 0.06 | 3.36 ± 0.05 | 6.98 ± 0.07 | 4.02 ± 0.06 | 1.98 ± 0.04 | | 4.19 ± 0.06 | | 2.30 ± 0.04 | 6.92 ± 0.07 |
| 228-Ra | n.b. | 0.57 ± 0.15 | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. |
| 222-Rn | n.b. | 69420 | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. |
| 234-U/238-U | 1.10 ± 0.01 | 0.88 ± 0.02 | 0.92 ± 0.01 | 1.00 ± 0.01 | 0.97 ± 0.01 | 0.97 ± 0.02 | 1.25 ± 0.01 | 0.90 ± 0.02 | 1.00 ± 0.01 | 0.99 ± 0.02 |
| 230-Th/234-U | 0.001 ± 0.0004 | 0.06 ± 0.004 | 0.14 ± 0.01 | 0.09 ± 0.003 | 0.06 ± 0.002 | 0.003 ± 0.0001 | 0.005 ± 0.001 | 0.11 ± 0.01 | 0.001 ± 0.0004 | 0.002 - |
| 230-Th/232-Th | 12.3 ± 6.2 | 56.7 ± 10 | 32.6 ± 3.1 | 30.7 ± 3.1 | 8.52 ± 0.73 | 6.40 ± 1.89 | 113.2 ± 10 | 28.5 ± 6.2 | 9.85 ± 5.24 | 26.15 ± 6.47 |
| 228-Ra/226-Ra | n.b. | 0.17 ± 0.04 | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. |

| | *MENE26* | *MENF26* | *MENC27* | *MENE27* | *MENF27* | *MENE28* | *MENF28* | *MENF29* | *MENF29/1* | *MENF29/2* | *MENF30* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 238-U | 1166 ± 14 | 856 ± 46 | 1193 ± 60 | 1269 ± 14 | 166 ± 3 | 2114 ± 27 | 1293 ± 67 | 22.89 ± 0.40 | 22.90 ± 0.54 | 11.18 ± 0.29 | 6.54 ± 0.11 |
| 232-Th | 0.040 ± 0.02 | 0.110 ± 0.04 | 0.020 ± 0.04 | 0.090 ± 0.03 | 0.030 ± 0.03 | 0.010 ± 0.01 | 0.050 ± 0.02 | 0.010 ± 0.002 | <0.001 | 0.030 ± 0.025 | 0.003 ± 0.001 |
| 226-Ra | | | 8.82 ± 0.08 | | | | | | | | |
| 228-Ra | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | | n.b. | | | n.b. | n.b. | n.b. |
| 222-Rn | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. |
| 234-U/238-U | 1.00 ± 0.01 | 0.98 ± 0.02 | 0.98 ± 0.02 | 0.99 ± 0.01 | 0.97 ± 0.01 | 1.01 ± 0.01 | 0.97 ± 0.01 | 0.99 ± 0.01 | 1.02 ± 0.02 | 0.97 ± 0.03 | 0.87 ± 0.01 |
| 230-Th/234-U | | 0.001 ± 0.0001 | 0.0003 ± 0.0003 | | 0.03 ± 0.004 | | 0.0002 ± 0.0002 | 0.001 ± 0.0004 | 0.03 ± 0.004 | 0.03 ± 0.005 | 0.05 ± 0.01 |
| 230-Th/232-Th | 80.7 ± 10 | 8.9 ± 3.5 | 16.5 ± 10 | 7.90 ± 2.97 | 125 ± 10 | >1000 | 5.43 ± 1.85 | 4.60 ± 2.27 | >1000 | 9.44 ± 4.45 | 101 ± 10 |
| 228-Ra/226-Ra | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | | n.b. | | | n.b. | n.b. | n.b. |

**Tabelle 31:** Sättigungsindizes (PHREEQE)

(pe = 10; MENE28: $PO_4^{3-}$ = 0.015 ppm)

