

**Zur Geochemie des Indiums**

**Von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Bergakademie  
Freiberg genehmigte Dissertation, eingereicht von  
Bernd Voland**

**Referent: Prof. Dr.rer.nat.habil. H.J. Rösler, Freiberg**

**Koreferent: Prof. Dr.phil.Dr.rer.nat. h.c. F.Heide, Jena**

**Tag der mündlichen Prüfung und öffentlichen Verteidigung: 05.06.1967**

## Inhaltsverzeichnis

<b>Text</b>	<b>Seite</b>
1. Problemstellung	7
2. Methoden zur Bestimmung geringster Indium Gehalte in Gesteinen und Mineralen	8
2.1 Bisher bekannte Methoden und ihre Grenzen	8
2.2 Eine kombiniert chemisch-spektralanalytisches Verfahren zur Bestimmung geringster Indium-Mengen	12
2.2.1 Chemischer Teil der Methode	12
2.2.1.1 Aufschluss der Silikate	12
2.2.1.2 Die Anreicherung des Indiums	12
2.2.1.2.1 Verschiedene Möglichkeiten der Anreicherung	12
2.2.1.2.2 Die Flüssig-Flüssig-Extraktion des Indiums aus bromwasserstoffsaurer Phase mit n-Butylazetat	14
2.2.1.2.3 Die Trennung des Indiums vom Eisen-(III)	15
2.2.1.2.4 Trennung des Indiums vom Mangan	18
2.2.1.2.5 Die gemeinsame Fällung des Indiums mit einem „Sammler“-Element	18
2.2.1.3 Analysenvorschrift	20
2.2.2 Emissionsspektralanalytischer Teil der Methode	21
2.2.2.1 Aufnahme und Auswertung der Spektren	21
2.2.2.1.1 Aufnahmedaten	21
2.2.2.1.2 Eichung des Verfahrens	22
2.2.2.1.3 Auswertung der Spektren	23
2.3 Einschätzung des Verfahrens	23
2.3.1 Systematischer Fehler	23
2.3.2 Zufälliger Fehler	24
2.3.3 Indium-Bestimmungen an internationalen Standard-Gesteinsproben	25
3. Indium in Meteoriten	25

4.	Indium in Ultrabasiten	26
5.	Indium in basischen Gesteinen	30
5.1	Bisher Bekanntes über Verteilung und Häufigkeit	30
5.2	Über das Verhalten während der Differentiation	31
5.3	Diabase der Elbtalzone und angrenzender Gebiete	35
5.4	Basalte und Phonolithe der Lausitz und des Erzgebirges	37
5.5	Lamprophyre	39
5.6	Metabasite	40
5.6.1	Metabasite des sächsischen Granulitgebirges	40
5.6.2	Metabasite des Erzgebirges	42
5.6.2.1	Eklogitische Gesteinstypen	42
5.6.2.2	Amphibolitische Gesteinstypen	44
5.7	Skarngesteine	46
5.8	Gesetzmäßigkeiten der Verteilung des Indiums in ultrabasischen und basischen Gesteinen	48
6.	Indium in saueren Magmatiten	50
6.1	Bisher Bekanntes über Verteilung und Häufigkeit	50
6.2	Vorbemerkung zu den eigenen Untersuchungen an Graniten	52
6.3	Granite und Granodiorite der Lausitz	53
6.4	Intrusivgesteine des Meißener Massivs	54
6.5	Granite des sächsischen Granulitgebirges	56
6.6	Granite und Porphyre des Erzgebirges	57
6.6.1	Magmatite des Osterzgebirges	57
6.6.1.1	Regionalgeologisch petrologischer Überblick	57
6.6.1.2	Granite	58
6.6.1.2.1	Niederbobritzsch, Flaje und Telnice	58
6.6.1.2.2	Schellerhau	59
6.6.1.2.3	Sadisdorf	60
6.6.1.2.4	Altenberg	60

6.6.1.2.5	Zinnwald	61
6.6.1.2.6	Sachsenhöhe, Löwenhain, Hegelshöhe und Preiselberg	61
6.6.1.2.7	Turmalingranit von Gottleuba	61
6.6.1.3	Porphyre	62
6.6.1.3.1	Freiberg-Frauensteiner und Halsbrücke-Rothenfurther Quarzporphyr Gang	62
6.6.1.3.2	Quarz- und Granitporphyre des Tharandter Waldes	62
6.6.1.3.3	Quarzporphyr von Schöfeld	63
6.6.1.3.4	Teplitzer Quarzporphyr	64
6.6.1.3.5	Granitporphyr	64
6.7	Porphyre Nordwestsachsens	65
6.8	Granite des mittleren Erzgebirges	66
6.9	Granite des westlichen Erzgebirges	67
6.9.1	Eibenstocker Massiv	67
6.9.2	Granite von Auerhammer und Oberschlema	68
6.9.3	Kirchberger Massiv	68
6.9.4	Bergener Massiv	70
6.10	Granite Thüringens	70
6.11	Granite und Granodiorite der Mongolischen Volksrepublik	72
6.12	Gesetzmäßigkeiten der Häufigkeit des Indiums in granitischen Gesteinen	73
7.	Indium in metamorphen Gesteinen	79
7.1	Bisher Bekanntes über Verteilung und Häufigkeit	79
7.2	Gneise des Erzgebirges	80
7.2.1	Orthogneise	80
7.2.2	Paragneise	82
7.2.2.1	Paragneise des Gneiskerns	82
7.2.2.2	Chorismatische Gneise	82
7.2.3	Gneise unsicherer Genese	83
7.3	Gesteine der Glimmerschiefer und Phyllithülle des Erzgebirges	85

7.4	Granulite und Gneise des sächsischen Granulitgebirges	88
7.5	Verteilung des Indiums in den Glimmern der Gneise und Glimmerschiefer	90
7.6	Das Verhalten des Indiums im Dachbereich von „Zinngraniten“	91
7.6.1	Die Verteilung des Indiums in Biotiten aus Gesteinen der Bohrungen Löwenhain 2/64 und Hegelshöhe 1/64	91
7.6.2	Das Verhalten des Indiums bei der Greisenbildung	95
7.7	Indium in den Kontaktgesteinen des Bergener und Eibenstocker Granites	96
8.	Indium in Sedimenten	97
8.1	Bisher Bekanntes über Verteilung und Häufigkeit	97
8.2	Tonige und quarzitische Sedimente des Ordoviziums	101
8.3	Kupferschiefer der Sangerhäuser Mulde	102
8.4	Kaoline und Tone	106
8.5	Kalksteine und Marmore	107
8.6	Gesetzmäßigkeiten der Verteilung des Indiums in Sedimenten	107
9.	Schlussfolgerungen aus statistischen Ermittlungen	107
10.	Zur Anreicherung des Indiums in einigen Lagerstättentypen des Erzgebirges	108
10.1	Zinnlagerstätten	108
10.2	Skarnlagerstätten	109
10.3	Hydrothermale Ganglagerstätten	111
10.3.1	Bemerkungen zum Auftreten von Indium in Zinkblenden unter besonderer Berücksichtigung der kiesig-blendigen und fluorbatytischen Gangerzformation des Freiburger- und Halsbrücker Reviers	111
10.3.1.1	Über die Möglichkeiten des Einbaus von Indium in das Gitter der Zinkblende	111
10.3.1.2	Verteilung des Indiums in den Zinkblenden der kb- und fba-Formation	115
10.3.2	Indium in Galeniten	119
10.3.2.1	Bisher Bekanntes über Verteilung und Häufigkeit	119
10.3.2.2	Verteilung des Indiums im Galenit I der kb-Formation Freibergs	120
10.3.2.3	Verteilung des Indiums in den Galeniten der fba-Formation Halsbrückes	121
10.3.3	Bemerkungen zur Indiumführung der Paragenesen der kb- und fba-Formation	121

11.	Zum Problem der Indiumprovinzen	123
12.	Vorschlag eines neuen Clarke-Wertes	129
13.	Zusammenfassung	130
14.	Literatur und Quellen	132

## Vorwort

Die vorgelegte Arbeit wurde im Rahmen einer planmäßigen Aspirantur am Institut für Mineralogie und Lagerstättenlehre der Bergakademie Freiberg ausgeführt.

Nicht nur ein vom Staatssekretariat für das Hoch- und Fachschulwesen der DDR in dankenswerter Weise bereitgestelltes Stipendium, sondern auch die großzügigen Arbeitsmöglichkeiten an dem genannten Institut waren wesentliche Grundlage für einen erfolgreichen Abschluss.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. H.J. Rösler, der mir die erste Anregung und die praktische Möglichkeit zur Ausführung der Arbeit gegeben und durch wertvolle Ratschläge und Anweisungen geholfen hat, meinen herzlichen Dank auszusprechen. Darin eingeschlossen ist meine Dankbarkeit für die stete wissenschaftliche Förderung, die mir mein Lehrer angedeihen ließ.

Herrn Prof. Dr.rer.nat.habil. L. Baumann danke ich für anregende Gespräche und Hinweise, insbesondere für die Erlaubnis, Analysenergebnisse älterer Untersuchungen an Zinkblenden verwenden zu dürfen.

Bei der Ausarbeitung der Analysenmethode wurden mir wertvolle Ratschläge von Herrn Prof. Dr.rer.nat.habil. G. Ackermann und Herrn Dipl. Min. W. Schrön zuteil; nicht unwesentlichen Anteil hat das Institut für NE-Metalle, Freiberg, das Unterlagen über die Flüssig-Flüssig-Extraktion des Indiums zur Verfügung stellte.

Zahlreiche Institutionen und Kollegen haben die Arbeit durch Bereitstellung von Probematerial unterstützt; neben dem Institut für Mineralogie und Lagerstättenlehre der Bergakademie schulde ich Dank den VEB Geologische Erkundung Süd, dem VEB Bergbau- und Hüttenkombinat „Albert Funk“ und den Herren Doktoren M. Kraft, G. Knitzschke, G. Meinel, H. Lange, K. Fandrich, F. Wiedemann, D. Wolf, C.D. Werner sowie den Herren Diplom-Mineralogen W. Schrön, H. Bolduan, G. Mathe, H. Schulz, W. Pälchen, G. Lasch und K. Koch.

Neben allen Mitarbeitern des Institutes gilt meine besondere Dankbarkeit Frau I. Börner und Fräulein T. Volle, die sich mit Sorgfalt der Ausführung des chemisch-analytischen Teiles der Analysenmethode widmeten.

Die saubere Ausführung der Zeichnungen besorgte Frl. Lohse, die Anfertigung der Fotos und Reproduktion übernahm in dankenswerter Weise die Hochschulbildstelle der Bergakademie Freiberg.

## 1. Problemstellung

Als die Aufgabe gestellt wurde, Untersuchungen zur Geochemie des Indiums vorzunehmen, waren gerade 100 Jahre seit der Entdeckung dieses Elementes vergangen.

Im Jahre 1863 teilten die beiden damals an der Bergakademie Freiberg tätigen Professoren FERDINAND REICH und H. THEODOR RICHTER (1863) über ihre spektroskopischen Untersuchungen an Kondensaten der Freiburger Zinkblende folgendes mit:

„Nachdem es gelungen war, den vermuteten Stoff, wenn auch bisher nur in äußerst geringen Mengen, teils als Chlorid, teils als Oxyhydrat, teils als Metall darzustellen, erhielten wir, nach Befinden nach dem Anfeuchten mit Chlorwasserstoffsäure, im Spektroskop die blaue Linie so glänzend, scharf und ausdauernd, dass wir aus ihr auf ein bisher unbekanntes Metall, das wir Indium nennen möchten, zu schließen nicht anstehen.“

Seit jener Zeit, aber besonders in den letzten 50 Jahren, sind wohl laufend Untersuchungen geochemischer Art an Zinkblenden und einer Reihe anderer Erzminerale bekannt geworden, wobei dem Indium nicht unbedeutend Aufmerksamkeit geschenkt wurde. Es waren aber in der geochemischen Literatur, abgesehen von wenigen Ausnahmen, bis zum Beginn der hier vorgelegten Arbeit keine exakten Indium-Gehaltsangaben für Gesteine und silikatische Minerale vorhanden, so dass Diskussionen über die Geochemie des Indiums bis dahin mehr oder weniger spekulativer Art waren. Unsere Kenntnisse über das geochemische Verhalten, über die Häufigkeit des Indiums in Gesteinen und über den geochemischen Charakter waren auf einem vollkommen unbefriedigenden Stand verblieben, sie wurden auch nicht wesentlich durch die Arbeiten von SHAW (1952, 1957) befördert. Ungeachtet der Tatsache, dass während der laufenden Untersuchungen zur hier vorliegenden Arbeit zwei Beiträge sowjetischerseits (IVANOV, 1963; IVANOV und CHOLODOV, 1966) veröffentlicht wurden, wird ersichtlich, dass nicht nur historische Tradition, sondern auch wissenschaftliche Verpflichtung Arbeiten zur Geochemie des Indiums notwendig machten.

Die Entdeckung der ersten Indium-Minerale im Jahre 1963, nämlich von gediegen Indium durch ZALASKOV und IVANOV (siehe IVANOV, 1964), von Indit ( $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ ) und Dzhalindit ( $\text{In}[\text{OH}]_3$ ) durch GENKIN und MURAVÉVA (1963) und von Roquesit ( $\text{CuInS}_2$ ) durch PICOT und PIERROT (1963) machten dieses Vorhaben nur dringlicher.

Neben der Klärung grundsätzlicher Fragen des Verhaltens von Indium während geologischer Prozesse und seines Auftretens in Gesteinen endogener und exogener Bildungsbereiche sollten genetische Aspekte der spezifischen Indiumverteilung untersucht und ihre Anwendbarkeit auf petrologische Probleme überprüft werden.

Schließlich war anzunehmen, dass die bisher angegebenen Durchschnittsgehalte für die verschiedenen Gesteinstypen und auch der Clarke-Wert korrekturbedürftig sind, wobei das von ERÄMETSÄ (1939) in die Diskussion gebrachte Problem so genannter „Indiumprovinzen“ genügende Klärung finden musste. Die Frage nach der Existenz solcher regionaler Einheiten, die durch generell erhöhte Indium-Gehalte charakterisiert sind, spielt nach wie vor eine bedeutende Rolle, insbesondere wegen seines grundsätzlichen Charakters für die gesamte geochemische Forschung.

Geologische Einheiten des sächsischen Erzgebirges und angrenzender Gebiete wurden als geeignetes Bezugsniveau nicht nur ihrer Vielfalt und eines relativ hohen Erforschungsgrades wegen ausgewählt, sondern auch in der Absicht, Aussagen zum Problem der „Indium-Provinzen“ zu ermöglichen.

Diese zunächst als rein wissenschaftliches Anliegen erscheinende Notwendigkeit steht in enger Wechselwirkung mit prognostischen Aussagen über die „Indiumhöflichkeit“ bestimmter Gebiete und Lagerstätten, sie ist also auch von unmittelbar ökonomischem Interesse.

Ehe ein solches Projekt erfolgreich durchgeführt werden konnte, machte sich die Erarbeitung geeigneter Analysenverfahren notwendig. Dieser Aufgabe musste besondere Sorgfalt gewidmet werden, da ungenügend gelöste Probleme der Analysetechnik eine Hauptursache des niedrigen Erkenntnisstandes auf dem Gebiet der Geochemie des Indiums waren.

