

BEITRÄGE ZUR GEOLOGIE DER SCHWEIZ
KLEINERE MITTEILUNGEN

MATÉRIAUX POUR LA GÉOLOGIE DE LA SUISSE
BULLETIN

Nr. 86

herausgegeben von der – publiés par la
Schweizerischen Geotechnischen Kommission – Commission Géotechnique Suisse

**Erzminerale in paläozoischen, mesozoischen
und tertiären Sedimenten der Nordschweiz
und Südwestdeutschlands**

von

B. Hofmann

1990

In Kommission bei Kummerly & Frey AG, Geographischer Verlag, Bern

Erzminerale in paläozoischen, mesozoischen und tertiären Sedimenten der Nordschweiz und Südwestdeutschlands

von *Beda Hofmann*¹

Abstract

Ore minerals are widespread minor constituents in sedimentary rocks of Carboniferous to Tertiary age in northern Switzerland and in southern Germany. The abundance of ore minerals and the complexity of their parageneses is highly variable and strictly dependent on stratigraphy and lithology. 3 to 39 ore minerals have been identified in individual stratigraphic units. The intensity and diversity of the mineralizations decreases from the base to the top of transgressive cycles. The closer the association with red beds, the more elements and ore minerals are involved in mineralizations. Other factors favoring mineralizations are the proximity of marine transgressions, evaporites and clastic sediments. Most ore minerals crystallized during advanced diagenesis. The origin of the rarer elements contained in the ore minerals is explained by diagenetic release from partly pre-enriched sediments and from detrital minerals.

Keywords: Ore mineralogy, sediments, diagenesis, redox boundaries, sediment geochemistry.

1. Einleitung

Das Vorkommen von Erzmineralien in triadischen Sedimenten der Nordschweiz und im südlichen Baden-Württemberg war bereits V. ALBERTI (1834) bekannt und wurde später von verschiedenen Autoren erwähnt (z.B. SCHALCH, 1873). Näher bearbeitet wurde die Bleiglanzbank des Keupers im nördlichen Baden-Württemberg durch BROCKAMP (1973) und SCHWEIZER (1979). Untersuchungen über die Erzmineralführung des unteren Muschelkalks und der ganzen Trias wurden von HOFMANN (1979, 1985) durchgeführt. In der vorliegenden Arbeit wird die Erzmineralführung vom Karbon bis ins Tertiär zusammenfassend behandelt. Das Untersuchungsgebiet umfasst die südöstliche Sedimentbedeckung des Schwarzwaldes in einem Gebiet zwischen Basel, Schaffhausen und Freudenstadt. Neben Oberflächenaufschlüssen erlaubten die Tiefbohrungen der Nagra in der Nordschweiz die Untersuchung eines umfangreichen Probenmaterials. Es wurden mehrere hundert Erzmineralfunde von rund 120 Lokalitäten ausgewertet. Auf eine Beschrei-

bung der Fundorte wird deshalb in dieser Arbeit verzichtet. Stratigraphische Profile sowie die genaue Lage der beprobten Nagra-Bohrungen sind mehrfach publiziert (zusammengefasst in THURY und DIEBOLD 1987). Die Eisenerzvorkommen im Dogger und im Siderolithikum (Bohnerz) werden in dieser Arbeit nicht behandelt.

2. Untersuchungsmethoden

Die Hauptgrundlage der vorliegenden Arbeit bilden Feldaufnahmen und die erzmikroskopische Untersuchung von rund 250 polierten Anschliffen. Die Bestimmung von Erzmineralien erfolgte optisch und in Zweifelsfällen durch Röntgenpulveraufnahmen (Guinierkamera, Diffraktometer) und mit Hilfe qualitativer Mikrosondenanalysen (energiedispersives System). Quantitative Mikrosondenanalysen wurden an Fahlerzen und Sphaleriten durchgeführt (ARL-SEMQ Mikrosonde, 15 kV, 20 nA). Es wurden folgende Standards verwendet: Freibergit M4 für Ag, Sb, Tennantit M16 für Cu, As, S (CHARLAT

¹ Mineralogisch-petrographisches Institut, Baltzerstrasse 1, CH-3012 Bern
z. Zt. U.S. Geol. Survey, Denver Federal Center, Denver, CO 80225, USA

und LÉVY 1974) sowie synthetisches ZnS (Zn), CdS (Cd) und Fe₇S₈ (Fe). Die ZAF-Korrektur erfolgte mit dem Programm EMMA (GUBSER, 1975).

Die Bestimmung der mineralogischen Zusammensetzung von Gesamtgesteinsproben erfolgte diffraktometrisch mit LiF als internem Standard und unter Verwendung von Eichkurven. Der Gehalt von Karbonat und von organischem Kohlenstoff wurde coulometrisch bestimmt. Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb (>100ppm) und Zn wurden mittels Direct-Current-Plasma-Spektroskopie (DCP) an HF/HClO₄-Aufschlüssen bestimmt. Gehalte von As und von Pb (<100 ppm) wurden an Pulverpillen röntgenfluoreszenzanalytisch gemessen.

3. Stratigraphische Verbreitung von Erzmineralien

Das stratigraphische Auftreten von Mineralisationen ist in Abb. 1 zusammengefasst. Die nachgewiesenen Erzmineralien sind in Tabelle 1 aufgelistet. Spuren von Erzmineralien kommen in fast allen Gesteinen vor. Eine starke Häufung von Funden ist im Oberrotliegenden, im Buntsandstein, im Unteren Muschelkalk und im Keuper festzustellen. Der Erzmineralgehalt einzelner stratigraphischer Einheiten wird im folgenden kurz besprochen.

STEPHANINI (OBERKARBON)

Kohleführendes Oberkarbon (Stephanien) von 570 m Mächtigkeit wurde in der Nordschweiz erstmals durch die Nagra 1983 in der Bohrung Weiach festgestellt. Es handelt sich um grauschwarze, kontinentale Ablagerungen mit Arkosen, Grauwacken, bituminösen Ton- bis Siltsteinen und Kohlen in einem tektonischen Graben (MÜLLER et al., 1984). Erzmineralien sind selten. Galenit, Chalkopyrit und Pyrit sind meist an feine Risse und Klüfte in Grauwacken, Kohle und Sideritkonkretionen gebunden. Als Begleitmineralien kommen Quarz, Karbonate und Dickit vor. Diese Mineralien sind spätdiagenetisch. Sicher fröhdiaogenetisch ist framboidaler Pyrit.

UNTERROTTLIEGENDES (PERM)

Lithologisch kann man das Perm der Nordschweiz zweiteilen: das Unterrotliegende ist faziesmässig dem Oberkarbon sehr ähnlich (grauschwarze, vorwiegend klastische kontinentale

Sedimente, oft reich an organischem Kohlenstoff), während das Oberrotliegende in ausgesprochener red-bed-Fazies vorliegt (MATTER, 1987, MATTER et al., 1988). Das Unterrotliegende wurde bisher in der Nordschweiz nur in der Bohrung Wintersingen (SCHMASSMANN und BAIRAMGYL 1945) und in der Nagra-Bohrung Weiach angetroffen. Neben häufigem Pyrit treten akzessorisch Chalkopyrit und Covellin auf, zum Teil gebunden an Fossilreste in Peliten, z.T. als Zement von Sandsteinen. Im Übergangsbereich zu den red-beds des Oberrotliegenden treten in Arkosen erhöhte Urangehalte auf (MATTER et al., 1988). In diesen Gesteinen wurde Pechblende in enger Verwachsung mit strahlengeschädigtem organischem Material festgestellt.