| Wasserprobe | MENB4* | MENB5** | MENB1 | MENB10 | MENB18 | MENE28 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| U ppb | 0.14 | 0.20 | 9.00 | 13.1 | 78.4 | 2620 |
| Calcit | -4.15 | -3.05 | -1.97 | -2.70 | -2.36 | -3.15 |
| Dolomit | -8.98 | -6.97 | -4.92 | -6.07 | -5.72 | -7.28 |
| Gips | -3.85 | -3.66 | -3.47 | -3.45 | -3.42 | -2.58 |
| Baryt | -0.90 | -1.07 | +0.30 | +0.23 | +0.06 | +0.84 |
| Fluorit | -5.62 | -3.94 | -0.72 | -0.50 | -0.65 | -0.73 |
| Chalcedon | -0.30 | -0.22 | +0.15 | +0.06 | +0.34 | +0.12 |
| Quarz | +0.17 | +0.25 | +0.62 | +0.53 | +0.81 | +0.59 |
| Uraninit | -19.5 | -21.74 | -18.8 | -19.1 | -17.6 | -13.0 |
| Schoepit | -7.31 | -8.35 | -5.11 | -6.05 | -4.73 | -0.26 |
| Rutherfordin | -7.92 | -9.17 | -5.47 | -6.35 | -4.77 | -0.91 |
| Autunit | -14.8 | -15.6 | -10.3 | -11.0 | -8.87 | -5.05 |
| Uranocircit | -17.2 | -18.3 | -11.9 | -12.7 | -10.8 | -7.00 |
| Uranophan | -17.5 | -18.1 | -10.7 | -14.0 | -10.1 | -2.05 |
| Fe(OH)3 | +2.49 | +3.50 | +4.43 | +2.13 | +1.92 | +2.20 |
| Goethit | +4.67 | +5.69 | +6.59 | +4.27 | +4.09 | +2.19 |
| %U als $UO_2(HPO_4)_2^{2-}$ | 99.81 | >99.99 | 98.96 | 99.94 | 99.06 | 0.67 |

*Krunkelbach **Menzenschwander Alb

**Tabelle 32: Gelöste Gase in Wasserproben**

Konzentrationen in ppm (mg/kg), $^{222}Rn$ in Bq/l. Drucke in bar.

| *Probe* | $N_2$ | $O_2$ | *Ar* | $CO_2$ | $^{222}Rn$ | $N_2/Ar$ | *p(tot)* | $N_2(g)$ | *Ar(g)* | $p(N_2g)$ | *p(Arg)* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| MENA1 | 24.6 | 9.37 | 0.83 | n.b. | 548 | 29.64 | 1.12 | 17.15 | 0.70 | 0.870 | 0.875 |
| MENA2 | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | 352 | - | - | - | - | - | - |
| MENB1 | 22.6 | 8.62 | 0.79 | 7.5 | 1589 | 28.61 | 1.03 | 16.91 | 0.69 | 0.857 | 0.845 |
| MENB8 | 26.1 | 8.24 | 0.85 | 16.2 | 735 | 30.71 | 1.16 | 16.92 | 0.69 | 0.857 | 0.845 |
| MENB9 | 26.2 | 8.19 | 0.83 | 15.8 | 662 | 31.57 | 1.17 | 16.01 | 0.66 | 0.812 | 0.801 |
| MENB10 | 27.0 | 8.92 | 0.87 | 15.3 | 879 | 31.03 | 1.21 | 17.11 | 0.70 | 0.867 | 0.856 |
| MENB12 | 25.4 | 9.21 | 0.84 | 14.3 | 727 | 30.24 | 1.15 | 17.00 | 0.70 | 0.861 | 0.850 |
| MENB13 | 19.5 | 8.38 | 0.73 | 13.6 | 1034 | 26.71 | 0.90 | 16.61 | 0.68 | 0.842 | 0.831 |
| MENB14 | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | 1123 | - | - | - | - | - | - |
| MENB19 | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | 1157 | - | - | - | - | - | - |
| MENE26 | 17.0 | 9.25 | 0.64 | 7.6 | 851 | 26.56 | 0.96 | 14.63 | 0.60 | 0.742 | 0.732 |

- Nicht nachweisbar (Nachweisgrenzen in ppm): $H_2S$ (0.01), $H_2$(0.0005), He (0.001), $CH_4$ (0.0005)
- Fehler: $^{222}Rn$ ± 10 rel.%, andere Gase: ± 1% wenn Gasanteil >5%; ± 5% wenn Gasanteil <5%
- $CO_2$ wurde aus $CO_2$(tot) und pH berechnet.
- *p(tot)* ist die Summe der Partialdrucke der gelösten Gase bei 5°C
- *$N_2(g)$, Ar(g)*: Gleichgewichtskomponente mit $N_2/Ar$ = 24.4 (Gleichgewicht mit Luft bei 5°C), berechnet durch Abzug der Luftkomponente mit $N_2/Ar$ = 58.6
- *$p(N_2g)$, p(Arg)*: Gesamtdruck von trockener Luft im Gleichgewicht mit $N_2$(g), Ar(g) in bar