## **2. Methoden zur Bestimmung geringster Indium Gehalte in Gesteinen und Mineralen**

### **2.1 Bisher bekannte Methoden und ihre Grenzen**

Für die Bestimmung des Indiums in Gesteinen und Mineralen fanden bisher die spektralanalytischen Verfahren die weiteste Verbreitung.

So wendet ERÄMETSÄ (1939) eine Methode an, die auf den Untersuchungen von MANNKOPF und PETERS (1931) basiert. Das zu untersuchende Material wurde ohne einen Zusatz in einer Kupferelektrode untergebracht, die in einem Gleichstrombogen von 4 Ampere als Kathode geschaltet war. Die Kupferelektroden vermindert zwar den Kathodenglimmschichteffekt, schließen aber die Bildung von Zyanbanden aus. Auf diese Weise kann man die empfindlichste Indium-Linie bei 451,13 nm für die Gehaltsbestimmung verwenden. Als Eichsubstanz wurde Quarzmatrix mit untergemischten  $\text{In}_2\text{O}_3$  verwendet. Die untere Nachweisgrenze wird mit 0,0001%  $\text{In}_2\text{O}_3$  angegeben. Den zu untersuchenden Zinkblenden gab ERÄMETSÄ eine mehrfache Menge Quarzpulver bei und untersuchte sie mit der gleichen Eichsubstanz.

Diesem von ERÄMETSÄ vorgeschlagenen Verfahren haften eine ganze Reihe von Mängeln an, so erlaubt es z.B. die Nachweisgrenze nicht, die Indium-Gehalte in den meisten Gesteinen zu bestimmen.

Auch bei den in jüngerer Zeit von MARKS und JONES (1948), RUSANOV und Mitarbeitern (1940, 1959), von RUBESKA (1961), von STECIAK (1962) und PAVLENKO und DAVYDOVA (1962) publizierten Verfahren liegt die Nachweisgrenze von 1 ppm im Allgemeinen 1 bis 2 Zehnerpotenzen über den tatsächlichen Gehalten in Silikaten.

AHRENS und LIEBENBERG (1950) erreichten bei der Bestimmung von Indium in Glimmern eine Nachweisgrenze von 0,3 ppm. SHAW (1952) benutzte für die Bestimmung des Indiums in Gesteinen die Doppelbogenmethode, um eine höhere Empfindlichkeit zu erlangen. Die Steigerung der Empfindlichkeit wird erreicht durch eine Vergrößerung der absoluten Probemenge, Ausnutzung der fraktionierten Destillation und Anwendung von „Carrier-Agentien“. Als Trägeragenz verwendete SHAW 1 Teil Ammoniumchlorid, als Flußmittel 3 Teile  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ; beide zusammen werden mit 3 Teilen der Gesteinsprobe und 0,5 %  $\text{SnO}_2$  als „inneren Standard“ homogenisiert. Die gesamte Probe, die im Kohleofen untergebracht wird, hat ein Gewicht von 560 mg. Die Nachweisgrenze dieser Methode liegt in der Größenordnung von 0,02 ppm und die relative Standardabweichung bei  $\pm 20\%$ .

Dieses Verfahren scheint also allen anderen überlegen zu sein, aber schon SHAW selbst weist darauf hin, dass die Anregung der Analyseelemente stark durch die Gegenwart von anderen Elementen in wechselnden Mengen beeinflusst wird. Tatsächlich ist der Einfluss des Matrixeffektes bei der Doppelbogenmethode kaum überschaubar.

Ein weit besseres Verfahren beschreibt BROOKS (1961), der für die Bestimmung der Indium-Gehalte in den Standard-Gesteinen Diabas W-1 und Granit G-1 einen Flusssäureaufschluss von je 10 g Probesubstanz verwendete. Die Anreicherung des Indiums führte BROOKS mittels Doppelsextraktion des Jodokomplexes durch. Die vereinigten Ätherextrakte wurden zur Trockne gebracht, danach je 10 g NaCl als Sammlermatrix und 10  $\mu\text{g}$  Wismut als „innerer Standard“ in gelöster Form zugegeben und ebenfalls zur Trockne gebracht. Die so erhaltene Probe konnte auf eine Graphitelektrode überführt und spektralanalytisch untersucht werden.

BROOKS und AHRENS (1961) ermittelten nach dieser neuen Methode im Granit G-1 einen Indiumgehalt von 0,042 ppm und für den Diabas W-1 einen Gehalt von 0,094 ppm.

Neben der Spektralanalyse gibt es eine ganze Reihe von Verfahren zur Bestimmung des Indiums, wie z.B. die Polarographie. Praktische Bedeutung für die Analyse von Gesteinen hat aber neben der Spektralanalyse nur die Colorimetrie und die Neutronenaktivierungsanalyse erlangt. So erreicht BECK (1937) mit Morin eine untere Nachweisgrenze von 0,02  $\mu\text{g}$  bei Bestrahlung mit UV-Licht. BUSEV und SKROBOT (1959) weisen durch Fluoreszenzmess-

sungen des Morinkomplexes noch 0,005 – 1,0 µg Indium pro 10 ml nach. BOCK und HACKSTEIN (1953) benutzten die Fluoreszenzerscheinung des Indiumoxinates in Chloroform-Lösung bei Bestrahlung mit UV-Licht zur quantitativen Bestimmung sehr kleiner Mengen von Indium. KORENMAN und Mitarbeiter (1957) erreichten die günstigste Nachweisbarkeit mit Galocyanin, während MINCZEWSKI und Mitarbeiter (1961) Indium mit Dithizon und 5,7-Dibromo-8-hydroxychinolin in Silikaten bestimmten. ROZBIANSKAJA (1961) verwendet Rhodamin B zur Bestimmung des Indiums in Kassiteriten. Die von ROZBIANSKAJA ausgearbeitete Methode mit Rhodamin S wurde von IVANOV (1963) zur colorimetrischen Bestimmung des Indiums in verschiedenen Eruptivgesteinen der UdSSR verwendet. Die für dieses Ziel ausgearbeitete Methode erlaubte 0,2 µg In/ml zu bestimmen. Der Vergleich mit einer Eichserie erfolgte visuell; Angaben über die Genauigkeit der Methode wurden nicht gemacht.

Größte Bedeutung für die Analyse geringster Spuren hat in letzter Zeit die Neutronenaktivierungsanalyse erlangt. Wie SCHULZE (1960) berechnete, erreichen die Elemente Indium, Iridium, Mangan, Rhenium, Gold, Lutetium, Europium und Dysprosium die größte potentielle Empfindlichkeit. SMALES, van SMIT und IRVING (1957) kalkulierten, dass die äußerste Empfindlichkeit für Indium bei Verwendung des Radionuklides  $^{116}\text{In}$  bei  $5 \times 10^{-12}$  g liegt, wenn die Bestrahlung mit einem Neutronenfluss von  $10^{12}$  Neutronen/cm<sup>2</sup>s erfolgt. Nach einer Bestrahlungszeit von 14 Tagen erfährt der Beitrag des Indiums 114 zur Gesamtaktivität eine bedeutende Vergrößerung. Nach einer Abklingzeit von einer Woche wird dann eine höchste Empfindlichkeit für Indium bei  $8 \times 10^{-10}$  g auf Grund der Messung des Indiums 114 möglich.

Bei einem Neutronenfluß von  $2,7 \times 10^{11}$  Neutronen/cm<sup>2</sup>s und einer Bestrahlungszeit von 15 Stunden erreichten JASKOLSKA und MINCZEWSKI (1962) in praxi eine Nachweisgrenze von  $3,3 \times 10^{-8}$  g.

Der große Vorteil dieser Methode besteht darin, dass das zu bestimmende Element durch Neutronenstrahlung markiert wird, bevor überhaupt ein chemischer Eingriff erfolgt. Erst nach der Aktivierung beginnt der Aufschluss der Probe und als Träger- oder Sammlerelement wird das gleiche aber inaktive Element in einer genau bekannten Menge zugesetzt. An den nun folgenden Trennungsgang sind nicht so hohe Anforderungen zu stellen, da die Bestimmung des Gehaltes über eine Ausbeutebestimmung erfolgt.

SMALES und Mitarbeiter (1957) bestimmten auf diese Weise für den Standard Granit G-1 einen Indiumgehalt von 0,026 ppm und für den Diabas W-1 einen Gehalt von 0,064 ppm. WAGER, van SMIT und IRVING (1958) untersuchten auf der Grundlage dieser Methode die Indiumgehalte in den basischen Gesteinen und Mineralen der differenzierten Skaergaard-Intrusion.

Als man von der einfachen Messung der Impulsrate zur Messung der Gammaskopogramme überging, erfuhr dieses Verfahren eine weitere Verbesserung. Auf diese Art und Weise ist es unter bestimmten günstigen Bedingungen möglich, die Gehaltsbestimmung ohne vorherige chemische Separation

direkt an der Probe durchzuführen. Einen Vergleich beider Verfahren führte IRVING, van SMIT und SALMO (1957) bei der Bestimmung von Indium in Kyindrit durch. ABDULLAEV und Mitarbeiter (1960) bestimmten in aktivierten Zinkblenden durch Gammaskpektrometermessungen Indiumgehalte in Bereichen von 0,1 bis 0,01 %. Eine ähnliche Methode beschreiben KADA und KAMEMOTO (1963) zur Indiumbestimmung in Zinkblenden.

Die auf diesem Gebiet am weitesten entwickelte Methode dürfte die von PIERCE und PECK (1961) sein. Die schnelle Trennung des Indiums von der aktivierten Probe durch Verwendung von Dithizon-Celluloseazetat-Austauschersäulen ermöglichte die Messung des 54-Minuten  $^{116}\text{In}$  Nuklides, welches die potentiell niedrigste Nachweisgrenze erlaubt. Bei Verwendung dieses Nuklids reicht eine Bestrahlungszeit von 1 Stunde bei einem Neutronenfluß von  $10^{12}$  Neutronen/cm<sup>2</sup>s aus. Die Analyse der Proben muss allerdings unmittelbar nach der Bestrahlung durchgeführt werden. Die Gehaltsbestimmung erfolgt dann unter Auswertung gemessener Zerfallskurven für das  $^{116}\text{In}$  Nuklid und der Auswertung des Gammaskpektrogrammes. Für den Standard Granit G-1 wurde nach dieser Methode ein Gehalt von 0,026 ppm und für den Diabas W-1 0,055 ppm ermittelt.

Ganz ohne Zweifel stellt die Neutronenaktivierungsanalyse für die Bestimmung des Indiums in Gesteinen ein exzellentes Mittel dar. Diese Methode bedarf aber einer Neutronenquelle mit hohem Neutronenfluß, wie sie im Wesentlichen ein Reaktor darstellt und überdies eines gut funktionierenden Radiolabors. Selbst wenn alle Voraussetzungen zur Durchführung solcher Analysen gegeben sind, wird man doch immer nur eine beschränkte Anzahl von Proben untersuchen können. Für die Belange der Geochemie ist es aus diesem Grund rationeller, sich nach anderen Möglichkeiten umzusehen.

Da bei allen übrigen bekannten Methoden zur Bestimmung des Indiums die Nachweisgrenze höher liegt als die tatsächlichen Gehalte in Gesteinen, wird man immer auf Anreicherungsverfahren angewiesen sein. Als erste Aufgabe muss man also die Suche nach geeigneten Anreicherungsverfahren sehen. Da aber der Aufschluss und die chemische Verarbeitung sehr großer Probenmengen neue Schwierigkeiten mit sich bringt, ist es gleichzeitig notwendig, durch geeignete Veränderungen bisher bekannter Verfahren die Nachweisgrenze nach noch niedrigeren Gehalten zu verschieben.

Von Untersuchungen dieser Art auf dem Gebiet der Colorimetrie wurde abgesehen; potentielle Möglichkeiten birgt aber die Spektralanalyse, wie in jüngster Zeit für die Bestimmung geringster Germanium-Mengen in Gesteinen und Mineralen durch SCHRÖN (1966) aufgezeigt werden konnte.

## 2.2 Eine kombiniert chemisch-spektralanalytisches Verfahren zur Bestimmung geringster Indium-Mengen

### 2.2.1 Chemischer Teil der Methode

#### 2.2.1.1 Aufschluss der Silikate

Um eine Trennung und Anreicherung des Indiums von allen anderen Spurenelementen und Hauptkomponenten auf extraktivem Wege überhaupt zu ermöglichen, muss die Gesteins- oder Mineralprobe in Lösung gebracht werden.

Für die reproduzierbare Spurenanalyse im Konzentrationsbereich unter 1 ppm ist es von größter Wichtigkeit, Verluste des gesuchten Elementes und andererseits Verunreinigungen der Probe von außen her auszuschließen. Mit abnehmender Konzentration wachsen die Schwierigkeiten zur Einhaltung dieser Bedingungen sehr schnell. Sämtliche zur Verwendung gelangenden Reagenzien müssen höchsten Anforderungen betreffs Reinheit genügen. Anorganische Salze sollten nicht zur Verwendung gelangen, da sie sich im Allgemeinen nur unzureichend reinigen lassen, während sich Säuren durch Mehrfachdestillation relativ leicht reinigen lassen. Aufschlüsse der Silikate mit Hilfe von Schmelzen sind also aus genannten Gründen unzweckmäßig.

Das für Aufschlüsse von Silikaten wirksamste Säuregemisch besteht aus Fluss-Säure und Perchlorsäure. Nach Untersuchungen von CHAPMANN, jr. u.a. (1949) sind beim Abrauchen mit HF-HClO<sub>4</sub> bei 200°C die folgenden Elemente flüchtig: B, Si, As (100%), Ge, Sb, (bis zu 10%), Mn (bis zu 3%) und Cr, Se, Re (stark variierend). Nach POHL (in WAHLER 1964) sind beim Abrauchen mit großen Mengen HF (+ HClO<sub>4</sub> + HNO<sub>3</sub>) für die folgenden Elemente keine messbaren Verluste zu befürchten: Al, Ag, Au, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, Ga, In, Mg, Mo, Ni, Pb, Ti, Tl, V, Zn und Zr.

Aus den genannten Angaben geht hervor, dass für die Indium-Analyse bedenkenlos ein Aufschluss der Silikate mit einem HF-HClO<sub>4</sub> Säuregemisch durchgeführt werden kann.

#### 2.2.1.2 Die Anreicherung des Indiums

##### 2.2.1.2.1 Verschiedene Möglichkeiten der Anreicherung

Für die Isolierung des Indiums von allen anderen Elementen stehen prinzipiell drei Wege zur Verfügung:

1. Isolierung nach dem klassischen Trennungsgang der nasschemischen Analyse,
2. Trennung mittels Ionenaustauscherharzen,
3. Extraktion bestimmter Metallkomplexe mittels organischer Flüssigkeiten.