OBERROTTLIEGENDES (PERM)

Das Oberrotliegende besteht aus fein- bis grobdetritischen red-bed-Ablagerungen, welche aus einem vorwiegend kristallinen Liefergebiet stammen. Untersucht wurden Proben der Bohrungen Weiach, Riniken, Kaisten, Weiherfeld und Zuzgen sowie aus Oberflächenaufschlüssen bei Mumpf und Weitenau (Baden-Württemberg). Die Erzmineralparagenese des Oberrotliegenden ist die vielfältigste des untersuchten Schichtkomplexes, mengenmässig sind die Mineralisationen gegenüber denjenigen der Trias jedoch unbedeutend. Das Auftreten von Erzmineralien ist an lokale reduzierende Milieus gebunden. Solche finden sich am häufigsten als annähernd kugelförmige, weisse bis grünliche Reduktionshöfe mit dunklen Kernen, die Anreicherungen einer Reihe seltener Elemente enthalten (HOFMANN, 1986a). Diese Höfe erreichen einen Durchmesser von etwa 10 cm. Gleichartige Bildungen sind aus dem Perm Deutschlands (EICHHOFF und REINECK, 1952, MEMPEL, 1960), Englands (HARRISON, 1975), Oklahomas (CURIALE et al., 1983) und andernorts bekannt. Neben den annähernd kugelsymmetrischen Reduktionshöfen kommen auch unregelmässig begrenzte Reduktionszonen von wenigen Zentimetern bis Dezimetern Grösse vor.

In den Kernen der Reduktionshöfe und in den unregelmässigen Reduktionszonen treten Anreicherungen der Elemente C, S, K, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Pd, Ag, Sb, Te, Au, Pt, REE, Hg, Pb, Bi und U auf. Die Elementassoziation ist typisch für Mineralisationen, welche an Redoxgrenzen gebunden sind (Colorado-Plateau-Typ, WEEKS et al., 1959; Unconformity Typ, HOEVE und SIBBALD 1978). Grosse Ähnlichkeit besteht auch mit Anreicherungen seltener Ele-

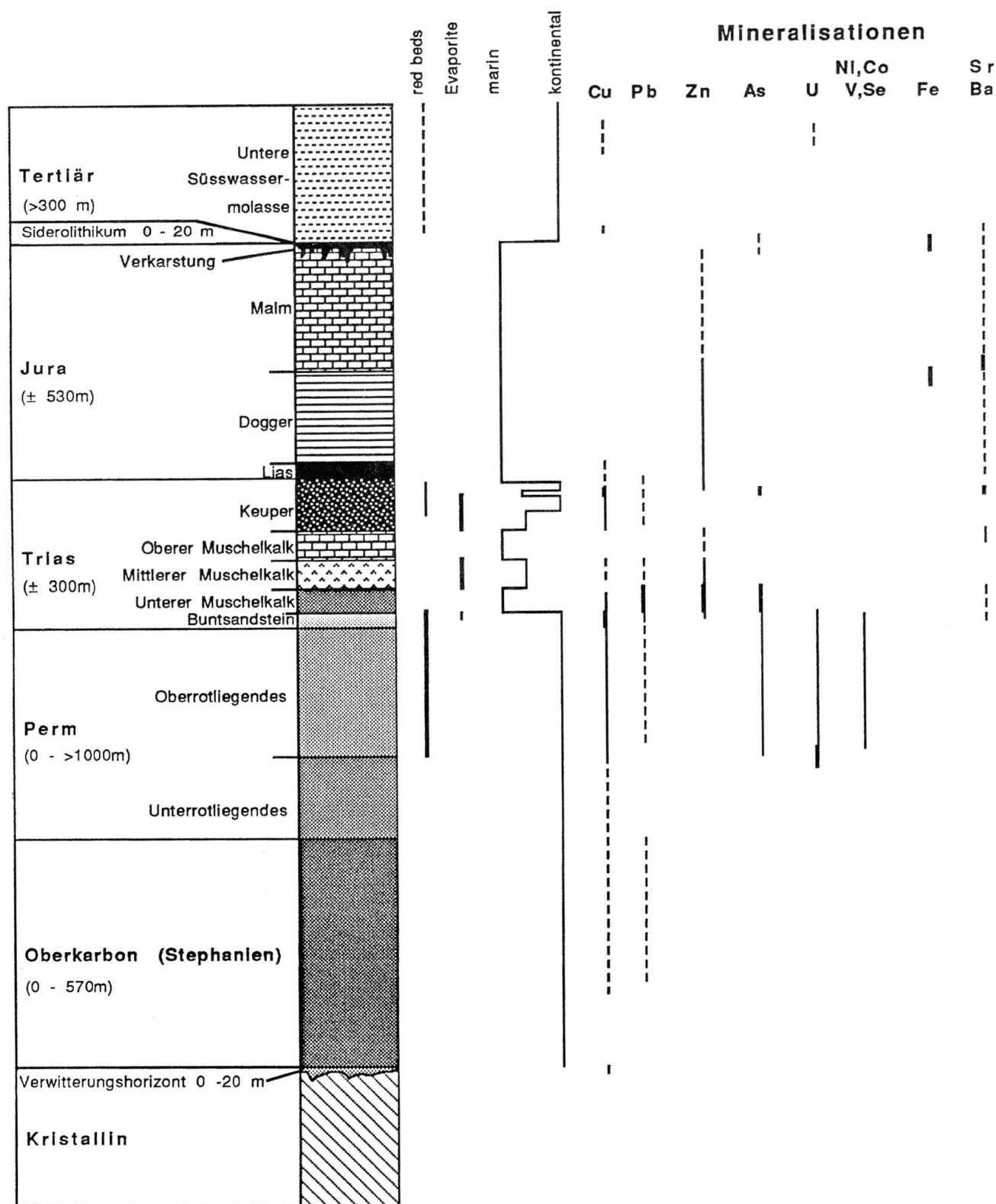


Abb. 1 Schematische Stratigraphie im Gebiet Südschwarzwald – Nordschweiz mit Milieuparametern und Mineralisationen.

mente (Au, Ag, Platinmetalle etc.) an der Basis des Kupferschiefers in Polen (KUCHA, 1982).

Die erzmineralführenden Kerne und Gesteinspartien sind oft dunkelgrün bis schwarz gefärbt. Nach Mikrosondenprofilen geht diese Verfärbung parallel mit dem Auftreten erhöhter

Konzentrationen von V, Cr und U. Als Verursacher der grünen Farbe und als Vanadiumträger konnte verbreitet Roscoelith (V-Glimmer) nachgewiesen werden. Selten tritt in den Kernen der Reduktionshöfe stark anisotropes, mit Pechblende verwachsenes organisches Material auf.

Tab. 1 Nachgewiesene Erzminerale

(h = häufig; v = verbreitet; s = selten)

Untere Süßwassermolasse

s: Chalkosin, Covellin, Digenit, Ningyot (?)

Siderolithikum

h: Markasit, Pyrit s: gediegen Kupfer

Jura

h: Markasit, Pyrit v: Sphalerit s: Chalkopyrit, Wurtzit

Keuper

h: Markasit, Pyrit v: Chalkopyrit, Galenit, Sphalerit
s: Bornit, Covellin, Digenit, Idait, gediegen Kupfer, Luzonit, Tennantit

Oberer Muschelkalk

h: Markasit, Pyrit s: Sphalerit

Mittlerer Muschelkalk

h: Markasit, Pyrit v: Chalkopyrit, Galenit, Sphalerit s: Bornit, Covellin

Unterer Muschelkalk

h: Markasit, Pyrit, Chalkopyrit, Galenit, Sphalerit
v: gediegen Arsen, Bornit, Tennantit
s: Bismuthinit, Bravoit, Covellin, Luzonit, Realgar

Buntsandstein

h: Chalkopyrit, Galenit, Pyrit, Sphalerit
v: Bornit, Markasit
s: Anilit, Chalkosin, Coffinit, Covellin, Digenit, gediegen Kupfer, Nickel, Rammelsbergit, Siegenit, gediegen Silber, Tennantit, gediegen Wismut

Oberrotliegendes

h: Nickel, Pechblende, Rammelsbergit, Roscoelith
v: Anilit, Chalkosin, Clausthalit, Coffinit, Covellin, Digenit, Safflorit, Skutterudit
s: Auricuprid, Altait, Berzelianit, Bohdanowiczit, Brannerit, Crookesit, Chalkopyrit, Cuprit, Cu-Ag-As*, Cu-Ni-As*, Cu-Au-Pt-Se*, Cu-As*, Elektrum, Galenit, gediegen Gold, Guanajuatit, Klockmannit, gediegen Kupfer, Maucherit, Montroseit, Naumannit, Pd-Bi*, Pd-Sb*, Stromeyerit, gediegen Silber, Tennantit, gediegen Wismut