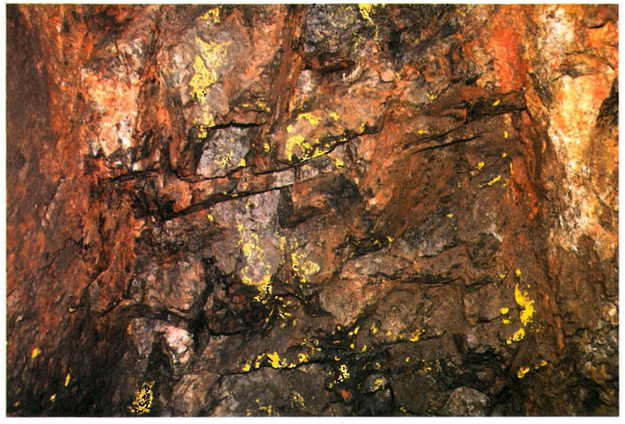
**Tab. 33:** Urangehalte in Torfproben aus dem unteren Krunkelbachtal

| | *Tiefe der Probenahme cm* | *ppm U* | *Torftyp* |
|---|---|---|---|
| Bohrung 1 | 0-30 | 2 | torfiger Boden (I) |
| Bohrung 1 | 30-60 | 20 | torfiger Boden (I) |
| Bohrung 2 | 0-50 | 14 | torfiger Boden (I) |
| Bohrung 3 | 0-50 | 6 | torfiger Boden (I) |
| Bohrung 4 | 0-20 | 11 | torfiger Boden (I) |
| Bohrung 5 | 0-30 | 6 | torfiger Boden (I) |
| Bohrung 6 | 0-20 | 15 | torfiger Boden (I) |
| Bohrung 7 | 0-120 | <1 | Sphagnumtorf (II) |
| Bohrung 8 | 0-30 | 8 | torfiger Boden (I) |
| Bohrung 9 | 0-120 | 1 | Sphagnumtorf (II) |
| Bohrung 10 | 0-30 | 8 | torfiger Boden (I) |
| Bohrung 11 | 0-120 | 1 | Sphagnumtorf (II) |
| Bohrung 12 | 0-50 | <1 | Sphagnumtorf (II) |
| Bohrung 12 | 100-150 | <1 | Sphagnumtorf (II) |
| Bohrung13 | 0-100 | 1 | Sphagnumtorf (II) |
| Bohrung 13 | 100-200 | 1 | Sphagnumtorf (II) |
| Bohrung 14 | 0-150 | 13 | Mischung(II+III) |
| Bohrung 14 | 150-170 | 155 | Torfgyttja (III) |

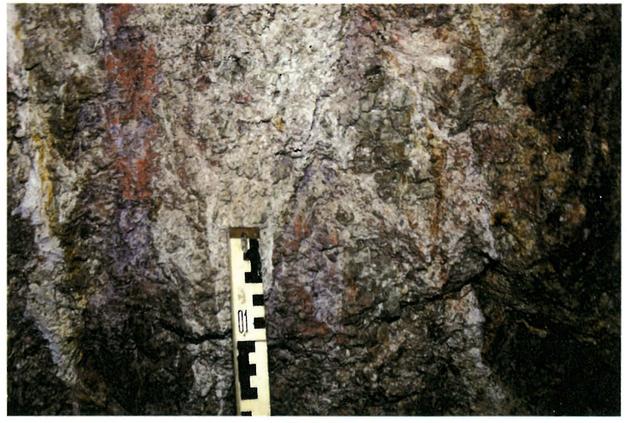
**A**: Kontakt des Ganges 2 (rechts) mit hydrothermal umgewandeltem Granit (links). Schwarz: unoxidiertes Erz mit Pechblende; gelb-rot: oxidiertes Erz mit U-Sekundärmineralien. 240 mS. Bildbreite 1 m.

**B**: Typische Ausbildung von wasserführenden Klüften in der Krunkelbachstörung und im Gang 2. Bohrungen unter die 240 mS. Durchmesser der Kerne 3.5 cm.

**C**: Amorphes U-Al-Si-Hydroxid als rezente Ausscheidung bei Austritten von U-reichem Wasser im Gang 2. Wasserprobenstelle MEN26, 240 mS. Bildbreite 1 m.



**D**: Rezente Ausblühungen von Uranopilit (gelb) auf stark vererzter Partie des Ganges 2. Schwarz: Pechblende. Hochbruch 180 m -> 155 m. Bildbreite ca. 2 m.



**E**: Tonig ausgebildete Partie der Krunkelbachstörung ohne Wasserzutritt. 240 mS, südlich Schacht.

**F**: Starker Wasserzutritt aus quarzreicher Partie der Krunkelbachstörung im Norden der 240 mS (Probestelle MEN6). Handlampe als Massstab.

| NAGRA | TECHNISCHER BERICHT NTB 88-30 |
|---|---|
| BEISPIELE VON FLIESSWEGEN UND REZENTER URANMIGRATION IN DER URANERZGRUBE KRUNKELBACH | |
| | DAT.: BEILAGE 1 |