Diese Anreicherungsverfahren müssen für die Belange der Analyse geringster Spurengehalte eine ganze Reihe von Bedingungen erfüllen, um sich als tauglich zu erweisen. Die Trennung soll quantitativ und mit geringem zeitlichem Aufwand erfolgen. Dazu gehört, dass man die Separation mit möglichst wenigen Arbeitsoperationen durchführt. Die zur Anwendung kommenden Chemikalien sollen in möglichst kleinen Mengen verwendet werden und sich gut reinigen lassen. Das Einschleppen von Störelementen oder Verunreinigungen muss ebenso ausgeschlossen sein wie Verluste des zu bestimmenden Elementes.

Auf Grund dieser Forderung sind die Mehrzahl aller klassischen Analyseverfahren für die Anreicherung von Spurenelementen ungeeignet, da erhebliche Mengen der Spuren an den Oberflächen von Niederschlägen adsorbiert werden und auf diese Weise der Analyse verloren gehen können.

Ein Verfahren zur Abtrennung des Indiums von Eisen, Aluminium und Arsen mittels Ionenaustauscher wurde von JENTZSCH und Mitarbeitern (1955) in Freiberg ausgearbeitet. Eine modifizierte Anwendung dieses Verfahrens für die Bestimmung von Indium in Silikaten wäre prinzipiell möglich, aber gegenüber den Flüssig-Flüssig-Extraktionsverfahren zu zeitaufwendig.

Die oben angeführten Forderungen erfüllt am ehesten und besten ein entsprechend ausgearbeitetes Extraktionsverfahren. Speziell für das Element Indium sind aus der Literatur eine ganze Reihe von solchen Verfahren bekannt. Am bekanntesten ist die Extraktion des Indiums aus bromwasserstoffsaurer oder jodwasserstoffsaurer Lösung mit Diäthyläther und anderen höheren Äthern. So wurde die Methode der Extraktion des Indiums aus bromwasserstoffsaurer Lösung mit Diäthyläther von BOCK und Mitarbeitern (1953) eingehend untersucht. KOSTA und Mitarbeiter (1956) und COLLINS und Mitarbeiter (1961) verwendeten Isopropyläther zur Indium-Zink-Trennung. HARTKAMP und SPECKER (1956) verwendeten zur Gallium-Indium-Trennung Cyclohexanon als Extraktionsmittel und OWENS (1960) 2-Pentanon. Die umfassendsten Arbeiten auf diesem Gebiet veröffentlichten IRVING und ROSSOTTI (1952, 1954, 1955a, 1955b, 1956). Sie untersuchten die verschiedensten organischen Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische zur Indium-Extraktion und stellten eine Ordnung der Extraktionsmittel nach ihrem Wirkungsgrad auf. Indium wird aber nicht nur als Bromkomplex extrahiert. So extrahierte SCHWEITZER u.a. (1961) das Indiumoxinat mit verschiedenen Lösungsmitteln. ZIEGLER (1961) beschreibt die Trennung des Indiums von Aluminium durch Extraktion als Dibutylammoniumindiumsulfid mit Methylenchlorid. BUSEV (1960) und Mitarbeiter trennten Gallium und In-

dium mit Hilfe des Diethyldithiocarbaminates. Eine ganze Reihe anderer Verfahren werden von KOCH und KOCH-DEDIC (1964) im Handbuch der Spurenanalyse beschrieben.

#### 2.2.1.2.2 Die Flüssig-Flüssig-Extraktion des Indiums aus bromwasserstoffsaurer Phase mit n-Butylacetat

Aufbauend auf den Arbeiten von IRVING und ROSSOTTI wurden von MARTENS (1962) am Institut für NE-Metalle in Freiberg Untersuchungen zur Verteilung des Indiums aus bromwasserstoffsaurer Lösung in n-Amylalkohol, Methylcyclohexanon, Diisopropylketon und n-Butylacetat durchgeführt.

Zur Feststellung der Verteilung des Indiums zwischen den Phasen wurde das radioaktive  $^{114}\text{In}$ -Nuklid verwendet. Als geeignetes Extraktionsmittel erwies sich dabei das n-Butylacetat. Die Verteilung des Indiums in n-Butylacetat in Abhängigkeit von der Bromwasserstoffsäurekonzentration zeigt die Abb. 1.

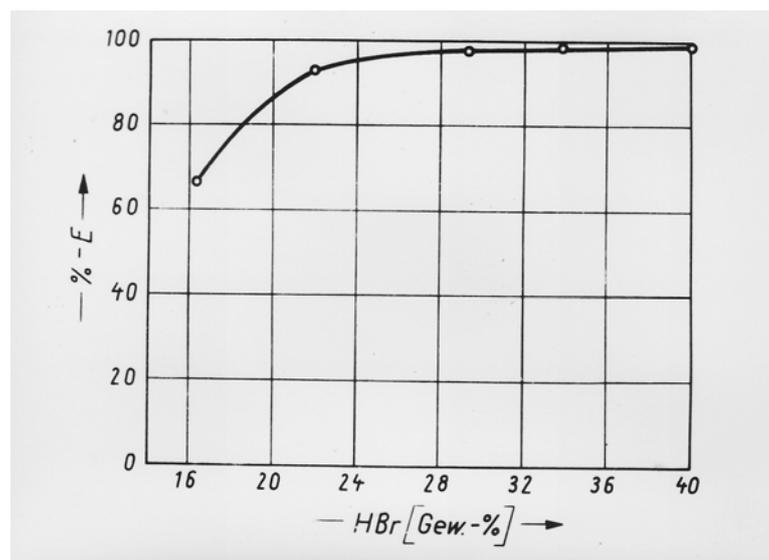


Abb. 1: Prozentuale Extraktion des Indiums in n-Butylacetat in Abhängigkeit von der HBr-Konzentration (nach MARTENS, 1962)

Aus der Abb.1 geht hervor, dass der Verteilungskoeffizient mit abnehmender Säurekonzentration ebenfalls abnimmt. Bei einer Bromwasserstoffsäurekonzentration von 33,8 Gew.-% gehen nach einmaligem Schütteln von 5 Minuten immerhin 98,8 % und nach zweimaliger Extraktion 99,98 % des gesamten Indiums in die organische Phase über. Die Reextraktion des Indiums aus der organischen Phase erfolgt mit Salzsäure. Aus Abb. 2 geht hervor, dass mit abnehmender Säurekonzentration der Verteilungskoeffizient günstiger wird.

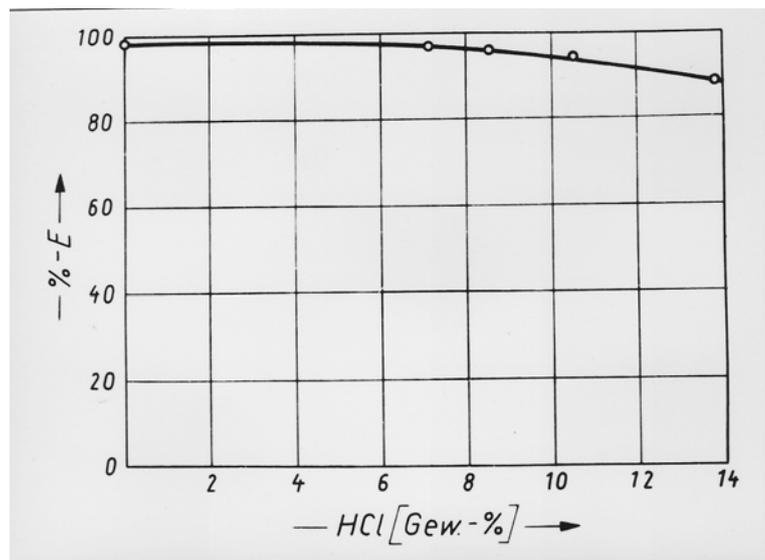


Abb. 2: Prozentuale Extraktion des Indiums bei der Reextraktion aus n-Butylacetat in Abhängigkeit von der HCl-Konzentration (nach MARTENS, 1962)

Um dieses Verfahren auf die Belange der Spurenanalyse übertragen zu können, ist es wichtig zu wissen, ob die Extraktion auch bei niedrigsten Indiumkonzentrationen quantitativ verläuft. MARTENS gibt an, dass eine quantitative Trennung im untersuchten Konzentrationsbereich von 1000 mg In/l bis 0,5 mg In/l möglich ist. Eigene Untersuchungen im Konzentrationsbereich von 0,5 bis 0,005 mg In/l weisen ebenfalls auf die quantitative Trennung hin.

Nach den Untersuchungen von MARTENS erweist sich für die Trennung des Indiums von anderen Elementen eine Bromwasserstoffsäurekonzentration von 30 % am geeignetsten. Nach der Extraktion ist es günstig, die organische Phase mit einem gleichen Volumen 30%iger HBr nachzuwaschen. Die Reextraktion soll mit 7%iger Chlorwasserstoffsäure erfolgen. Volumenveränderungen während der Extraktion konnten zwischen den einzelnen Phasen nicht festgestellt werden.

#### 2.2.1.2.3 Die Trennung des Indiums vom Eisen-(III)

MARTENS verwendete für ihre Versuche eine Eisenlösung der Konzentration 220 mg Fe/l. Diese Lösung war mit dem 55 Eisen-Nuklid markiert. Für die Verteilung des Eisen(III) im n-Butylacetat wurde die in der Abbildung 3 graphisch dargestellte Abhängigkeit gefunden.

Bei einer Extraktion mit 30%iger Bromwasserstoffsäure würden danach etwa 20 % der gesamten Eisen(III)menge in die organische Phase übergehen. Wie aus der Abbildung 4 hervorgeht, würde dann bei einer Reextraktion mit 7%iger Chlorwasserstoffsäure davon immerhin 80 % reextrahiert.

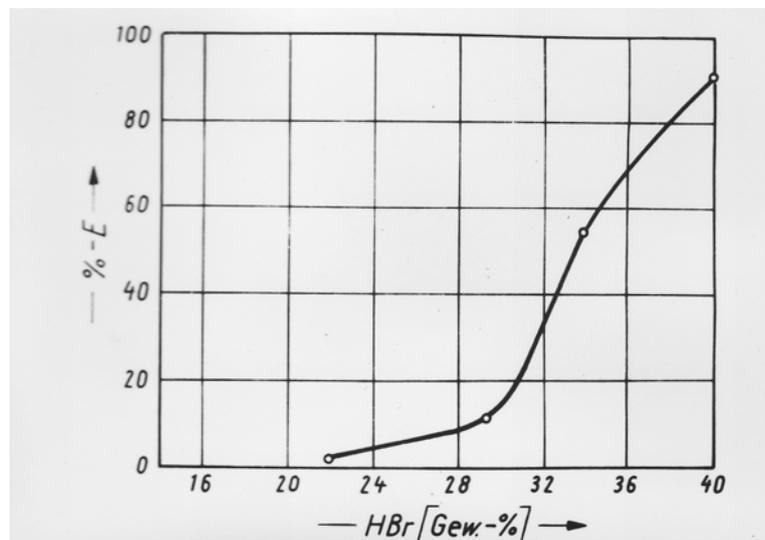


Abb. 3: Prozentuale Extraktion des Eisen(III) in Abhängigkeit von der HBr-Konzentration (nach MARTENS, 1962)

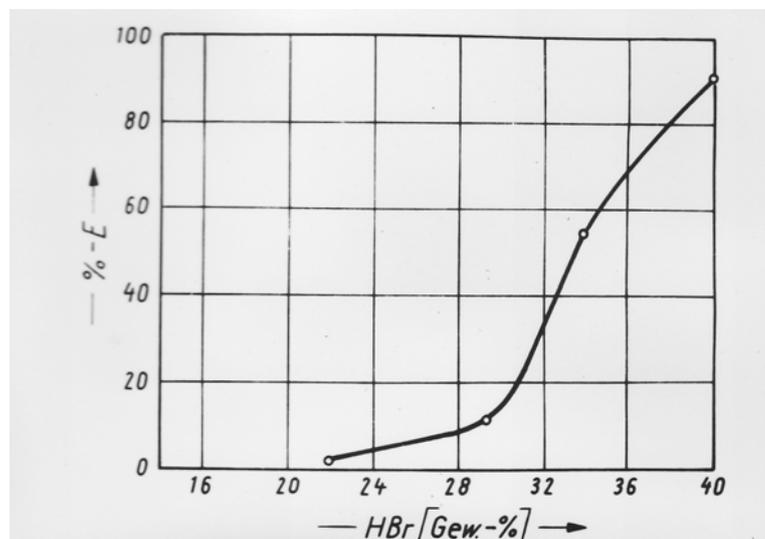
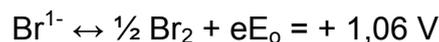
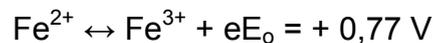


Abb. 4: Prozentuale Extraktion des Eisen(III) bei der Reextraktion aus n-Butylacetat in Abhängigkeit von der HCl-Konzentration (nach MARTENS, 1962)

Bei den Untersuchungen mit Eisen(II) konnte MARTENS die Nichtextrahierbarkeit feststellen. Liegt also Eisen(II) vor, so kann eine vollständige Trennung erfolgen. Eine Maskierung des Eisen(III) mit Natriumfluorid, wie es MARTENS vorschlug, ist für die vorliegende Aufgabenstellung nicht möglich, da nach der Extraktion eine Fällung der Hydroxide durchgeführt werden soll.

Eine noch größere Schwierigkeit, die von MARTENS nicht bemerkt wurde, bringen höhere Eisen(III)-Konzentrationen mit sich.

Ein Vergleich der Normalpotentiale für die folgenden Reaktionen lässt nicht erwarten, dass die Eisen(III)-Ionen das Bromid zum Brom oxidieren können.



Berücksichtigt man aber die hohen Konzentrationen, so ergeben sich die folgenden Potentiale:

1. Eine 30%ige HBr ist angenähert 4 molar. Der immer vorhandene geringe Bromanteil soll mit  $10^{-10}$  Mol/l angenommen werden. Setzt man diese Bedingungen in die NERNSTsche Gleichung ein, so ergibt sich das folgende

$$\text{Potential: } E = E_0 + \frac{RTf}{nF} \lg \left[ \frac{\text{Br}^{\pm 0}}{\text{Br}^-} \right] = +0,44 \text{ V}$$

2. Bei relativ hohen Eisengehalten in der Probe wird unter den verwendeten Arbeitsbedingungen die zur Extraktion kommende Lösung eine Eisen(III)-Konzentration von 0,2 Mol/l aufweise. Die Eisen(II)-Konzentration soll wieder mit  $10^{-10}$  Mol/l für die Überschlagsrechnung angesetzt werden. Berechnet man mit diesen Angaben das zu erwartende Potential, so erhält man einen Wert von  $E = 1,35 \text{ V}$ .

Unter diesen Bedingungen zeigt sich also, dass Eisen(III) bei relativ hoher Konzentration und bei hoher Bromidionenkonzentration eine Oxidation des Bromids zum Brom ermöglichen kann. Tatsächlich tritt dieser Fall auf und macht eine Extraktion unmöglich. Es muss also nach einer Methode gesucht werden, die diese Störung ausschließt.