Unterrotliegendes

h: Pyrit v: Chalkopyrit, Galenit

Stephanien

h: Pyrit v: Chalkopyrit s: Covellin

*Häufigste Elemente in nicht identifizierten Mineralien

Die Entstehung der Reduktionshöfe muss von einer reduzierenden Substanz im Bereich der Kerne ausgegangen sein, welche die Ausscheidung der Erzminerale bewirkte. Es bildete sich ein Konzentrationsgefälle aus, welches einen diffusiven Stofftransport zum Kern ermöglichte. Als mobiles Reduktionsmittel kommen Kohlenwasserstoffe oder gelöste organische Anionen (z.B. Acetat) in Betracht. Es handelt sich nicht um detritische Partikel, da Reduktionshöfe auch im Kristallin auftreten (HOFMANN, 1986a). Die in den Kernen der Reduktionshöfe konzentrierten Elemente lassen sich am ehesten aus der diagenetischen Zersetzung detritischer Minerale herleiten.

BUNTSANDSTEIN (TRIAS)

In red-beds des Buntsandsteins treten die im Rotliegenden häufigen Reduktionshöfe nur selten auf. Viel verbreiteter sind jedoch schichtparallele Mineralisationen in weissen Sandsteinen, in denen Erzminerale als diagenetisch gebildete Zemente auftreten. Im Buntsandstein lassen sich zwei verschiedene Erzmineralparagenesen unterscheiden: Eine Cu-betonte, bleifreie Paragenese I mit Spuren von Ni, As, Bi, Ag und U tritt in stratigraphisch meist nicht parallelisierbaren Vorkommen auf. Eine Paragenese II mit vorwiegend Pb, Cu und Zn findet sich ausschliesslich in weissen Sandsteinen im obersten Buntsandstein. Meist ist eine der stratigraphisch höchsten Sandsteinbänke mineralisiert. Dieser Horizont ist über rund 1500 km² mineralisiert. Die Erzminerale beider Paragenesen bilden millimetergrosse Anreicherungen, entsprechend den sogenannten Knotten von Maubach-Mechernich und Freihung (BJØRLYKK und SANGSTER, 1981, SCHMID 1981).

Die Ausscheidung von Erzmineralen der Paragenese I erfolgte gleichzeitig mit der Bildung der homoaxialen Anwachsrande am Quarz und dauerte bis zur daran anschliessenden Karbonatzementation. Die Minerale der Paragenese II sind jünger als der Hauptteil des homoaxialen Quarzzementes, aber meist älter als der Karbonatzement. Die Diagenese des Nordschweizer Buntsandsteins wurde von RAMSEYER (1987) ausführlich behandelt. Nach ihm erfolgte die Erzmineralbildung (Pb, Zn) im Anschluss an die Bildung von Quarz II; meiner Ansicht nach ist sie ans Ende der Bildung des Hauptquarzzementes I zu stellen, da in einigen Fällen (Riniken, Leuggern) Erzminerale bereits als Einschlüsse im Hauptquarzzement auftreten (Abb. 2A). Die diagenetische Abfolge der Erzminerale unter-

einander ist in der Pb-Zn-Cu-As-Paragenese (II) wie folgt: Pyrit-(Siegenit)-Sphalerit-Chalkopyrit-Galenit-Tennantit.

Während die Schichtparallelität (Paragenese II) auf einen synsedimentären bis frühdiagenetischen Bildungsmechanismus hindeutet, (z.B. Sabkha-Typ im Sinne von RENFRO, 1974), zeigt die eher spät-diagenetische Stellung der Erzminerale, dass deren Kristallisation in einem fortgeschrittenen Stadium der Diagenese erfolgte. An zwei Proben (Weiach 982.84 m und Riniken 816.17 m) wurden anhand von Kathodenlumineszenzaufnahmen Minuszementporositäten von 32 und 21% ausgezählt. Die Minuszementporosität von 32% des gut sortierten Sandsteins von Weiach würde nach FÜCHTBAUER und MÜLLER (1977) einer Zementation in rund 500 m Tiefe entsprechen, einer Versenkungstiefe, welche der Buntsandstein im Jura erreicht hat.

UNTERER MUSCHELKALK (TRIAS)

Die Grenze Buntsandstein-Unterer Muschelkalk fällt mit dem Übergang von kontinentalem zu flachmarinem Sedimentationsmilieu zusammen. Am südöstlichen Schwarzwaldrand ist der untere Muschelkalk vorwiegend aus Tonen und Mergeln mit zurücktretendem Anteil von Karbonaten und Siltsteinen aufgebaut. Eine Dolomitisierung der Karbonate ist vor allem im unteren Teil des unteren Muschelkalkes (Wellendolomit) verbreitet. Erzminerale der Elemente Pb, Zn, Cu und As treten über die gesamte Mächtigkeit von rund 50 m auf. Die intensivsten Mineralisationen sind an wenige Zentimeter bis Dezimeter mächtige biotritische Karbonatbänke gebunden. Mit Elementgehalten von 0.1 bis 3% Pb über eine Fläche von mehr als 2000 km² ist die Bleiglanzbank des unteren Muschelkalks (SCHALCH, 1873) einer der am intensivsten und konstantesten mineralisierten Horizonte des ganzen Schichtpakets am südöstlichen Schwarzwaldrand. Eine weitere bemerkenswerte Mineralisation ist ein rund 0.3 m mächtiger Horizont (Arsenhorizont), der über eine Fläche von rund 400 km² gediegenes Arsen, Galenit und Sphalerit in linsigen Kalkarenitbänken enthält.

Galenit, Sphalerit und Tennantit treten in zwei Haupttypen auf. Typ I bildet einschchlussfreie, teils idiomorphe Kristalle (Abb. 2 C). Typ II ist eine extrem einschchlussreiche Ausbildungsform ohne Idiomorphie (Abb. 2 D). Erzminerale des Typs II sind meist jünger als diejenigen des Typs I. Sphalerite des Typs I haben durchwegs einen relativ eisenreichen Kern (bis 2.9 Gew.% Fe) und einen Fe-armen, Cd-reichen