Zur Trennung des Indiums vom Eisen gibt es in der Literatur verschiedene Hinweise. Die übliche Trennung mit Sulfosalizylsäure und anschließender Fällung des Indiums mit Hilfe von Schwefelwasserstoff ist sehr langwierig und überdies ungenau. Eine potentielle Möglichkeit zur Lösung des Problems liegt in der Reduktion des Eisen(III) zum zweiwertigen Eisen. Liegt das Eisen in der zweiwertigen Form vor, so kann bei Zugabe von Bromwasserstoffsäure kein Brom gebildet werden, und wie aus Untersuchungen von MARTENS hervorgeht, ist außerdem eine quantitative Trennung möglich.

Laboruntersuchungen mit Hydroxylaminchlorid, Zinn(II) und Schwefeldioxid ergaben, dass die Reduktion mit  $\text{SO}_2$  für die vorliegenden Bedürfnisse am geeignetsten ist. Die Reduktion erfolgt im neutralen Medium bei Siedehitze durch Einleiten von Schwefeldioxid aus einer Druckgasflasche. Die anschließende Extraktion wird durch  $\text{SO}_2$  oder das Sulfation nicht beeinträchtigt.

#### 2.2.1.2.4 Trennung des Indiums vom Mangan

Nach der Anreicherung soll das Indium spektralanalytisch unter Verwendung der Indiumlinie bei 325,609 nm (relative Intensität: 1500) bestimmt werden. Diese wird von der Manganlinie 325,6137 nm (relative Intensität: 75) überlagert.

Um Fehlbestimmungen auszuschließen, muss die Manganverteilung während der Extraktion untersucht werden. Zu diesem Zweck wurden Manganlösungen verschiedener Konzentration hergestellt und nach der Extraktion der Anteil Mangan in den einzelnen Phasen bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengefasst.

Tab. 1: Verteilung des Mangans in den einzelnen Phasen der Flüssig-Flüssig-Extraktion

Mn-Gehalt der Ausgangslösung	Mn-Gehalt der HBr-Phase	Mn-Gehalt der org. Phase	Mn-Gehalt der HCl-Phase
mg	%	%	%
1	64,8	35,2	nicht nachweisbar
2	59,3	40,7	nicht nachweisbar
10	69,6	30,0	0,4
100	63,1	36,4	0,5

Im ungünstigsten Fall werden nur 0,5 % der gesamten Manganmenge in den salzsauren Reextrakt gelangen. Bei einem Nachwaschen der organischen Phase mit 30%iger HBr ist eine quantitative Abtrennung des Mangans möglich. Eine Störung des Indiumnachweises durch Mangan ist also ausgeschlossen.

#### 2.2.1.2.5 Die gemeinsame Fällung des Indiums mit einem „Sammler“-Element

Nach der Extraktion und Reextraktion des Indiums liegt dieses in einem Volumen von 10 cm<sup>3</sup> Salzsäure vor. Es muss nun ein Weg gefunden werden, der erstens zu einer weiteren Anreicherung bzw. Volumenverminderung führt und zweitens eine bequeme Möglichkeit schafft, die gesamte Indium-Menge auf die Spektralkohle zu übertragen.

Eine allgemeine Lösung des Problems ist in der Fällung des Spurenelementes zusammen mit einem „Sammler“-Element zu sehen. Dieses Sammler-Element könnte bei günstiger Auswahl gleichzeitig als innerer Standard der Spektralanalyse dienen.

Für die Fällung des Indiums sind mannigfaltige Möglichkeiten aus der Literatur bekannt. Die weiteste Verbreitung fand die Fällung als Hydroxid, als Sulfid, als Oxichinolat, als Hexacyanoferrat(II), als Diäthylthiocarbamat und als Orthophosphat.

Für den vorliegenden Fall musste eine Fällungsmethode gefunden werden, die ohne größere Vorarbeiten eine quantitative Fällung des Indiums aus einer etwa 7%igen salzsauren Lösung erlaubte. Wie schon JENTSCH und Mitarbeiter (1955) erwähnen, konnte die schwierige und immer zu Fehlern führende Schwefelwasserstofffällung nicht angewendet werden. Die günstigsten Ergebnisse kann man durch einfaches Einleiten von Ammoniakgas und Fällung des Indiums als Hydroxid erzielen. Das Einleiten eines Gases hat außerdem den Vorteil, dass das Einschleppen von Verunreinigungen praktisch ausgeschlossen ist.

Wie DeSESA (1953) beschreibt, beginnt die Fällung des Hydroxides bei einem pH-Wert von 3,41 bis 3,42 und verläuft im Bereich von pH=4 bis pH=7 quantitativ. Das Löslichkeitsprodukt wird mit einer Größenordnung von  $10^{-33}$  angegeben.

Es erhebt sich nun die Frage, ob eine minimale Indiumkonzentration von 10-6 g/l überhaupt die Grenzkonzentration zur Überschreitung des Löslichkeitsproduktes erreicht. Zu diesem Zweck soll zunächst die Grenzkonzentration für pH=7 berechnet werden:

$$[\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-7}$$

$$[\text{In}^{3+}] [\text{OH}^-]^3 = 10^{-33}$$

$$[\text{In}^{3+}] = 10^{-33} / (10^{-7})^3 = 10^{-12}$$

Es zeigt sich, dass zur Fällung des Indiums als Hydroxid bei pH=7 mindestens  $10^{-12}$  Mol/l in der Lösung vorhanden sein müssen.

Wie eine einfache Rechnung ergibt, enthält eine Lösung der oben angegebenen Konzentration immerhin noch rund  $10^{-9}$  Mol Indium/l.

Unter diesen Bedingungen ist also die Hydroxidfällung des Indiums rein theoretisch noch gut möglich. Die Fällung kann aber verbessert werden durch gleichzeitiges Mitfällen eines Sammler-Elementes. Dieses Sammler-Element soll bei der hier ausgearbeiteten Methode gleichzeitig als innerer Standard in der Spektralanalyse auftreten.

Es schien zunächst so, als könnten diese Aufgabe Elemente aus der III.Hauptgruppe übernehmen. Bei der Hydroxidfällung des Thalliums ergeben sich aber einige Schwierigkeiten auf Grund eventueller Wertigkeitsänderungen, so dass dieses für weitere Untersuchungen nicht in Betracht kam. Die Fällung des Galliums hingegen verläuft unter den gleichen Bedingungen wie die des Indiums. Das Ionenpotential und die Verdampfbarkeit entsprechen ebenfalls weitgehend dem Indium. Leider zeigte sich aber, dass die Gallium-Indium-Trennung während der Extraktion nicht vollständig verläuft. BOCK

und Mitarbeiter (1953) geben ein Diagramm für die Verteilung von Ga, In und Tl in Äthyläther in Abhängigkeit von der Bromwasserstoffsäurekonzentration. Bei einer HBr-Konzentration von etwa 30 % würden danach 20 % bis 30 % des in der Probe vorhandenen Galliums mitextrahiert. Eigene Untersuchungen ergaben, dass im salzsauren Reextrakt immer noch 10 % der vorgegebenen Galliummenge nachzuweisen waren. Aus diesem Grund ist das Gallium wohl als Sammler-Element aber nicht als innerer Standard geeignet.

Nach eingehender Untersuchung erwies sich Wismut als verwendbares Element. Die Fällung als Hydroxid verläuft ohne Schwierigkeiten. Versuche zur Extraktion des Wismutes ergaben, dass es quantitativ in der HBr-Phase zurückbleibt. Es besteht also nicht die Gefahr, dass Wismut aus der Probe den inneren Standard verfälschen könnte.

### 2.2.1.3 Analysenvorschrift

Die für die Analyse nötige Probemenge richtet sich nach dem zu erwartenden Indium-Gehalt. Die absolute Indium-Menge darf nicht unter 0,01 µg sinken. Für Gesteine ist also durchschnittlich mit einer Einwaage von 1 bis 2 g zu rechnen. Die in einer Achatreibschale analysenfein aufgeriebene Probe wird in eine große Platinschale eingewogen, mit wenig Wasser angefeuchtet und anschließend mit 15 ml Fluss-Säure und 5 ml Perchlorsäure versetzt. Das Abrauchen der so vorbereiteten Probe mit einem HF-HClO<sub>4</sub>-Gemisch ist auf einer elektrischen Heizplatte unter dem Abzug zwei- bis dreimal bis zum völligen Aufschluss zu wiederholen. Es ist darauf zu achten, dass die gesamte Fluss-Säure abgeraucht wird. Der zur Trockne gebrachte Aufschluss wird nun mit 10 ml 2n HCl aufgenommen und durch leichtes Erhitzen vollständig in Lösung gebracht.

Diese Lösung wird in einen kalibrierten 100 ml Scheidetrichter überführt und durch Einleiten von Ammoniakgas neutralisiert. Nach der Neutralisation erfolgt die Reduktion des dreiwertigen Eisens durch Einleiten von Schwefeldioxid. Diese Reduktion verläuft in der Siedehitze günstiger; es ist daher von Vorteil, den Scheidetrichter durch ein Wasserbad zu erhitzen. Schwefeldioxid wird bis zur Entfärbung der Lösung eingeleitet. Danach gibt man soviel konzentrierte HBr zu, dass die Gesamtkonzentration 30% ausmacht. Angenommen, die reduzierte Lösung nimmt ein Volumen von 18 cm<sup>3</sup> (was am kalibrierten Scheidetrichter abgelesen wird) ein, so gibt man 20 cm<sup>3</sup> 48%ige HBr zu.

Nun setzt man noch 20 ml n-Butylacetat hinzu und schüttelt 3 Minuten. Die spezifisch schwerere HBr-Phase kann verworfen werden; es folgt die Zugabe von 30%iger HBr zur organischen Phase. Nach 2 Minuten Schüttelzeit ist das Nachwaschen beendet; die HBr-Phase wird verworfen, und es ist noch ein zweites Mal nachzuwaschen. Die Reextraktion erfolgt nun mit 10 ml 7%iger HCl in einer Schüttelzeit von 3 Minuten. Der salzsaure Reextrakt wird in ein 15 ml Zentrifugenglas überführt und 400 µg Wismut in Form von 1 cm<sup>3</sup> Lösung hinzu gegeben. Nachdem diese Arbeitsgänge durchgeführt sind, kann

nach Zugabe von einem Tropfen Methylorange als Indikator die Fällung der Hydroxide durch Einleiten von Ammoniakgas erfolgen. Bevor man den Niederschlag abzentrifugiert, sollte die Probe eine Nacht stehen.

Nach dem ersten Zentrifugieren wird die Überstehende Lösung abgegossen, der Niederschlag mit  $H_2O$  nachgewaschen, erneut zentrifugiert und die überstehende Lösung verworfen. Die gefällten Hydroxide, die sich als relativ fester Film am Boden des Zentrifugenglases befinden, werden nun in einem Tropfen 2n HCl gelöst und mit Hilfe einer Pipette auf die plangedrehte Oberfläche einer Spektralkohle übertragen.

Für die gesamte Arbeit bis zur Übertragung auf die Spektralkohle werden also nur drei Gefäße benötigt, nämlich eine Platinschale für den Aufschluss, ein Scheidetrichter für die Extraktion und Reextraktion und ein Zentrifugenglas. Diese Verhältnisse stellen das für die Spurenanalyse nötige Minimum dar. Für die gesamten analytischen Arbeiten werden überdies nur Säuren und Gase, aber keine festen Substanzen verwendet.

## 2.2.2 Emissionsspektralanalytischer Teil der Methode

Eine wesentliche Verbesserung der Nachweisgrenze bei der Bestimmung des Indiums konnte durch die Erprobung des Kathodenglimmschichtverfahrens nach MANNKOPFF und PETERS (1931) unter Benutzung der Indiumlinie bei 325,6 nm erreicht werden.

Gerade die Benutzung dieses Verfahrens ist für die vorliegenden Verhältnisse besonders günstig. Erstens ist die nach der Extraktion auf die Kohle zu übertragende Probemenge äußerst gering. Zweitens kann die Bogentemperatur nicht durch Alkalien beeinflusst werden, da diese abgetrennt wurden. Auf diese Weise ließ sich das Problem des Matrixeffektes vollkommen ausschalten.

Bei Untersuchungen mit reinen Indiumlösungen, die auf die Kohle aufgetropft wurden, konnte eine untere Nachweisgrenze von  $6 \times 10^{-9}$  g ermittelt werden.

### 2.2.2.1 Aufnahme und Auswertung der Spektren

#### 2.2.2.1.1 Aufnahmedaten

Den mit einem Tropfen 2n HCl gelösten Niederschlag überträgt man mit einer Pipette auf die plangedrehte Spektralkohle. Die Trocknung der Lösung auf der Kohle wird durch eine Infrarotlampe beschleunigt. Die so vorbereitete Kohle kann nun zur Aufnahme gelangen.

Alle Spektralaufnahmen wurden auf einem Zeiss 2m-Plangitterspektrographen PGS-2 ausgeführt. Die Abbildung der Glimm-

schicht, zu deren Ausblendung die Zwischenblende 5 diente, erfolgte nach der Drei-Linsen-Anordnung auf das Prisma. Auf diese Weise erhält man eine gleichmäßige Ausleuchtung des Spaltes und photometrisch messbare Spektrallinien. Der Elektrodenabstand muss mit 6 mm genau eingehalten werden.

Folgende Aufnahmebedingungen wurden verwendet:

Spektrograph: PGS-2 (Zeiss, Jena)  
Gitter: Strichzahl je mm: 652  
Blaze Winkel:  $10,7^\circ$   
Blaze Wellenlänge: 2850 Å  
Gitterstellung:  $11,85^\circ$   
Dispersion: 3,61 Å/mm (2. Ordnung)  
Spalt: 25 µm  
Zwischenblende: 5  
Anregung: Gleichstromdauerbogen  
Spannung: 220 V  
Stromstärke: 8 A  
Zündung: Impulszündung  
Spektralkohle: SO-103 (Topol'čany)  
Trägerelektrode: plan  
Gegenelektrode: 2 mm plan  
Belichtungszeit: 60 sec  
Spektralplatten: ORWO, blau extra hart  
Emulsions-Nr.: WI 4408  
Entwicklung: 5 min Schaukelentwicklung mit Rodinal 1:20

#### 2.2.2.1.2 Eichung des Verfahrens

Zur Eichung des Verfahrens wurde eine Stammlösung mit der Indiumkonzentration von 100 µg/ml durch Einwägen von 0,121 g  $\text{In}_2\text{O}_3$  und Auffüllen mit 2n Salzsäure auf 1000 cm<sup>3</sup> hergestellt. Aus dieser Stammlösung erhält man durch entsprechendes Verdünnen weitere Eichlösungen mit folgenden Konzentrationen: 10 µg/ml, 1 µg/ml, 0,1 µg/ml und 0,01 µg/ml. Für die Errichtung einer Haupteichkurve eignet sich eine Abstufung in Intervallen von 0,01 µg, 0,03 µg, 0,1 µg, 0,3 µg, 1,0 µg bis 3,0 g ausgezeichnet.

Ein Teil der Eichprobe wurde dem gesamten Trennungsgang einschließlich der Behandlung mit Fluss-Säure, der andere nur der Hydroxidfällung zusammen mit 400 µg Wismut unterworfen. Da sich in beiden Fällen eine vollkommene Übereinstimmung der Eichkurven erzielen ließ, konnte für die Eichung auf den Trennungsgang verzichtet werden. Insgesamt wurden für die Konstruktion der Haupteichkurve 108 Messungen durchgeführt.

### 2.2.2.1.3 Auswertung der Spektren

Da eine größere Anzahl von Proben untersucht werden sollte, erwies sich der Ausbau des Verfahrens auf leitprobenfreie Auswertung (nach KAISER, 1941) als sehr praktisch. Die Anregung und Aufnahme der Eichproben auf 9 Spektralplatten gleicher Emulsionsnummer erfolgte in einem Zeitraum von 6 Monaten. Die fotometrische Auswertung der Spektren wurde mit dem Zeiss-Schnellfotometer durchgeführt. Zur Messung gelangte die In-Linie 325,609 nm und als Bezugslinie Bi 307,666 nm. Die Bestimmung der Gradation der Fotoplattenemulsion in diesem Spektralbereich erfolgte über die Aufnahme von Schwärzungskurven mittels Sechsstufenfilter für die Fe-Linie 319,9525 nm. Zu diesem Zweck wurden 0,183 mg Fe in Form von 0,02 ml Eisenlösung auf Spektralkohle aufgetropft und unter den gleichen Bedingungen wie Eich- und Analysenproben angeregt und registriert. Bei der Fotometermessung mit P-transformierter Skala erhält man für die Schwärzungskurve eine Gerade. Über diese Gerade werden die  $\Delta y$ -Werte (Logarithmus des Intensitätsverhältnisses von Analysen- und Bezugslinie) graphisch bestimmt. Zur Errichtung der Haupteichkurve wird  $\Delta y$  gegen den Logarithmus der absoluten Indiummenge abgetragen, man erhält für den Arbeitsbereich von 0,01  $\mu\text{g}$  bis 3,0  $\mu\text{g}$  eine Gerade.

## 2.3 Einschätzung des Verfahrens

### 2.3.1 Systematischer Fehler

Zur Überprüfung der Genauigkeit des Verfahrens stehen zur Zeit lediglich die Standard-Proben G-1 und W-1 zur Verfügung <sup>1)</sup>, für die alle bisher veröffentlichten Indiumgehaltsangaben in der Tabelle 2 dargestellt sind.

Besondere Abweichungen zeigen die massenspektrographisch bestimmten Werte sowohl untereinander als auch im Vergleich zu den nach anderen Methoden ermittelten. Inwieweit Eichfehler und Koinzidenzen, z.B. durch Sn 115, eine Rolle spielen, soll hier nicht untersucht, aber auf diese Möglichkeit als Fehlerquelle hingewiesen werden.

BROOKS und AHRENS (1961) halten in Hinsicht auf die absolute Größe der Gehalte das Maß der Übereinstimmung ihrer Werte mit denen, die durch Neutronenaktivierungs-Analyse ermittelt wurden, für gut. Während die von BROOKS und AHRENS (1957) mitgeteilten Werte wesentlich über denen von SMALES u.a. (1957) bzw. PIRCE und PECK (1961) liegen, zeigen die hier neu erarbeiteten große Übereinstimmung und weisen auf die außerordentliche Genauigkeit dieses neuen Verfahrens hin.

Tab. 2: Indium-Gehaltsangaben für die Standard-Proben G-1 und W-1

---

<sup>1)</sup> Für die Bereitstellung der Standard-Proben G-1 und W-1 danke ich dem US Geological Survey.

Autor	In-Gehalt in ppm		Methode
	G-1	W-1	
SMALES, SMIT und IRVING (1957)	0,026	0,064	Neutronenaktivierung
BROOKS und AHRENS (1961)	0,042	0,094	chem. spektrochem.
PIERCE und PECK (1961)	0,025	0,055	Neutronenaktivierung
BROWN und WOLSTERHOLME (1964)	<0,02	<0,02	massenspektrogr.
TAYLOR (1965a)	0,05	0,1	massenspektrogr.
TAYLOR (1965b)	0,1	0,35	massenspektrogr.
IVANOV und CHOLODOV (1966)	0,02	0,025	kolorimetrisch
Diese Arbeit	0,022	0,050	chem. spektrochem.

### 2.3.2 Zufälliger Fehler

Das zufällige Streuen oder die Standardabweichung der Einzelmessung, die nach der Formel

$$s = \pm \sqrt{\frac{\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{N}}{N-1}}$$

berechnet wurde, ist aus der folgenden Tabelle zu entnehmen. Als Beispiel wurde der Standard-Granit GM (DDR) und der Standard-Basalt BM (DDR), also zwei in ihrer Zusammensetzung unterschiedliche Gesteine, verwendet.

Die notwendigen Untersuchungen erstreckten sich über einen Zeitraum von 12 Monaten und sind auf 9 Spektralplatten registriert. Wie aus Tabelle 3 zu entnehmen ist, schwankt der zufällige Fehler einer Einzelmessung um Werte zwischen 16% bzw. 20%. Da aber die meisten aller in der Arbeit vorgelegten Gehaltsangaben aus Doppelbestimmungen resultieren, interessiert mehr der nach der Beziehung

$$s_d = \frac{s}{\sqrt{2}}$$

zu errechnende Fehler. Damit verringert sich die Standardabweichung der angegebenen Gehalte auf 11 bzw. 15%.

Tab. 3: Fehlerbetrachtung

		Granit GM	Basalt BM
Mittelwert der In-Bestimmung	$\bar{x}$	0,018 ppm	0,029 ppm
Anzahl der Bestimmungen	N	11	15
Standardabweichung	s	± 0,003 ppm	± 0,006 ppm
Relative Standardabweichung	s / %	16%	20%
Relat. Standardabweichung f. Doppelbest.	s <sub>D</sub>	11%	15%

### 2.3.3 Indium-Bestimmungen an internationalen Standard-Gesteinsproben

Die beschriebene Methode wurde u.a. für die Bestimmung der Indium-Gehalte einer Reihe von Standard-Gesteinsproben mit folgendem Ergebnis eingesetzt:

Tab. 4: Indium-Gehalte einiger internationaler Standard-Gesteinsproben (in ppm)

Bezeichnung	Land	Mittelwert	Einzelergebnisse
Granit G-1	USA	0,022	0,020 / 0,024
Diabas W-1	USA	0,050	0,060 / 0,044 / 0,048
Syenit-rock-1	Kanada	0,037	0,036 / 0,030 / 0,046
Sulfid-ore-1	Kanada	0,140	0,14 / 0,14
Nephelinsyenit	UdSSR	0,033	0,030 / 0,036 / 0,034
Granit GM	DDR	0,018	0,016 / 0,015 / 0,019 / 0,021 / 0,018 / 0,013 / 0,019 / 0,022 / 0,017 / 0,015 / 0,024
Basalt BM	DDR	0,029	0,027 / 0,021 / 0,025 / 0,040 / 0,035 / 0,028 / 0,024 / 0,026 / 0,032 / 0,024 / 0,025 / 0,032 / 0,036 / 0,040 / 0,028
Kalkstein KH	DDR	0,009	0,007 / 0,009 / 0,010 / 0,009 / 0,010 / 0,007 / 0,010 / 0,008 / 0,011 / 0,011
Tonschiefer TB	DDR	0,070	0,070 / 0,058 / 0,077 / 0,075

### 3. Indium in Meteoriten

Untersuchungen zur Verteilung des Indiums in Meteoriten haben nach wie vor für die gesamte geochemische Forschung außerordentliche Bedeutung. Nach dem geochemischen Klassifikationsschema GOLDSCHMIDT's (1923 u. 1930) werden die Elemente entsprechend ihrer Verteilung in den einzelnen Phasen der Meteoriten in siderophile, chalkophile, lithophile und atmosphile gruppiert. Auf der Grundlage der bisher bekannt gewordenen Indium-Analysen an Meteoriten lässt sich keine eindeutige Zuordnung zu einer dieser Klassen durchführen.

Tab. 5: Indium-Gehalte (in ppm) von Meteoriten (Literaturdaten)

Typ	In-Gehalt	Autor
Chondrit	0,24	W. u. I. NODDAK (1930)
Chondrit, Halbrook	n.n.	SHAW (1962)
Chondrit, Plain View	n.n.	SHAW (1962)
Achondrit, Norton Co.	n.n.	SHAW (1962)
Chondrit	0,001	VINOGRADOV (1962)
Tektit, Australien	< 0,1	TAYLOR (1966)
Nickel-Eisen	0,5	GOLDSCHMIDT (1937b)
Troilit	0,5	GOLDSCHMIDT (1937b)
Troilit	0,8	W. u. I. NODDAK (1930)
Nickel-Eisen	1,0	GOLDSCHMIDT (1954)
Troilit, Canyon Diabolo	1,0	GOLDSCHMIDT (1954)
Nickel-Eisen, Canyon Diabolo	0,012	PIERCE u. PECK (1961)
Versch. Eisenmeteoriten	0,001 – 0,04	MAPPER u. FRYER (1962)

Die Ursache der sich zum Teil stark widersprechenden Analysenergebnisse dürfte lediglich in historisch bedingten methodischen Schwierigkeiten zu suchen sein. Spezifisch geochemische Verteilungsgesetze können aus den bisher vorliegenden Daten nicht abgelesen werden. Nach der hier neu entwickelten Analysenmethode wurden für einige Meteoriten folgende Ergebnisse analysiert.

Tab. 6: Indium-Gehalte einiger Meteoriten (in ppm)

Typ, Ort	In-Gehalt
Oktaedrit, Seeläsgen	1,5
Chondrit (kohlenstoffhaltig), Orgueil	0,22
Chondrit, l'Aigle	0,017
Eucrit, Stannern	0,013
Moldavit, Moldantkeinitz	0,009

Aus diesen Angaben wird ersichtlich, dass sich Indium in Eisenmeteoriten anreichern kann. Bei konsequenter Anwendung des GOLDSCHMIDT'schen Klassifikationsschemas erfordert dies, dem Element Indium siderophilen Charakter zuzuschreiben. Diese Charakteristik muss zurzeit noch als vorläufig betrachtet werden, da Untersuchungen an Sulfidphasen der Meteoriten ausstehen, in denen eventuell höhere Gehalte zu erwarten sind. Durch GOLDSCHMIDT (1923) wurde dem Indium chalkophiler Charakter zugesprochen, eine Klassifizierung, die noch heute ihre Gültigkeit besitzt, wenngleich damit eine höchst allgemeine und grobe Einschätzung gegeben wird. Die geringe Häufigkeit des Indiums in Chondriten zeigt gewisse Ähnlichkeit zu den Gehalten olivinreicher Ultrabasite.

#### 4. Indium in Ultrabasiten

Zum ersten Male wurden von SHAW (1952) ultrabasische Gesteine auf ihren Indium-Gehalt untersucht, wobei von den 4 Peridotiten und Pyroxeniten nur für den Hornblendit von Kaalamo, Finnland, ein Gehalt von 0,053 ppm ermittelt, in den restlichen aber kein Indium nachgewiesen werden konnte. (Die Nachweisgrenze soll bei 0,02 ppm liegen). Trotz unzureichender Untersuchungen gibt dieser Autor für den durchschnittlichen Indium-Gehalt ultrabasischer Gesteine 0,013 ppm an. Im Jahr 1961 erfolgt durch BROOKS und AHRENS eine weitere Angabe, nämlich für den Hortonolith-Dunit von Lydenburg, Transvaal, S.A., der 0,336 ppm enthält. Die letzten verfügbaren Werte teilte IVANOV (1963) mit, die im Folgenden kurz wiedergegeben seien:

Tab. 7: Indium-Gehalte in Ultrabasiten (nach: IVANOV, 1963)

Gestein	Lokalität	Indium-Gehalt in ppm
Peridotit	Kola H.-I., Moncegoriskij Massiv	0,04
Pyroxenit	Kola H.-I., Moncegoriskij Massiv	0,06
Pyroxenit	Ural, Tagiliskij Massiv	0,05
Dunit	Ural, Tagiliskij Massiv	0,02

IVANOV (1963) betrachtet einen Mittelwert von 0,04 ppm für die ultrabasischen Gesteine als charakteristisch. Sieht man von den Angaben für den Hortonolith-Dunit ab, der auf Grund seiner Genese sicher nicht repräsentativ für ultrabasische Gesteine ist, so kann man feststellen, dass die Ultrabasite relativ wenig Indium enthalten. Das ist verständlich, wenn man bedenkt, dass die Einbaufähigkeit für Indium im Olivin relativ beschränkt ist (s. Tab. 10). Anders, aber in der Wirkung ähnlich, verhalten sich die Pyroxene, für die eine breite Möglichkeit vorhanden ist, Indium in das Gitter einzubauen. WAGER, SMIT und IRVING (1957) konnten bei der Untersuchung der differenzierten Skaergaard-Intrusion die Abhängigkeit des Indium-Gehaltes in den Pyroxenen vom Grad der Fraktionierung feststellen. Während in den früh gebildeten Pyroxenen 0,17 bzw. 0,18 ppm bestimmt wurden, war in den zuletzt gebildeten eine Anreicherung um den Faktor 6 auf 1,1 ppm zu registrieren. Auf diese Weise ist also durchaus in ultrabasischen Gesteinen ein niedrigerer Indium-Gehalt als in basischen zu erwarten.

Für vergleichende Untersuchungen stehen im sächsischen Raum nur wenige ultrabasische Metagesteine zur Verfügung, zu denen der Pyroxen-Serpentinit des Granulitgebirges gehört. Sowohl die petrographischen, als auch die petrochemischen Untersuchungsergebnisse klärten eindeutig die orthogenetische Ausgangsposition dieses Gesteins (LEHMANN, 1901; MATTHES, 1940; GRADE, 1951; JUBELT, 1965). Durch Arbeiten von FRITZSCH (1961) und SASTRY (1962) konnte sogar auf der Basis petrographisch-petrophysikalischer Untersuchungen Relikte ursprünglich stattgefundener magmatischer Schichtung der Peridotite festgestellt werden. Es gibt innerhalb der Metabasite des Granulitgebirges ein lückenloses Differentiationsschema von ultrabasischen bis zu gabbro- und gabbrodioritischen Gesteinen. Den hier untersuchten Bronzitserpentinit vom Kiefernberg bei Hohenstein-Ernstthal würde man nach der Terminologie JUBELTs als einen Meta-Saxonit oder Meta-Harzburgit bezeichnen müssen. GRADE stellt diesen Serpentinit auf Grund petrochemischer Berechnungen zu einem wehrilitisch bis Iherzolitischen Magma; JUBELT hingegen kommt bei der Gegenüberstellung seiner Analysen mit denen für Saxonite und Harzburgite zur Feststellung, dass der Chemismus in den „entscheidenden Komponenten weitgehend ähnlich“ ist. Man kann also damit rechnen, dass es bei der Regionalmetamorphose der Ausgangsgesteine kaum oder nur in sehr beschränktem Umfang zu Stoffverschiebungen gekommen ist. Der ermittelte Indium-Gehalt von 0,010 ppm (Probe S-59) bzw. 0,012 ppm (Probe S-45) sind also durchaus repräsentativ für ultrabasische Gesteine.