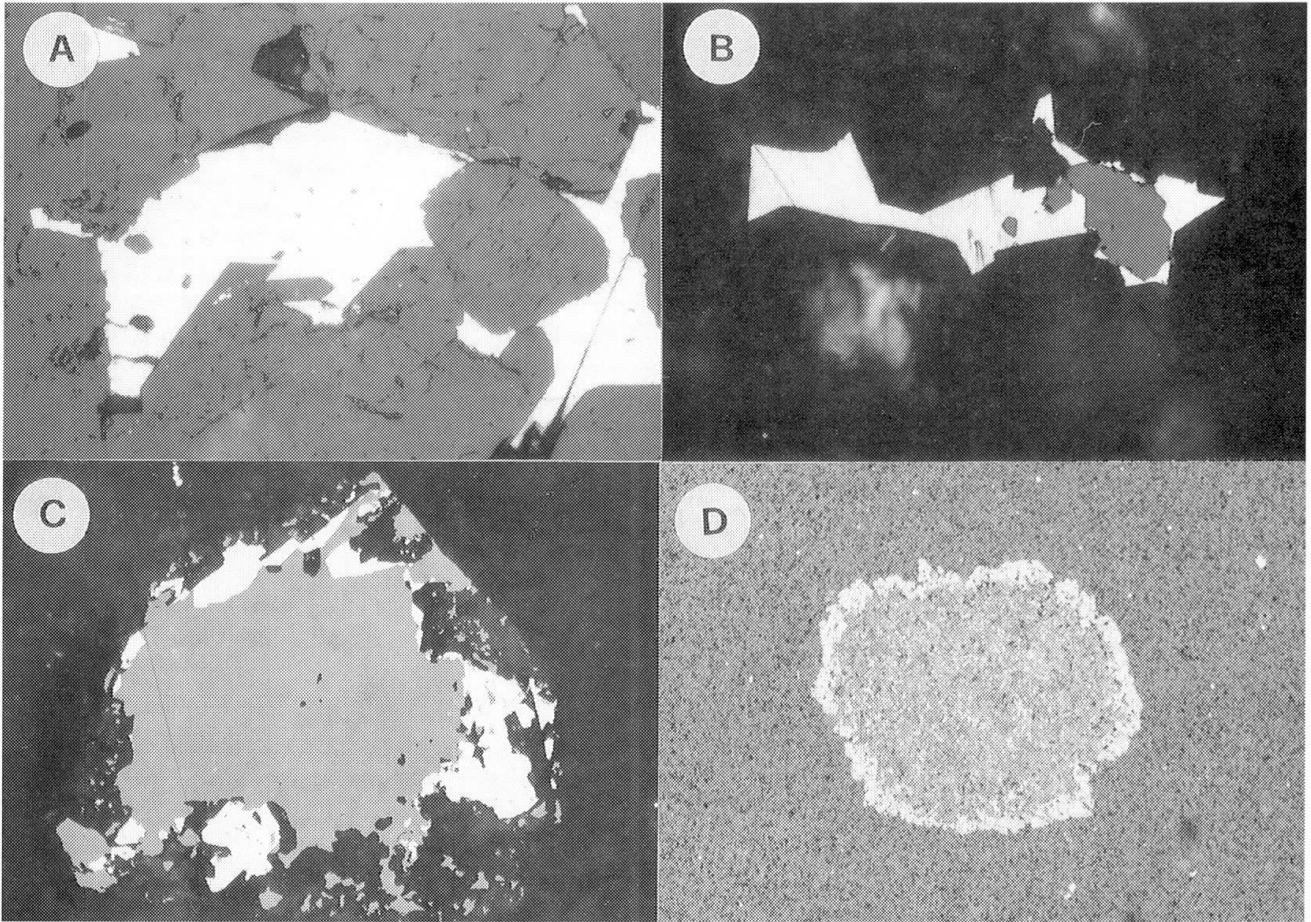


Abb. 2 Ausbildungsformen von Erzmineralien im Buntsandstein und im unteren Muschelkalk:
 A: Rammelsbergit (kleine Einschlüsse im authigenen Quarz) und Chalkosin (jüngere, massive Porenfüllung). Riniken (AG), 816.17 m (Basis Buntsandstein). Bildbreite 0.7 mm, Luft.
 B: Galenit (hellgrau) und Sphalerit (dunkelgrau) als Porenfüllung in Quarzsandstein. Die Erzmineralien sind jünger als der authigene Quarzzement. Weiach (ZH), 982 m. Ölimmersion, Bildbreite 0.7 mm.
 C: Sphalerit (Erzmineraltyp I), korrodiert und teilweise durch Bleiglantz (weiss) verdrängt. «Bleiglantzbank», unterer Muschelkalk. Bonndorf, Baden-Württemberg.
 D: Sphalerit (Erzmineraltyp II) in mikritischem Kalk. Innerhalb des Sphaleritaggregates ist der Kalk vollständig dolomitisiert (durch bakterielle Sulfatreduktion induzierte Dolomitisierung?) Unterer Muschelkalk. Dörrenzimmern, Baden-Württemberg. Luft, Bildbreite 2.8 mm.

Rand (bis 3.0 Gew.% Cd). Abb. 3 zeigt Konzentrationsprofile von Fe und Cd durch einen zonierten Sphaleritkristall. Der Cd-reiche Rand ist zum Teil korrodiert. Sphalerite des einschlussreichen Typs II besitzen keinen nachweisbaren Fe-Gehalt und zeigen wechselnde Cd-Gehalte von 0.00 bis 3.5 Gew.%. Der Fe-reiche Kern der Sphalerite des Typs I ist offenbar bei tieferem pH_2S gebildet worden als deren Fe-freie Ränder und die Sphalerite des Typs II (SCOTT und KISSIN, 1973). Die Tennantite des unteren Muschelkalks haben eine recht konstante Zusammensetzung. Es handelt sich um Zn-betonte Tennantite mit niedrigen Ag-, Sb- und Bi-Gehalten. Tabelle 2 zeigt representative Mikrosondenanalysen von

Tennantiten aus dem Unteren Muschelkalk (B, C, D).

Die Kristallisation der meisten Erzmineralien im Unteren Muschelkalk erfolgte während der fortgeschrittenen Diagenese im lithifizierten Sediment. Als früheste Bildung entstand framboisdaler Pyrit im noch unverfestigten Sediment. Anschliessend erfolgte die Lösung von Bivalverschalen und die Ausfällung eines ersten, faserigen Calcitzementes. Nach diesen frühdiagenetischen Prozessen erfolgte, vermutlich nach einem beträchtlichen zeitlichen Hiatus, die Ausfällung von Erzmineralien, grobkristallinem Calcit/Dolomitcement und von Quarz. Die Bildung von grobkristallinem Dolomit erfolgte während und

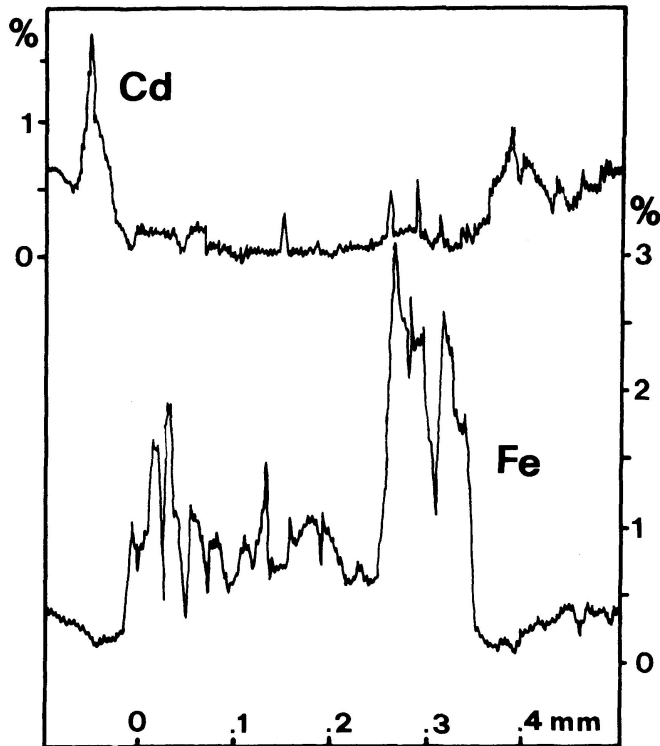


Abb. 3 Mikrosonden-Konzentrationsprofile von Fe und Zn durch einen Sphaleritkristall mit Fe-reichem Kern und Fe-armem, Cd-reichem Rand. Bleiglanzbank, Unterer Muschelkalk. Bonndorf, Baden-Württemberg.

nach der Erzmineralbildung. Die Lithifizierung war während der Bildung der Erzminerale bereits so fortgeschritten, dass Risse im Gestein gebildet wurden, welche Galenit, Tennantit, gediegen Arsen und Realgar enthalten.

Tabelle 3 zeigt mittlere Gehalte von gesteinsbildenden Mineralien und von einigen Spurenelementen in mineralisierten Sandsteinen und unmineralisierten Peliten des Buntsandsteins und in Peliten und Karbonaten des Unteren Muschelkalks. Das Auftreten sehr hoher Gehalte von Pb, Zn, As und selten von Cu ist im Unteren Muschelkalk ausschliesslich an Karbonate gebunden. Die Pelite sind jedoch gegenüber den Peliten des Buntsandsteins an Pb und Zn und gegenüber mittleren Tonen (TUREKIAN und WEDEPOHL, 1961) auch an As angereichert. Die Pelite des Buntsandsteins zeigen gegenüber mittleren Tonen nur erhöhte As-Werte.