Als zweiten Vertreter solcher ultrabasischen Metagesteine kann man den Serpentinit von Zöblitz auffassen. Schon HAZAED (1883) weist darauf hin, dass dieses Gestein aus einem Iherzololith hervorgegangen ist. In diesem Zusammenhang sei bemerkt, dass JUBELT für die Pyroserpentinite des Granulitgebirges ebenfalls ein Iherzolitisches wehrilitisches Gestein als Edukt wahrscheinlich machen konnte. Auch ROST (1961) nimmt als Ausgangsgestein einen Iherzolitischen Peridotit an. In einer ausführlichen petrographischen

Arbeit gibt HOYER (1959) für die Primärzusammensetzung einen Modalbestand von 68 – 84 Vol.-% Olivin und 16 – 32 Vol.-% Pyroxen an.

Die Analysen zweier Proben des Zöblitzer Serpentinits ergaben Indium-Gehalte von 0,018 ppm Probe HL-6-S) bzw. 0,020 ppm (Probe S-57), die sich nicht wesentlich von denen des Bronzitserpentinits unterscheiden.

Von einigem Interesse ist die Verteilung des Indiums in jüngeren Spaltenbildungen des Serpentinits, und zwar im Faserantigorit (Probe S-60) mit 0,030 ppm und im Talk (Probe S-56) mit 0,040 ppm.

Die Indium-Gehalte im Granat des im Serpentinits und im Granat des im Serpentinitt eingelagerten Eklogites stimmen mit 0,042 ppm (Probe HL-6-G) und 0,040 ppm (Probe HL-G) vollkommen überein. Dieser Sachverhalt war zu erwarten, da HOYER für beide Typen gleiche Zusammensetzung feststellen konnte, was als Kriterium für kogenetische Entstehung der Granate gewertet wird.

Auf Grund der ermittelten Daten kann man für ultrabasische Gesteine einen durchschnittlichen Gehalt von 0,045 ppm angeben. Dieser Wert stimmt recht gut mit dem von TUREKIAN und WEDEPOHL (1961) bzw. VINOGRADOV (1962) publizierten (0,01 ppm) überein; beide benutzten allerdings die Untersuchungsergebnisse SHAWs (1952) als Quelle.

Berücksichtigt man die vier Indium-Bestimmungen für Ultrabasite der UdSSR durch IVANOV (1963), so lässt sich durch Einbeziehung der neuen Daten ein Durchschnittsgehalt von 0,027 ppm errechnen. Zur Präzisierung dieser Zahl bedarf es auf Grund mangelnder Angaben noch weiterer Untersuchungen. Als sicher gilt aber der Nachweis, dass ultrabasische Gesteine beträchtlich weniger Indium enthalten als basische (s. Abb. 5).

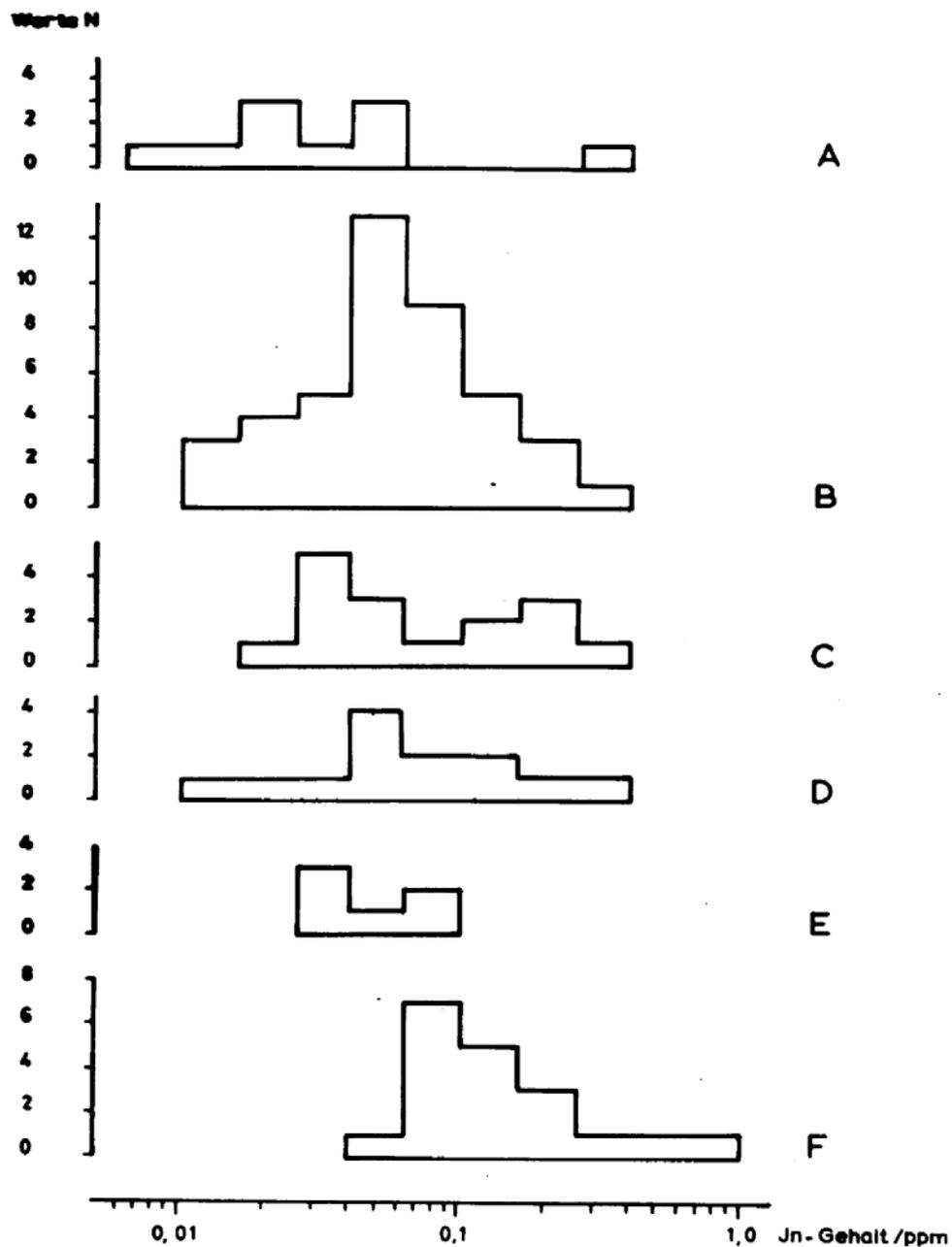


Abb. 5: Häufigkeitsverteilung des Indiums in Basiten und Ultrabasiten

- A: Ultrabasite (10 Werte)
- B: Gabbroide Gesteine, Diabase und Dolerite (43 Werte)
- C: Basalte (16 Werte)
- D: Dunkle Ganggesteine, Kersantite, Lamprophyre (13 Werte)
- E: Eklogitische Gesteine (6 Werte)
- F: Amphibolitische Gesteine (19 Werte)

## 5. Indium in basischen Gesteinen

### 5.1 Bisher Bekanntes über Verteilung und Häufigkeit

Über das geochemische Verhalten des Indiums in gabbroiden Gesteinen sind wir z.Z. nicht wesentlich besser unterrichtet, als z.B. über seine Verteilung in granitoiden Gesteinen. Vor dem Jahr 1952 existierten nur die heute als unzureichend erkannten Werte von GOLDSCHMIDT (1937) und PREUSS (1941). Auch die Arbeit von SHAW (1952) brachte keine wesentlichen Erkenntnisse. So gibt SHAW z.B. von vier untersuchten Gabbros nur für eine Probe einen Wert an. Auf Grund vergleichender Betrachtungen über Ionengröße und Wertigkeit kommt SHAW zu der Feststellung, dass sich das Indium in den eisen- und magnesiumreichen Frühsilikaten anreichert. Seine eigenen Untersuchungsergebnisse unterstützen diese Vermutung jedoch nicht. Der Hauptindiumgehalt für Basalte wird mit 0,22 ppm und der für Gabbros mit 0,015 ppm angegeben. Auch der eine Wert für einen Gabbro aus Südwest-Afrika, der von BROOKS und AHRENS (1961) mitgeteilt wurde, dürfte einen zu hohen Gehalt widerspiegeln, wenn man bedenkt, dass deren Angaben für G-1 und W-1 etwa 70% höher liegen als die durch Neutronenaktivierungsanalyse ermittelten.

Tab. 8: Indium-Gehalte (ppm) in basischen Gesteinen (Literaturdaten)

Gesteinsbezeichnung, Herkunft	Indium-Gehalt	Autor
Basische pyroxenreiche Gesteine	0,5 – 1,0	GOLDSCHMIDT (1937)
4 russische Gabbros	n.n.	BOROVIK u.a. (1939)
14 deutsche Gabbros	0,3	PREUSS (1941)
Gabbros von Duluth, Minnesota, USA	0,013	SHAW (1952)
Gabbros von Paresis igneous complex S.W.A.	0,120	BROOKS u. AHRENS (1961)
Gabbro, Skaergaard-Intrusion, Grönland	0,054	WAGER u.a. (1958)
Gabbro, Skaergaard-Intrusion, Grönland	0,061	WAGER u.a. (1958)
Gabbro, Skaergaard-Intrusion, Grönland	0,180	WAGER u.a. (1958)
Gabbro, Skaergaard-Intrusion, Grönland	0,170	WAGER u.a. (1958)
Gabbro, Skaergaard-Intrusion, Grönland	0,079	WAGER u.a. (1958)
Gabbro, Skaergaard-Intrusion, Grönland	0,060	WAGER u.a. (1958)
Gabbro, Tommot-Massiv, Jakutien, UdSSR	0,070	IVANOV (1963)
Gabbro, Selennjaskij Krjas-Massiv, Jakutien	0,050	IVANOV (1963)
Gabbro, Tagil'skij Massiv, Ural, UdSSR	0,060	IVANOV (1963)
Gabbro, Revidinskij Massiv, Ural, UdSSR	0,090	IVANOV (1963)
Gabbro, Verchne-Isetskij-Massiv, Ural, UdSSR	0,040	IVANOV (1963)
Gabbro, Tagil'skij Massiv, Ural, UdSSR	0,030	IVANOV (1963)
Diabas, Selennjach, Jakutien, UdSSR	0,020	IVANOV (1963)
Diabas, sibirische Plattform, UdSSR	0,060	IVANOV (1963)
Diabas, Bajkalo-Patomskoe nagopé	0,070	IVANOV (1963)
Diabas, Primoré Buchta Valentin	0,110	IVANOV (1963)
Diabas W-1, Centerville, Virginia, USA	0,055	PIERCE u. PECK (1961)
Olivin-Diabas von Säppi, Luvia, Finnland	0,078	SHAW (1952)
Olivin-Diabas von Säppi, Luvia, Finnland	0,300	SHAW (1952)
Basalt von Tolstoi Point, St. Georgie, Aleuten	,0320	SHAW (1952)
Basalt von St. Georgie, Aleuten	0,260	SHAW (1952)
Basalt von Insel Disco, Grönland	0,130	SHAW (1952)
Leucit-Basalt, Laacher See	0,190	SHAW (1952)
Olivin-Basalt, St. Paul, Aleuten	0,124	SHAW (1952)

Wesentliche Fortschritte sind auch hier erst durch die Einführung genauester Analysenmethoden erzielt worden. So untersuchten WAGER, van SMIT und IRVING (1958) mittels Neutronenaktivierungsanalyse den Indium-Gehalt in den Gesteinen und Mineralen der differenzierten Skaergaard-Intrusion Ost Grönlands, deren Ergebnisse im Abschnitt 5.2 besprochen werden. In seiner Arbeit über die Verteilung des Indiums in Graniten Jakutiens gibt IVANOV (1963) zu Vergleichszwecken eine ganze Reihe Werte (s. Tab. 8) für gabbroide Gesteine an. Vergleicht man diese kolorimetrisch ermittelten Gehaltsangaben mit denen von WAGER u.a. (1958), so kann man eine sehr gute Übereinstimmung konstatieren. Als charakteristischen Mittelwert für basische Gesteine macht IVANOV einen Gehalt von 0,07 ppm wahrscheinlich.

Von den 28 aus der Literatur bekannt gewordenen Werten muss man die älteren bis einschließlich zum Jahre 1952 publizierten als unzureichend bezeichnen, so dass man zurzeit mit 18 vertrauenswürdigen Angaben über den Indium-Gehalt in basischen Gesteinen rechnen kann.

## 5.2 Über das Verhalten während der Differentiation

Zur Untersuchung des Verhaltens von Indium in basischen Gesteinen und insbesondere während der Differentiation basischer Intrusiva eignete sich ausgezeichnet das bereits petrographisch, petrochemisch und geophysikalisch bearbeitete Profil des differenzierten Dolerits der Höhen-Berge im Thüringer Wald (VOLAND, 1965; RÖSLER und VOLAND, 1965).

Der 355 m mächtige Lagergang konnte in sieben petrographisch unterschiedliche Zonen gegliedert werden. Die Zonen 1 und 7 stellen die abgeschreckte Randfazies des Gesteins dar; sie sind während der Intrusion sofort erstarrt. Viele Eigenschaften der Übergangszonen 2 und 6 sprechen dafür, dass es sich um mehr oder weniger undifferenziertes Gestein handelt, dessen Chemismus aber durch zum Teil beträchtliche Fremdmaterialaufnahme besonders aus dem Liegenden des Sills verändert ist und nicht mehr die ursprüngliche Zusammensetzung der intrudierten Schmelze repräsentiert. Durch eine ausgeprägte Differentiation sind im Wesentlichen ein Quarz-Dolerit (Zone 3), ein olivinführender Dolerit (Zone 4) und ein Olivin-Dolerit (Zone 5) entstanden. Auch die Verteilung der Spurenelemente (RÖSLER und VOLAND, 1965) spiegelt die Differentiation wieder. Es zeichnen sich deutlich zwei Elementgruppen ab, die in ihrem Verhalten während der Differentiation einander gegenläufig sind. So reichern sich Co, Ni und Cr im Olivin-Dolerit, Cu, V, Mn und Zr hingegen im Quarz-Dolerit an. Es ist anzunehmen, dass die Zusammensetzung des ursprünglichen Magmas, aus dem der gesamte Komplex gebildet wurde, durch die Zonen 1 und 7 repräsentiert wird, die durch die Proben C-1 und C-107 belegt sind. Es zeigt sich, dass beide Gesteine einen etwas unterschiedlichen Indium-Gehalt haben. Diese Feststellung wurde auch schon für die anderen untersuchten Elemente getroffen, und es konnte

nachgewiesen werden, dass im oberen abgeschreckten Dolerit eine gemäßigte Transvaporisation im Sinne von SZÁDECZKY-KARDOSS´(1959) zum Nebengestein hin stattgefunden hat, während diese am unteren Kontakt nicht nachweisbar war.