Es ist anzunehmen, dass bereits syngedimentär eine Anreicherung von Pb, Zn und As in den Peliten des unteren Muschelkalkes stattfand. Während der fortgeschrittenen Diagenese fand im Zusammenhang mit der Infiltration sulfatreicher Lösungen (bakterielle) Sulfatreduktion

statt, was zur Erzmineralbildung speziell in den permeablen Karbonathorizonten führte. Die Anwesenheit sulfatreicher Lösungen während der fortgeschrittenen Diagenese wird durch die Anwesenheit von Anhydrit und Gips in Drusen bewiesen. Ein Anstieg des pH_2S während der Erzmineralbildung wird durch die Abnahme des Fe-Gehalts während des Wachstums von Sphalerit angezeigt. Andererseits kann der Anstieg von pH_2S während der Diagenese auch mit dem Abbau organischer Schwefelverbindungen erklärt werden.

MITTLERER MUSCHELKALK (TRIAS)

Im Übergangsbereich vom Unteren zum Mittleren Muschelkalk treten in anhydritischen Mergeln und Tonen verbreitet Erzminerale auf. Eisenarmer Sphalerit ist am häufigsten. Der grösste Teil der Gesteine des mittleren Muschelkalks ist jedoch erzmineralarm. Immerhin können in Schlammproben von schwarzen Tonen fast durchwegs Spuren von Pyrit, Markasit, Sphalerit, Galenit und Chalkopyrit nachgewiesen werden.

OBERER MUSCHELKALK (TRIAS)

Der Obere Muschelkalk erwies sich am südöstlichen Schwarzwaldrand in allen Aufschlüssen als völlig frei von Erzmineralien, wenn man von den Eisensulfiden Pyrit und Markasit absieht. In Kernen der Bohrung Kreuzlingen I konnte jedoch im Oberen Muschelkalk Sphalerit nachgewiesen werden.

In der älteren Literatur gibt es verschiedene Hinweise auf Erzmineralvorkommen im Oberen Muschelkalk des Untersuchungsgebietes (V. ALBERTI, 1834, SCHALCH, 1873, 1906). Diese Autoren erwähnen Galenit und Sphalerit im Trigondolomit von Reiselfingen (angeblicher Bergbauversuch auf silberreichem Galenit) und Blumegg (obere Wutach). Feldbegehungen an den erwähnten Lokalitäten ergaben jedoch keine Hinweise auf Mineralisationen.

KEUPER (TRIAS)

Im unteren Keuper (Lettenkohle) wurden neben Pyrit und Markasit keine Erzminerale festgestellt.

Die evaporitische Abfolge des Mittleren Keupers (Gipskeuper) lässt sich in seiner Erzmineralführung mit dem Mittleren Muschelkalk vergleichen. In Schlammproben von dunkelgrauen

Tab. 2 Repräsentative Mikrosondenanalysen von Fahlerzen

	A	B	C	D	E	F	G	H
n	4	3	4	5	4	4	5	7
Gew. %:								
Cu	48.13	43.07	42.97	43.10	42.83	43.44	44.96	40.01
Ag	0.04	0.10	0.14	0.81	0.00	0.04	0.15	1.69
Zn	0.15	6.94	6.39	4.20	7.76	6.96	4.90	6.25
Fe	3.03	1.40	2.29	3.19	0.76	0.34	2.37	0.62
As	20.23	20.15	19.68	18.02	18.71	19.59	20.34	8.12
Sb	0.00	0.10	0.59	2.86	2.16	0.79	0.33	15.60
Bi	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11	0.12	0.08	3.69
S	27.63	27.98	28.27	27.20	27.90	28.52	27.58	24.88
Summe	99.21	99.74	100.33	99.38	100.23	99.80	100.71	100.86
At. %, normiert auf 13 S:								
Cu	11.42	10.10	9.97	10.40	10.07	9.99	10.69	10.55
Ag	0.00	0.02	0.01	0.12	0.00	0.00	0.02	0.26
Zn	0.04	1.58	1.44	0.99	1.78	1.56	1.13	1.60
Fe	0.82	0.37	0.61	1.07	0.21	0.09	0.64	0.19
As	4.07	4.01	3.87	3.69	3.73	3.82	4.10	1.81
Sb	0.00	0.01	0.07	0.37	0.26	0.10	0.04	2.15
Bi	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.30
S	13.00	13.00	13.00	13.00	13.00	13.00	13.00	13.00

A: Aselfingen, Hauptsteinmergel, mittlerer Keuper
 B: Etzgen (AG), unterer Muschelkalk
 C: Grimmelshofen (D), unterer Muschelkalk
 D: Gauchachtal (D), unterer Muschelkalk

E: Kaisten (AG), 100 m, Buntsandstein
 F: Kaisten (AG), 145 m, Oberrotliegendes
 G: Böttstein (AG), 976 m, Kristallin (Granit)
 H: Böttstein (AG), 464 m, Kristallin (Granit)

und schwarzen Tonen (C_{org} -reich) sind neben Pyrit fast immer Chalkopyrit und Galenit nachweisbar. Abgerollte Knochen sind gelegentlich mit Chalkopyrit mineralisiert. Im Schilfsandstein sind lokale Mineralisationen mit Cu, Pb, Zn und Mo (als sekundärer Wulfenit) in einer tonig-sandigen, an Pflanzenresten und Ostrakoden reichen Fazies anzutreffen.

Die komplexesten Mineralisationen im Keuper wurden im sogenannten Hauptsteinmergel (stratigraphisch zwischen dem Schilfsandstein im Liegenden und dem Stubensandstein im Hangenden) im Wutachtal bei Aselfingen und im nördlichen Kanton Schaffhausen angetroffen. Es handelt sich um einen 1 bis 2 Meter mächtigen Horizont von stromatolitischen Kalken und Dolomiten mit teilweise reichlich auftretenden Megaporen mit Intersedimenten und vadosen Zementen.

Stellenweise tritt ein gebändertes Gestein auf, das aus schichtparallelen, je 0.2 bis 2 cm mächtigen Lagen von kalkigem Sediment und schwarzem Calcit besteht. Dieses Gestein entstand durch Wachstum von schwarzem Calcit zwischen einzelnen Laminæ des mikritischen Sedimentes. Die schwarze Färbung dieses Calcites ist auf einen Gehalt von nur rund 0.1% C_{org} zurückzuführen (12.5% im Lösungsrückstand). Die Zementation von zerbrochenen Lagen des schwarzen Calcits durch mikritische Intersedimente deutet auf eine sehr frühdiagenetische Entstehung des schwarzen Calcits (als vadoser Zement). Dieses Gestein entspricht den "diagenetischen Kristallisationsrhythmiten" im Sinne von FONTBOTÉ und AMSTUTZ (1983). In Drusen dieses Gesteins wurden Coelestin, Dolomit, Calcit und folgende Erzminerale ausgeschieden:

Tab. 3 Mittlere mineralogische und chemische Zusammensetzung von Buntsandstein und Unterem Muschelkalk an der oberen Wutach (Proben aus der Wutachschlucht, ca. 3 km N Bonndorf, Baden-Württemberg.)

	<i>Buntsandstein</i>		<i>Unterer Muschelkalk</i>	
	Pelite vererzte n=8	Sandsteine n=3	Pelite n=22	Karbonate n=22
Calcit+Dolomit %	5.5	2.7	15.5	66.2
Quarz %	22.6	63.0	16.7	9.4
Albit %	3.5	3.0	4.2	4.4
Kalifeldspat %	3.6	7.7	2.3	0.7
Tonminerale %	66	23	61	19
C _{org} %	<0.1	<0.1	0.35	0.40
Pb ppm	11	1360	54	2690
Zn ppm	115	76	189	1923
Cu ppm	28	4220	72	67
As ppm	56	214	67	646
Fe %	4.38	1.50	3.61	1.73
Mn ppm	638	520	670	1590
Co ppm	25	26	29	12
Ni ppm	48	27	60	23
Cr ppm	138	58	126	38

Covellin (primär), Bornit, Chalkopyrit, Fe-reicher Tennantit (Tab. 2, A), Luzonit, Idait, Digenit. Die Erzminerale bilden bis zentimetergrosse Aggregate mit rhythmischen Wachstumsstrukturen (Abb. 4).

Im Stubensandstein kommen verbreitet geringe Mengen von Erzmineralen der Elemente Pb, Zn und Cu vor. Ähnlich wie im Buntsandstein nehmen sie eine Stellung zwischen älterem Quarz- und jüngerem Karbonatzement ein. Anhand mineralisierter Auswürflinge von Stubensandstein in Deckentuffen lässt sich die Erzführung dieser Schicht bis in den Hegau verfolgen.

Alle im Keuper gefundenen Erzminerale lassen sich in die diagenetische Kristallisationsabfolge einordnen. Ihre Bildung ist während der fortgeschrittenen Diagenese nach Bildung des homoaxialen Quarzzementes erfolgt.

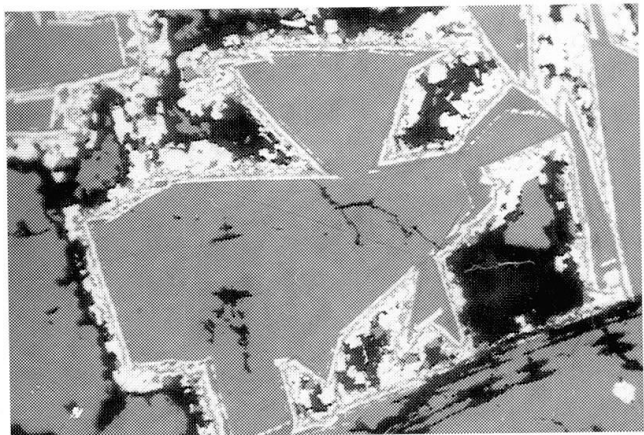


Abb. 4 Tennantit (grau), verwachsen mit Chalkopyrit (weiss). Hauptsteinmergel, mittlerer Keuper. Aselfingen (Wutachtal), Baden-Württemberg. Ölimmersion, Bildbreite 0.7 mm. Mikrosondenanalyse des Tennantits auf Tab. 1 (A).

JURA

In Arbeiten über Mineralien aus dem Jura der Nordschweiz (HOLENWEG, 1969, HOLENWEG et al., 1972) werden häufig Funde von Sphalerit und selten solche von Chalkopyrit erwähnt. Eigene Untersuchungen bestätigen die Beobachtung, dass Sphalerit bei weitem das häufigste Erzmineral im Jura ist. Sphalerite treten als Kristalle in Drusen und als xenomorphe Körner vor allem in tonig-mergeligen Gesteinen des Lias und Dogger und seltener des Malm auf. Chalkopyrit ist wesentlich seltener und wurde nur im Lias und Dogger festgestellt (HOLENWEG et al., 1972). In Sideritkonkretionen des Opalinustons (Dogger) kommt neben Baryt und Sphalerit selten Wurtzit vor. Die Erzminerale des Jura treten vor allem als Drusenfüllungen, in Schwundrissen in Sideritkonkretionen (Opalinus- und Obtusuton) und auf Klüften auf. Der relativ verbreitete Sphalerit stellt ein Produkt der fortgeschrittenen Diagenese dar, da er meist jünger als Calcit- und Ankerit-zemente ist.

SIDEROLITHIKUM (KREIDE? BIS
ALTERTIÄR)

Sedimente der Kreide fehlen im Untersuchungsgebiet. Die Oberfläche des Juras ist stark verkarstet. Die Karsthohlräume sind mit Rückstandsedimenten verfüllt, welche vor allem aus kaolinitischen Tonen, Quarzsanden und Eisenhydroxidpisoiden (Bohnerz) bestehen. Durch Lösung von goethitischem Bohnerz (FeOOH) im lokal reduzierenden Milieu von Karsttaschen entstanden Anreicherungen von Siderit, Pyrit und Markasit in gebleichtem Boluston und im angrenzenden Malmkalk (z.B. Thayngen bei Schaffhausen, HOFMANN und HOFMANN, 1985). Diese Vorkommen sind jedoch frei von Erzmineralien seltener Elemente. Qualitativ wurden in feinkristallinen Eisensulfiden von Thayngen hohe Arsengehalte festgestellt (XRF). Am Rheinfall (Flurlingen, ZH) treten an der Molasesebasis eisenhydroxidhaltige, kaolinitische Mergel auf, die vorwiegend aus umgelagerten Bolustonen mit eingelagerten Malmkalkkomponenten bestehen. Hier tritt in unregelmässigen Reduktionszonen gediegenes Kupfer als Zement in einem Feinsandstein auf.

UNTERE SÜSSWASSERMOLASSE (OLIGO-
MIOZÄN, TERTIÄR)

Die Molasse des Alpenvorlandes ist für das Auftreten lokaler Urananreicherungen bekannt

(HÜGLI, 1963, KIRCHHEIMER, 1973). Im Untersuchungsgebiet wurden die teilweise als red-beds vorliegenden Mergel der unteren Süßwassermolasse von Rafz (Kanton Zürich) untersucht. In den roten Mergeln treten unregelmässig begrenzte, grüne Reduktionszonen mit dunkelgrauen Flecken auf, die Pflanzenreste enthalten. In den dunkelgrauen Bereichen konnten zwei verschiedene Kupferglanzarten (Chalkosin und Digenit), Covellin und eine dunkelgrüne U-P-Ca-Phase nachgewiesen werden. Das Uranmineral konnte infolge der geringen Grösse nicht sicher identifiziert werden. Nach der (qualitativ bestimmten) chemischen Zusammensetzung kommt am ehesten Ningyoit $\text{CaU}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (MUTO et al., 1959) in Frage.

4. Diskussion

Es bestehen grosse Unterschiede im Erzmineralegehalt der verschiedenen stratigraphischen Einheiten. Generell ist ein bevorzugtes Auftreten von Erzmineralien an Grenzen zwischen oxidierenden (red-beds) und reduzierenden Milieus (C_{org} -reiche Sedimente) festzustellen. Hinsichtlich der Assoziation mit Redoxgrenzen lassen sich jedoch drei verschiedene Typen von Mineralisationen unterscheiden:

I. Vorkommen ohne direkte Beziehung zu Redoxgrenzen. Gebunden an graue (reduzierte), marine oder kontinentale Sedimente. Einfache Paragenese, welche höchstens 2 bis 3 Erzmineralien seltenerer Elemente (Zn, Cu, Pb) umfasst. Der Erzmineralegehalt ist durchwegs sehr gering. Diesem Typ entsprechen die Erzmineralvorkommen im Oberkarbon, im Unterrotliegenden, im Oberen Muschelkalk und im Jura. Es handelt sich meist um Einzelfunde, die stratigraphisch nicht korrelierbar sind.

II. Vorkommen gebunden an regionale, formationsparallele Redoxgrenzen. Mineralisationen dieses Typs treten an Übergangsbereichen zwischen red-beds und grauen bis grünen, reduzierten Sedimenten auf. Es kommen 12 bis 18 verschiedene Erzmineralien seltener Elemente (Pb, Zn, Cu, As, Ni, Co) vor. Die Vorkommen im Buntsandstein, im Unteren Muschelkalk und im mittleren Keuper können diesem Typ zugeordnet werden. Während im Buntsandstein und im Keuper ein diagenetischer Lösungstransport für die Anreicherungen verantwortlich sein dürfte, sind die generell erhöhten Gehalte von Pb, Zn und As im Unteren Muschelkalk auf synsedimentäre Prozesse zurückzuführen. Die Anrei-

cherung von Pb, Zn und As in Karbonathorizonten und die Erzmineralkristallisation ist jedoch auch hier diagenetisch. Geringmächtige Mineralisationen dieses Typs lassen sich über 1000 km² und mehr verfolgen.