Tab. 9: Verteilung des Indiums im differenzierten Dolerit der Höhen-Berge

Probe	Teufe/m	Indium-Gehalt/ppm	Gesteinsbezeichnung
C-1	22,3	0,040	obere abgeschreckte Randfazies
C-14	48,5	0,090	Quarz-Dolerit
C-30	92,1	0,210	pegmatitischer Quarz-Dolerit
C-31	93,7	0,100	Quarz-Dolerit
C-37	127,7	0,056	olivinführender Dolerit
C-46	184,1	0,035	olivinführender Dolerit
C-64	277,9	0,050	Olivin-Dolerit
C-93	351,2	0,060	untere Übergangszone
C-107	377,5	0,060	untere abgeschreckte Randfazies

Man kann daher den Gehalt von 0,040 ppm (Probe C-1) nicht ohne Bedenken, hingegen den von 0,060 ppm (Probe C-107) mit größerer Wahrscheinlichkeit als Indiumdurchschnitt des Ursprungsmagmas annehmen. Dieser Wert scheint nicht nur regionale, sondern weltweite Bedeutung zu haben. WAGER, SMIT und IERVING (1958) konnten durch Neutronenaktivierungsanalyse für den abgeschreckten Rand-Gabbro der Skaergaard-Intrusion, die mit dem Dolerit der Höhen-Berge vergleichbar ist (VOLAND, 1965), einen Indium-Gehalt von 0,054 ppm bzw. 0,061 ppm ermitteln. Für den durchschnittlichen Gehalt machen sie einen Wert von 0,058 ppm wahrscheinlich. Für den früh gebildeten Hypersthen-Olivin-Gabbro der Skaergaard-Serie geben diese Autoren eine Indium-Menge von 0,060 ppm, für die später gebildeten Fayalit-Ferrogabbros 0,170 ppm bzw. 0,180 ppm und für den zuletzt gebildeten Mikrogranit mit 75% SiO<sub>2</sub> 0,091 ppm an. Die Differentiation des Dolerits der Höhen-Berge verlief nicht bis zur Bildung eines Mikrogranits, sondern nur bis zu einem Quarz-Dolerit. In diesem Quarz-Dolerit, also dem sauren Restdiffereniat, ist es zu einer starken Anreicherung des Indiums gekommen, was durch die Analyse C-14 bzw. C-31 mit Werten von 0,090 ppm bzw. 0,100 ppm charakterisiert wird. Der höchste Indium-Gehalt mit 0,210 ppm wurde in einer als Endglied der Differentiationsreihe anzusehenden pegmatitischen Bildung innerhalb des Quarz-Dolerites (Probe C-30) ermittelt. Im Olivin-Dolerit und besonders im olivinführenden Dolerit ist hingegen eine Verringerung der Gehalte im Vergleich zum Durchschnittsgehalt des Ursprungsmagmas (0,060 ppm) zu beobachten, wie die Proben C-64 (Olivin-Dolerit) mit 0,050 ppm und C-46 (olivinführender Dolerit) mit 0,035 ppm nachweisen. Die Probe C-93 aus der unteren Übergangszone 6 mit einem Indium-Gehalt von 0,060 ppm ist aus einem Bereich entnommen, wo Fremdgesteinskontaminationen nur schwach oder gar nicht resorbiert wurden und undifferenziertes Gestein vorliegt, sie unterstützt also in vollem Umfang obige Betrachtungen zum Durchschnittsgehalt des Ursprungsmagmas.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass das Indium während der Differentiation basischer Gesteine in der saueren Restschmelze angereichert wird. Das bedeutet, dass in die früh gebildeten Minerale weniger Indium eingebaut wurde als in spätere. Ein Vergleich der Verteilung des Indiums im Dolerit der Höhen-Berge (s. Abb. 6) mit der der Minerale (VOLAND, 1965) macht wahrscheinlich, dass Indium nicht im Olivin, sondern viel eher in die Klino- und Orthopyroxene und in opake Minerale bevorzugt eingebaut wird. Tatsächlich werden diese Verhältnisse durch die Untersuchungen von WAGER, van SMIT und IRVING (1958) bestätigt, die die Hauptminerale des Hortonolith-Ferrogabbros der Skaergaard-Intrusion auf ihren Indium-Gehalt analysierten.

Tab. 10: Die Verteilung des Indiums in den Mineralen eines Hortonolith-Ferrogabbros der Skaergaard-Intrusion (nach WAGER, van SMIT und IRVING, 1958)

Mineral	Anteil des Minerals am Gestein in Gew.-%	In-Gehalt des Minerals in ppm	In-Anteil im Gestein in ppm	In-Anteil im Gestein in %
Plagioklas	54,0	0,0032	0,0017	2,3
Olivin	13,0	0,056	0,0073	9,9
Pyroxen	23,0	0,18	0,0414	56,2
Magnetit	4,5	0,16	0,0072	9,8
Ilmenit	5,5	0,29	0,0160	21,8
Gesamt Gestein	100,0	0,079	0,0736	100,0

Der Einbau von nur 2,3% der gesamten Indium-Menge in die Plagioklase stimmt mit den Ergebnissen anderer Untersuchungen überein (s. Tab. 14) und spricht dafür, dass Indium nur schwierig in das Feldspatgitter eingebaut wird. Wichtig ist die Feststellung, dass nur etwa 10% der zur Verfügung stehenden Indium-Menge in das Gitter der Olivine eingebaut werden kann. Die Hauptmenge gelangt in die Pyroxene, was auch am Beispiel des Pyroxen-Granulits von Hartmannsdorf nachgewiesen werden kann (Abschnitt 5.6.1).

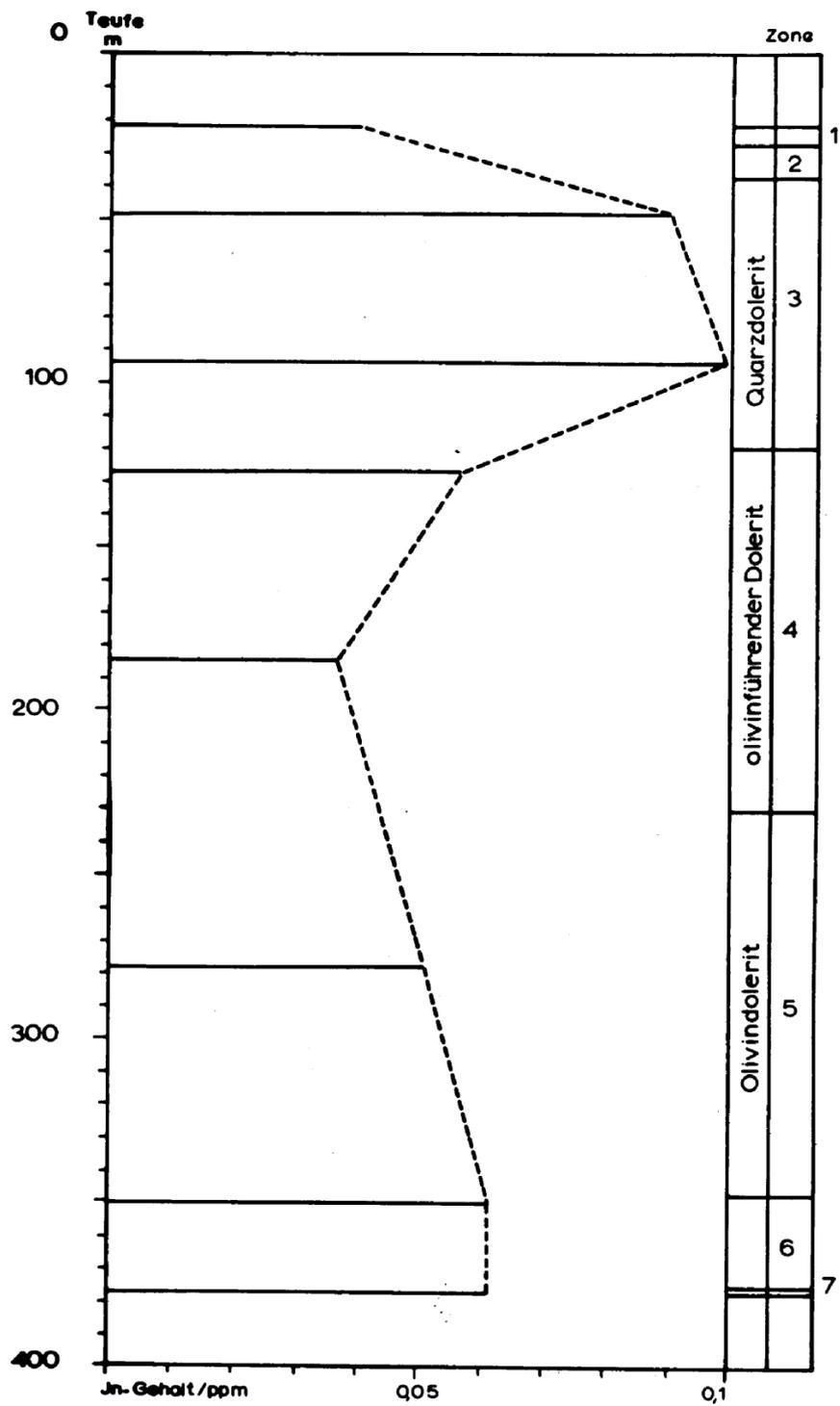


Abb. 6: Verteilung des Indiums im differenzierten Dolerit der Höhen-Berge (Thüringer Wald)

### 5.3 Diabase der Elbtalzone und angrenzender Gebiete

Zur Erweiterung der Kenntnisse über die Verteilung des Indiums in basischen Magmatiten wurde eine Reihe von Diabasen des oberdevonischen Initialmagmatismus der Elbtalzone und der nördlichen Schieferhülle des Granulitgebirges untersucht. Diese Gesteine erfuhren durch FANDRICH (1965) eine eingehende petrologische Bearbeitung, so dass deren Genese als gut bekannt vorausgesetzt werden kann.

Zunächst sei ein Sonderfall der Verteilung des Indiums in Diabasen der Helbigsdorfer Mulde (Wilsdruffer Schiefergebirge) betrachtet. Diese Gesteine sind an eine von FANDRICH genauer lokalisierte Zufuhrspalte des Oberdevonvulkanismus gebunden. Der Diabas dieser Zufuhrspalte ist in seinem tiefsten Niveau (Probe 63) stark epidotisiert (etwa 30 Vol.-% Epidot) und weist einen Gehalt von 0,015 ppm auf; lokal führt er Pyrit. Die Probe 62 wurde aus einem 50 – 80 m höheren Niveau der Zufuhrspalte entnommen, wo die Epidotführung beträchtlich nachlässt, die Plagioklase relativ frisch, aber die Pyroxene in Form von Chlorit-Kalzit-Pseudomorphosen vorliegen. Der Indium-Gehalt für diese Probe beträgt 0,020 ppm. Das von FANDRICH als „förderzentrumsferner“ Diabas charakterisierte Gestein der Probe 59, das genetisch mit der Zufuhrspalte in engem Zusammenhang steht, weist praktisch den gleichen Gehalt von 0,015 ppm auf.

Die genannten Werte liegen wesentlich unter denen der durchschnittlichen Häufigkeit des Indiums in gabbroiden Schmelzen. Man könnte annehmen, dass hier eine primär indiumärmere Schmelze intrudierte, dafür würde auch der Wert des weniger zersetzten Gesteins der Probe 62 sprechen. Man muss aber auch eine Auswanderung des Indiums bei postvulkanischen hydrothermalen Beanspruchungen in Betracht ziehen.

Aus dem Gebiet des Elbtalschiefergebirges wurde der Diabas von Maxen (Probe 65) untersucht. Der Indium-Gehalt von 0,050 ppm entspricht einem normalen Diabas. Auf Grund ähnlicher Eigenschaften vergleicht FANDRICH dieses Gestein mit den „förderzentrumsfernen“ Diabasen der Helbigsdorfer Mulde.

Von besonderem Interesse ist die Verteilung des Indiums in einem Profil durch den Diabas im Talmühlenbruch des Eberbachtals (Harthaer Mulde im südlichsten Teil des Wilsdruffer Schiefergebirges). Die Hangendgrenze dieses Gesteins besteht aus einem 30 cm mächtigen Mandelsteindiabas, der nicht untersucht wurde. Die fünf auf Indium untersuchten Proben sind in Intervallen von jeweils 5 m Entfernung entnommen. FANDRICH konnte „geochemisch keine nennenswerten Unterschiede feststellen“. Vergleicht man aber die Verteilung des Indiums (s. Abb. 7) mit der modalen Zusammensetzung des Diabases, so erkennt man deutlich, dass der Indium-Gehalt stark von der Summe (Pyroxen + Chlorit + Erz) abhängt. Hier wird also, wie bereits oben gezeigt, nochmals deutlich, dass Indium bevorzugt in die Pyroxene und opaken Bestandteile der basischen Gesteine eingebaut wird.

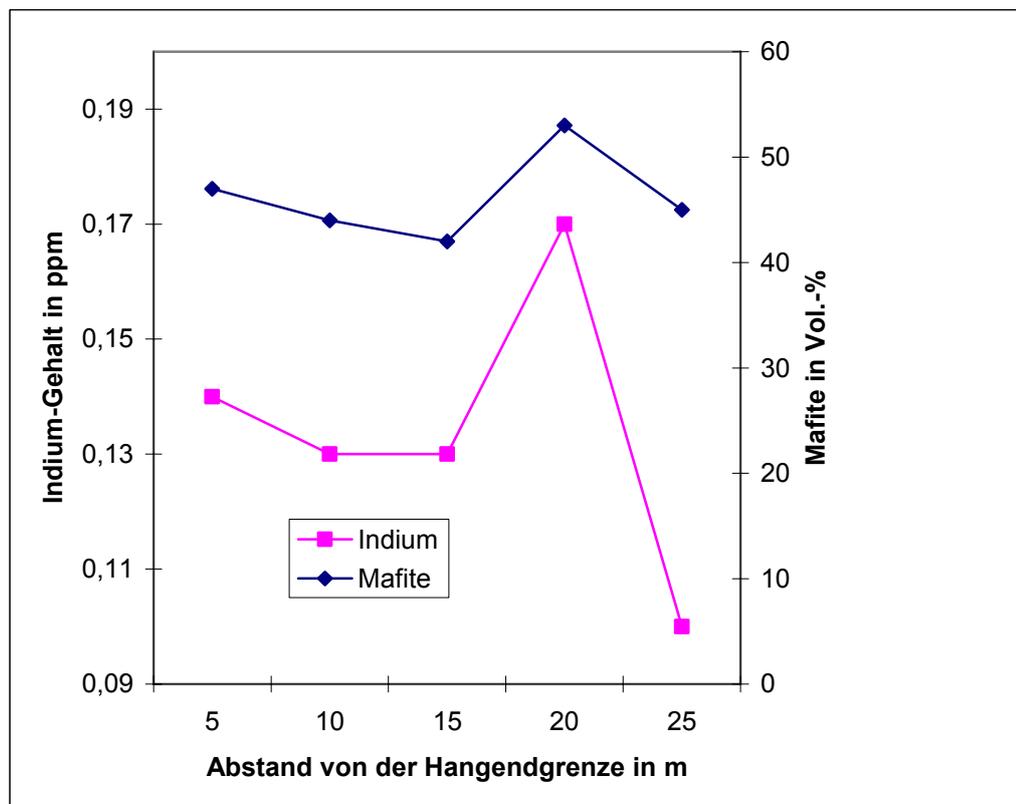


Abb. 7: Abhängigkeit der In-Gehalte vom Mafit-Gehalt (Pyroxen + Chlorit + Erz) im Diabas-Profil des Eberbachtals, Harthaer Mulde (Modalbestand nach K. FANDRICH, 1965)

Die ermittelten Gehalte (s. Tab. 11) haben den Anschein, als seien sie für Diabase recht hoch. Den Quarz-Gehalt zwischen 5 und 10% führt FANDRICH im Wesentlichen auf epigenetische (metamorphe) Vorgänge zurück, schließt aber nicht aus, dass primär ein Quarz-Diabas vorgelegen hat. Die Indium-Gehalte unterstützen die Vorstellung, dass hier ein durch Differentiation entstandener Quarz-Diabas ansteht. Dass ein großer Teil des Quarzes durch epigenetische Vorgänge zugeführt wurde, steht auf Grund der Untersuchungen FANDRICHs außer Zweifel. Dabei ist von Interesse, dass durch diesen Vorgang Indium offensichtlich nicht abgeführt wurde, wie das bei einer postvulkanisch hydrothermalen Epidotisierung für möglich gehalten werden muss.