III. Die Mineralisationen in den Kernen von Reduktionshöfen im Rotliegenden und teils im Buntsandstein zeichnen sich durch den geringsten Abstand von hämatitischem Gestein (0.1 bis 5 cm) und die grosse Komplexität ihrer Paragenese aus, welche rund 40 Erzminerale seltener Elemente umfasst. Die geringe Transportdistanz der erzbildenden Elemente und die hohe Symmetrie der Reduktionshöfe machen einen diffusiven Stofftransport wahrscheinlich. Die Genese der Reduktionshöfe könnte mit bakteriellen Prozessen im Gestein zusammenhängen.

Abb. 5 zeigt, dass die Komplexität der Erzmineralparagenesen um so grösser ist, je enger die Mineralisationen mit red-beds verknüpft sind. Nur das Tertiär zeigt eine vergleichsweise arme Paragenese. Dies könnte durch die niedrige Anzahl der untersuchten Proben und die relativ geringe Versenkungstiefe bedingt sein.

Aufgrund der in der Nordschweiz und im südlichen Baden-Württemberg gemachten Beobachtungen können folgende Lithologie- und Milieuparameter eruiert werden, an die das Auftreten von Mineralisationen seltener Elemente gebunden ist:

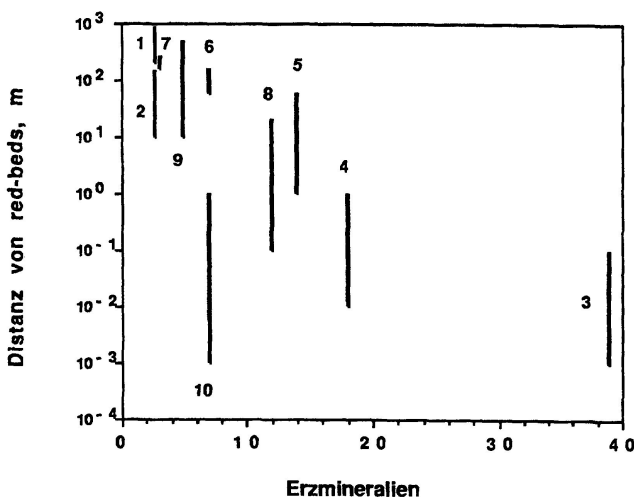


Abb. 5 Abhängigkeit der Anzahl Erzminerale pro Schichteinheit vom Abstand von red beds.

1: Karbon 2: Unterrotliegendes 3: Rotliegendes
4: Buntsandstein 5: Unterer Muschelkalk
6: Mittlerer Muschelkalk 7: Oberer Muschelkalk
8: Keuper 9: Jura 10: Tertiär

1) Red-beds kommen als Metallquellen in Betracht, da viele Elemente unter oxidierenden Bedingungen relativ gut löslich sind und die Alterung von Eisenoxyhydroxiden Ionen freisetzen kann.

2) Marine Transgressionssedimente über red-beds besitzen durch synsedimentäre Prozesse erhöhte Spurengehalte und stellen eine grossflächige, synsedimentär bis diagenetisch wirksame Redoxgrenze dar.

3) Evaporitische Sulfate stellen eine Schwefelquelle dar. Hochsaline Lösungen können durch Komplexbildung eine erhöhte Transportfähigkeit für Metallionen bewirken.

4) Redoxgrenzen wirken durch grosse Löslichkeitsunterschiede und den dadurch bedingten Aufbau von Konzentrationsgradienten als Metallfallen.

5) Tonige Sedimente weisen generell erhöhte Gehalte von Spurenelementen auf. Erzmineralbildung ist deshalb wahrscheinlicher als in Karbonaten und Sandsteinen.

Alle vorhandenen Evidenzen deuten darauf hin, dass die Erzmineralkristallisation in den untersuchten Gesteinen ein Bestandteil der diagenetischen Kristallisationsabfolge ist. Es gibt keine Hinweise für eine hydrothermale Erzzufuhr, z.B. entlang von Klüften. Direkte Hinweise für einen Zusammenhang mit hydrothermalen Mineralisationen in Erzgängen des Schwarzwaldkristallins fehlen. Immerhin bestehen bemerkenswerte paragenetische Ähnlichkeiten zwischen Mineralisationen in Sedimenten und im Kristallin. Die Paragenese der Reduktionshöfe im Perm ist sehr ähnlich wie die von Co-Ni-Bi-Ag-U-Mineralisationen im Kristallin von Böttstein (HOFMANN, 1986b) und von Wittichen (KIRCHHEIMER, 1957).

Die in dieser Arbeit beschriebenen Beobachtungen über die Lithologieabhängigkeit von Erzmineralparagenesen in Sedimentgesteinen sind in guter Übereinstimmung mit den Angaben von AMSTUTZ und FONTBOTÉ (1983), welche eine Abnahme der Komplexität der Paragenesen vom Liegenden ins Hangende im Zechstein, im Muschelkalk und in anderen transgressiven Zyklen feststellten. Eine Abnahme der Paragenesenvielfalt ist im Untersuchungsgebiet am deutlichsten vom Rotliegenden und Buntsandstein (komplexe polymetallische Paragenese) über den Unteren Muschelkalk (Pb, Zn, Cu, As), den Mittleren Muschelkalk (Pb, Zn, Cu) zum Oberen Muschelkalk (Zn) festzustellen.

Das Hauptauftreten von Erzmineralien im Unteren Muschelkalk entspricht einer weltweit beobachteten Erscheinung, dass Mineralisationen von Pb, Zn und Cu oft an marine Transgressionssedimente über red-bed-Ablagerungen gebunden sind, wobei die Transgression von einer regressiven Phase mit Evaporitbildung gefolgt wird. Eine vergleichbare Stellung nehmen beispielsweise die Mineralisationen im Kupferschiefer Europas und im Perm Nordamerikas ein (EUGSTER, 1985).

Im Vergleich zu einer Zusammenstellung von Erzmineralfunden im Paläozoikum und Mesozoikum Nordwestdeutschlands von MEMPEL (1962) zeigen sich deutliche Unterschiede. So ist nach Mempel das Rotliegende Nordwestdeutschlands völlig erzfrei, während es hier die vielfältigste Paragenese enthält. Im Mesozoikum Nordwestdeutschlands wurden die meisten Erzmineralfunde auf Klüften im Lias und in der unteren Kreide gemacht.

Mineralisationen von Galenit, Sphalerit und Pyrit in biotritischen Kalkbänken des unteren Muschelkalks von Winterswijk, NL (HOFMANN, 1985) sind den Mineralisationen im Unteren Muschelkalk der Nordschweiz und Süddeutschlands sehr ähnlich. In Winterswijk konnten im Nebengestein allerdings keine erhöhten Pb-, Zn- und As-Konzentrationen festgestellt werden.

Verdankungen

Die vorliegende Arbeit profitierte von Diskussionen mit S. Burley, F. Hofmann, A. Matter, E. Niggli, Tj. Peters und K. Ramseyer. Die Nagra (Nationale Genossenschaft für die Lagerung radioaktiver Abfälle) und das Naturhistorische Museum Schaffhausen (R. Schlatter) stellten Probenmaterial zur Verfügung. Für die Überlassung der Fahlerzstandards danke ich C. Desnoyers (Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie associé au C.N.R.S., Paris). H. Zschaler (Kantonales Gewässerschutzlabor, Bern) danke ich für die Möglichkeit, die DCP-Anlage benutzen zu können.

Literaturverzeichnis

- V. ALBERTI, F. (1834): Beitrag zu einer Monographie des Buntsandsteins, Muschelkalks und Keupers und die Vereinigung dieser Gebilde zu einer Formation. J.G. Cotta'sche Buchhandlung, Stuttgart und Tübingen.
- AMSTUTZ, G.C. und FONTBOTÉ L. (1983): Observations on the genesis of strata-bound Pb-Zn-(F-Ba-) deposits in carbonate rocks. Proc. Vol. Univ. Missouri-Rolla., 536-545.
- BJØRLYKKE, A. und SANGSTER, D.F. (1981): An overview of sandstone lead deposits and their relationship to red-bed copper and carbonate-hosted lead-zinc deposits. Econ. Geol. 75th ann. Vol., 179-213.
- BROCKAMP, O. (1973): Zur Metallogenese der Bleiglanzbank im mittleren Keuper Südwestdeutschlands. N. Jb. Mineral. Mh. 1973, 461-473.
- CHARLAT, M. und LÉVY, C. (1974): Substitutions multiples dans la série ténnantite-tétraédrite. Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr. 97, 241-250.
- CURIALE, J.A., BLOCH, S., RAFALSKA-BLOCH, J. und HARRISON, W.E. (1983): Petroleum-related origin for uraniferous organic-rich nodules of southwestern Oklahoma. Bull. amer. Assoc. Petroleum Geol. 67, 588-608.
- EICHÖFF, H.J. und REINECK, H.E. (1952): Uran-Vanadiumkerne mit Verfärbungshöfen in Gesteinen. N. Jb. Mineral. H.11/12, 294-314.
- EUGSTER, H.P. (1985): Oil shales, evaporites and ore deposits. Geochim. cosmochim. Acta 49, 619-635.
- FONTBOTÉ, L. und AMSTUTZ, G.C. (1985): Facies and sequence analysis of diagenetic crystallization rhythmites in strata-bound Pb-Zn-(Ba-F) deposits in the Triassic of central and southern Europe. In H.-J. SCHNEIDER (Ed.): Mineral deposits of the Alps and of the alpine epoch in Europe. Springer, Berlin-Heidelberg.
- FÜCHTBAUER, H. und MÜLLER, G. (1977): Sediment-Petrologie, Teil II: Sedimente und Sedimentgesteine. 3. Aufl., E. Schweizerbart, Stuttgart.
- GUBSER, R. (1975): Programm EMMA.- Computerbibliothek ETHZ, Zürich.
- HARRISON, R.K. (1975): Concretionary concentrations of the rarer elements in Permo-Triassic red beds of south-west England. Bull. geol. Surv. G.B. 52, 1-26.
- HOEVE J. und 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.
- HOFMANN, B. (1979): Blei-, Zink-, Kupfer- und Arsenvererzungen im Wellengebirge (unterer Muschelkalk, Trias) am südlichen und östlichen Schwarzwaldrand. Mitt. Natf. Ges. Schaffhausen 31, 157-196.
- HOFMANN, B. (1985): Mineralisationen von Pb, Zn, Cu und As in der Trias des südwestlichen Schwarzwaldandes. Das Kristallin an der oberen Wutach als mögliches Beispiel eines Liefergebietes von Sedimentmaterial und erzbildenden Elementen. Dipl.-Arbeit Univ. Bern, 188S. (unveröffentlicht).
- HOFMANN, B. (1986a): Small-scale multi-element accumulations in Permian red-beds of Northern Switzerland. N. Jb. Mineral. Mh. Jg. 1986, H.8, 367-375.
- HOFMANN, B. (1986b): Die Erzmineralien. In Tj. PETERS, A. MATTER und A. GAUTSCHI: Sondierbohrung Böttstein - Geologie. Nagra Technischer Bericht 85-02, Baden, 133-140.
- HOFMANN, B. und HOFMANN, F. (1985): Die Mineralien des Steinbruchs Wippel bei Thayngen SH. Schweizer Strahler 7, 53-65.
- HOLENWEIG, H. (1969): Mineralparagenesen im Schweizer Jura. Schweizer Strahler 3, 303-308.
- HOLENWEIG, H., STEHLIN, H. und GRAESER, S. (1972): Kupferkies und Malachit im Schweizer Jura. Schweizer Strahler 2, 297-299.
- HÜGI, Th. (1963): Uranvorkommen in der Schweiz. Atomwirtschaft 8, 524-529.
- KIRCHHEIMER, F. (1957): Bericht über das Vorkommen von Uran in Baden-Württemberg. Abh. geol. Landesamt Bad.-Württemb. 2, 1-127.
- KIRCHHEIMER, F. (1973): Weitere Mitteilungen über das Vorkommen radioaktiver Substanzen in Süd-

- deutschland. Jh. geol. Landesamt Bad.-Württemb. 15, 33-125.
- KUCHA, H. (1982): Platinum-group metals in the Zechstein copper deposits, Poland. *Econ. Geol.* 77, 1578-1591.
- MATTER, A. (1987): Faciesanalyse und Ablagerungsmilieu des Permokarbons im Nordschweizer Trog. *Eclogae geol. Helv.* 80, 345-367.
- MATTER, A., PETERS, T.J., BLÄSI, H.-R., MEYER, J., ISCHI, H. und MEYER, CH. (1988): Sondierbohrung Weiach, Geologie. Nagra Technischer Bericht 86-01, Baden.
- MEMPEL, G. (1960): Neue Funde von Uran-Vanadiumkernen mit Entfärbungshöfen. *Geol. Rdsch.* 49, 263-276.
- MEMPEL, G. (1962): Verbreitung und Genese der Buntmetall-Spuren in den paläozoischen und mesozoischen Sedimenten Nordwestdeutschlands. *Erzmetall* 15, 62-72.
- MÜLLER, W.H., HUBER, M., ISLER, A. und KLEBOTH, P. (1984): Erläuterungen zur «geologischen Karte der zentralen Nordschweiz 1 : 100 000». Nagra Technischer Bericht 84-25, Baden.
- MUTO, T., MEYROWITZ, R., POMMER, A. und MURANO, T. (1959): Ningyoite, a new uranous phosphate mineral from Japan. *Amer. Mineralogist* 44, 633-650.
- RAMSEYER, K. (1987): Diagenese des Buntsandsteins und ihre Beziehung zur tektonischen Entwicklung der Nordschweiz. *Eclogae geol. Helv.* 80, 383-395.
- RENFRO, A.R. (1974): Genesis of evaporite-associated stratiform metalliferous deposits - a Sabkha process. *Econ. Geol.* 69, 33-45.
- SCHALCH, F. (1873): Beiträge zur Kenntnis der Trias am südöstlichen Schwarzwald. Diss. Univ. Würzburg, Brodtmann'sche Buchhandlung, Schaffhausen.
- SCHALCH, F. (1906): Erläuterungen zu Blatt 132, Bonndorf, der geologischen Spezialkarte des Grossherzogtums Baden 1:25000. Bad. geol. Landesanst.
- SCHASSMANN, H. und BAYRAMGIL O. (1945): Stratigraphie, Petrographie, Palaeogeographie der Perm Formation im schweizerischen Tafeljura und die Steinkohlenfrage der Nordschweiz. *Tätber. Natf. Ges. Basell.* 15, 17-117.
- SCHMID, H. (1981): Zur Bleiführung in der mittleren Trias der Oberpfalz - Ergebnisse neuerer Bohrungen. *Erzmetall* 34, 652-658.
- SCHWEIZER, V. (1979): Geochemische Untersuchungen in der Bleiglanzbank des süddeutschen Gipskeupers (km 1, Karn). *Oberrh. geol. Abh.* 28, 55 - 71.
- SCOTT, S. und KISSIN, S.A. (1973): Sphalerite composition in the Zn-Fe-S-system below 300°C. *Econ. Geol.* 68, 475-479.
- THURY, M. und DIEBOLD, P. (1987): Überblick über das geologische Untersuchungsprogramm der Nagra in der Nordschweiz. *Eclogae geol. Helv.* 80, 271-286.
- TUREKIAN, K.K. und WEDEPOHL, K.H. (1961): Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Bull. geol. Soc. Amer.* 72, 175-192.
- WEEKS, A.D., COLEMAN, R.G. und THOMPSON, M.E. (1959): Summary of the ore mineralogy. In GARRELS, R.M. und LARSEN, E.S. (Eds.): *Geochemistry and mineralogy of the Colorado Plateau Uranium ores*. Prof. Pap. U.S. geol. Surv. 320, 65-79.

Manuskript eingegangen 8. August 1989; bereinigtes Manuskript angenommen 6. Oktober 1989.