Für das Auftreten von Indium in Quarz-Diabasen gibt auch der Diabas von Linda (nördlicher Schiefermantel des Granulitgebirges) klärende Auskunft. Das Gestein tritt in Form eines Lagerganges konkordant in hochordovizischen Tonschiefern auf und soll bis 100 m Mächtigkeit erreichen. Die nur im hangenden Bereich aufgeschlossenen Teile vergleicht FANDRICH mit der Zone 3 des von VOLAND (1965) untersuchten Dolerits der Höhen-Berge. Tatsächlich zeigt auch der Indium-Gehalt von 0,090 ppm (Probe 64) voll-

kommene Übereinstimmung mit dem Gehalt des Quarz-Dolerites. Es kann also mit einiger Sicherheit ausgesagt werden, dass Vorgänge der Differentiation die Genese des Quarz-Diabases von Linda bestimmt haben.

Ergänzende Untersuchungen wurden an zwei Proben von Diabastuffen durchgeführt, deren Ergebnisse insofern von Interesse sind, dass sowohl der hochoberdevonische Kristalltuff der Helbigsdorfer Mulde (Probe 61) mit 0,060 ppm als auch der vitroklastische Psammit-Aleurittuff des Kalkwerkes Nentmannsdorf im Elbtalschiefergebirge mit 0,050 ppm (Probe 60) Indium-Gehalte aufweisen, die praktisch mit dem als Durchschnittsgehalt eines gabbroiden Magmas anzunehmenden Wert übereinstimmen.

Tab. 11: Die Verteilung des Indiums und der Summe (Pyroxen + Chlorit + Erz) im Diabas-Profil des Eberbachtals, Harthaer Mulde (Modalbestand nach FANDRICH, 1965)

Probe	Abstand von der Hang- endgrenze in m	In-Gehalt in ppm	Summe (Pyroxen + Chlorit + Erz) in Vol.-%
66	5	0,140	47
67	10	0,130	44
68	15	0,130	42
69	20	0,170	53
70	25	0,100	45

#### 5.4 Basalte und Phonolithe der Lausitz und des Erzgebirges

Im Tertiär sind im Erzgebirge und in der Lausitz zum Teil beträchtliche Mengen jungvulkanischer Gesteine aufgedrungen, die genetisch in einem engen Zusammenhang mit den Eruptivzentren des Duppauer-Gebirges in der ČSSR und denen des Böhmisches Mittelgebirges stehen. Es handelt sich um basaltische Alkaligesteine, die in Form von Gängen auftreten. Die Förderung dieser Basalte und Phonolithe erfolgte zu einer Zeit, als die Faltung des alpidischen Kettengebirges ihrem Ende entgegen ging, wobei im varistisch konsolidierten mitteleuropäischen Gebiet alte Schwächezonen als Aufstiegswege dienten.

Leider fehlt für alle diese Gesteine eine moderne petrographisch-petrochemische Bearbeitung, so dass nur Angaben aus den Erläuterungen zu den geologischen Karten und aus einer Arbeit von HERRE (1930) zur Verfügung stehen.

Die für die untersuchten Basalte und Phonolithe in der Literatur vorhandenen Vollanalysen weisen beträchtliche Varianzbreiten auf. Ebenso wechselnd ist auch der Anteil der verschiedenen Minerale an der Zusammensetzung der Gesteine; ihr gemeinsames Charakteristikum besteht aber darin, dass es Feldspatvertreter-Gesteine sind. Nach den Vorstellungen von HERRE sind durch magmatische Differentiation einerseits Hauynite, Tephrite, Leuzitite und Leuzitbasalte, andererseits saurere Produkte, die Phonolithe, entstan-

den. Ein Vergleich der Differentiationsdiagramme der Erzgebirgsgesteine mit denen der übrigen deutschen Teilprovinzen zeigt nach HERRE die beste Übereinstimmung mit den Basalten des Kaiserstuhls.

Die zurzeit vorliegenden Indium-Analysen an den Basalten des Erzgebirges und der Lausitz lassen noch keine Rückschlüsse auf eine stattgefundenen Differentiation zu. Während eine Reihe der Hauptelemente starken Variationen unterworfen ist, zeigt Indium ganz im Gegensatz eine relativ gleichförmige Verteilung (Tab. 12). Wie im Abschnitt 5.8 noch gezeigt wird, besteht eine unmittelbare Beziehung zu den FeO-Gehalten (s. auch Abb. 8).

Tab. 12: Indium-Gehalte in den Alkali-Basalten und Phonolithen der Lausitz und des Erzgebirges

Probe	Gesteinsbezeichnung	Ort	In-Gehalt in ppm
S-50	Feldspat-Nephelin-Basalt	Stolpen	0,040
121	Feldspat-Nephelin-Basalt	Steinberg, Ostritz	0,035
105	Feldspat-Nephelin-Basalt	Löbauer Berg	0,035
104	Nephelinitoider Phonolith	Kottmar (-Berg)	0,045
58	Trachytoider Phonolith	Hammer-Unterviesenthal	0,040
55	Nephelin-Basalt	Bärenstein	0,025
56	Leucit-Basalt (grobkörnig)	Pöhlberg	0,060
57	Leucit-Basalt (feinkörnig)	Pöhlberg	0,040

Der Durchschnittsgehalt aller 8 auf Indium untersuchten Proben beträgt 0,040 ppm. Das aber bedeutet, dass der durchschnittliche Indium-Gehalt alkali-basaltischer Schmelzen unter dem der gabbroiden Magmen liegt, der mit 0,060 ppm bestimmt wurde.

In diesem Zusammenhang war der Indium-Gehalt des Essexites von Roztoky bei Usti (ČSSR), an den eine lokale Blei-Zink-Vererzung gebunden ist, von besonderem Interesse. HIBSCH (1900) fasst diesen Essexit als Tiefengestein der im gleichen Gebiet auftretenden tephritischen Oberflächenergüsse auf. In seiner chemischen Zusammensetzung steht er zwischen den basaltoiden jüngeren Leucit- und Nephelintephriten einerseits und den älteren phonolithoiden Hauyn- und Sodalitthephriten des Böhmisches Mittelgebirges andererseits; er gehört also ebenfalls in die Reihe der basischen Alkalimagmen. Der Indium-Gehalt von 0,044 ppm für die Probe S-46 steht in guter Übereinstimmung mit den Werten für die Basalte und Phonolithe der Lausitz und des Erzgebirges. Vergleichsweise seien hier noch die weit höheren Gehalte für zwei Proben aus dem Verbreitungsgebiet der Rhön-Basalte mit 0,080 ppm (Probe KO-1-B) und 0,18 ppm (Probe KO-2-B) genannt.

Bezieht man die von SHAW (1952) für Basalte der Aleuten, Grönlands und des Laacher Sees gegebenen Werte in die Betrachtung ein (s. Tab. 8), so muss man erhebliche regionale Unterschiede konstatieren. Diese Tatsache gewinnt an Bedeutung insbesondere wegen der provinziellen Zuordnung der Rhön-Basalte durch SAWAEIZKI (1954) zum „nordrheinischen vulkanischen Bogen“ und der Lausitzer- bzw. erzgebirgischen Basalte zum „böhmisch-

schlesischen Bogen“. (Neuerdings wird diese Trennung auch von KOPECKY, 1962 – s. SVOBODA, 1966- vorgenommen).

Allgemein kann man solche regionale Verschiedenheiten auf eine unterschiedliche genetische Entwicklung zurückführen, wobei für Basalte zwei Vorgänge – nämlich Differentiation und Assimilation – eine wesentliche Seite darstellen.

Zurzeit sind die Untersuchungen in Hinsicht auf Indium noch nicht soweit fortgeschritten, um eine klärende Aussage treffen zu können. Die von SHAW gegebenen Werte bedürfen zumindest einer Überprüfung und weitere Analysen an den Basalten der Rhön machen sich notwendig. Dennoch weisen die ersten Ergebnisse darauf hin, dass der Indium-Gehalt in Basalten wahrscheinlich als wichtiges petrogenetisches Kriterium auftreten kann.

## 5.5 Lamprophyre

Nach wie vor spielt die petrogenetische Deutung der dunklen Ganggesteine und Lamprophyre eine bedeutende Rolle, wobei sich zwei Ansichten gegenüberstehen. Während lange Zeit basische Differentiate saurer Gesteine als Ausgangsmaterial zur Diskussion standen, gibt es neuerdings Hinweise für die primär basische Natur der Lamprophyre.

Tab. 13: Indium-Gehalte in Lamprophyren

Probe	Gesteinsbezeichnung	Ort	In-Gehalt in ppm
S-11	Syenitlamprophyr	Edle Krone / Tharandt	0,061
S-43	Augitminette	St. Michaelis / Freiberg	0,057
99	Lamprophyr	Wiesa bei Kamenz	0,080
54	Diabasporphyrit	Tannenbergsthal / Vogtl.	0,040

Auch der hier aus vier Proben verschiedener dunkler Ganggesteine ermittelte Durchschnittsgehalt von 0,059 ppm weist auf die Übereinstimmung mit gabbroiden Gesteinen ebenso hin, wie das Histogramm D in Abb. 5, welches unter Einbeziehung von neun Werten IVANOVs (1963) konstruiert wurde.

Die untersuchten Lamprophyre kann man demzufolge kaum als basische Differentiate von Graniten werten, zumal auf Grund der FeO/In-Beziehung (s. Abschnitt 6.1.1 und Abb. 13) für die basischsten Glieder „normal“ entwickelter Granite weit höhere Indium-Konzentrationen erwartet werden müssten.

## 5.6 Metabasite

### 5.6.1 Metabasite des sächsischen Granulitgebirges

So wie es ultrabasische Metagesteine im sächsischen Raum gibt, so werden auch eine ganze Reihe dieser Gesteine von basischen Edukten abgeleitet. Zu solch einem Beispiel ist der Pyroxengranulit von Hartmannsdorf bei Chemnitz zu zählen, der als Prototyp der Pyroxengranulite gilt. Bereits PHILIPSBORN (1930) spricht dieses Gestein als "basischen Orthometamorphit" an. Auch OELSNER und TISCHENDORF (1957) gelangen durch Vergleich der Eisen- und Titangehalte und auf Grund der anzutreffenden Erzmineralisation zu der Annahme, dass ein „gabbroid-initialer Intrusivkörper“ vorgelegen hat, der regionalmetamorph beansprucht wurde. Sehr ausführlich befasste sich jüngst EIGENFELD (1962) mit der Petrogenese des Pyroxengranulits, den er besser als „polymetamorphen eklogitogenen Pyroxen-Plagioklas-(Granat-) Metabasit in Hornfelsfazies“ bezeichnet wissen will. Als Ausgangsmaterial werden ebenfalls basische Magmatite wahrscheinlich gemacht, die etwa sill- oder gangartigen Doleriten bzw. effusiven Diabasen oder Basalten entsprachen, welche als Ophiolite einer präkambrischen Geosynklinale zwischengeschaltet waren. Durch kinetometamorphe Vorgänge wurden diese basischen Gesteine am Granulitgebirgsrand tektonisch zu Flaser-gabbros, Gabbroamphiboliten und Amphiboliten deformiert, während zentralere Teile in die Eklogit-Fazies gerieten. Diese Eklogit-Fazies soll auch der Pyroxengranulit von Hartmannsdorf als Zwischenstadium durchlaufen haben, und erst durch nachfolgenden, nochmaligen Temperaturanstieg sei die Pyroxen-Hornfels-Fazies erreicht worden. EIGENFELD kommt zu dem Fazit, dass die „aus dieser polymetamorphen Umkristallisation resultierenden Gesteine mit ihrem Mineralbestand Plagioklas + Ortho- + Klinopyroxen denjenigen ähnlich sind, von denen sie ihren Ausgang nahmen“. SCHARBERT (1963) weist auf einige Probleme der noch nicht einheitlich gehandhabten Nomenklatur von Gesteinen in Granulitfazies hin. Unter Pyroxengranuliten will dieser Autor in Analogie zum Pyroxen-Granit ein Gestein mit den für Granulite typischen Gefügeeigenschaften verstanden wissen. Für das in Frage stehende Gestein von Hartmannsdorf müsste dann die Bezeichnung Pyriklasit angewendet werden.

In diesem Zusammenhang ist der Indium-Gehalt dieses Gesteins (Proben S-55 und 203) mit 0,070 ppm von einigem Interesse, da er dem Durchschnittsgehalt basischer Magmatite (0,060 ppm) sehr nahe kommt. Trotz verschiedenartiger metamorpher Prozesse scheint also der ursprüngliche Indium-Gehalt nicht verändert worden zu sein.

Auch die Verteilung des Indiums in den wichtigsten Mineralfractionen des Pyroxengranulits deutet auf die Richtigkeit dieser Feststellung hin. Die ermittelten Verhältnisse gehen aus der folgenden Tabelle hervor, wobei für die prozentuale Zusammensetzung Angaben von PHILIPSBORN (1930) verwendet wurden.

Es ist immerhin von einigem Interesse, dass die Hauptmenge des Indiums zu etwa gleichen Anteilen in den Pyroxenen konzentriert ist. Nur zwei Prozent der Gesamtmenge finden sich in den Plagioklasen, was mit den Ergebnissen WAGERs u.a. (1958) in guter Übereinstimmung steht. Vollkommene Abweichung zeigen hingegen Orthoklas, Granat, Ilmenit, Magnetit und Apatit, die im Falle des Pyroxengranulits zusammen nur den Rest von etwa 2 % der gesamten Indium-Menge enthalten können, während WAGER u.a. (1958) (s. Tab. 10) im Magnetit und besonders im Ilmenit basischer Gesteine beträchtliche Indium-Anteile finden konnten.

Tab. 14: Die Verteilung des Indiums in den wichtigsten Mineralfraktionen des Pyroxengranulits von Hartmannsdorf (Sachsen)

Mineral	Anteil d. Minerals am Gestein in Gew.-%	In-Gehalt des Minerals in ppm	In-Anteil im Gestein in ppm	In-Anteil im Gestein in %
Hypersthen	28,53	0,110	0,032	45
Klinopyroxen	29,60	0,120	0,032	51
Plagioklas	32,59	0,005	0,001	2
Orthoklas	0,44	nicht bestimmt		
Granat	3,31	nicht bestimmt		
Ilmenit	4,35	nicht bestimmt		
Magnetit	0,35	nicht bestimmt		
Apatit	0,83	nicht bestimmt		
Summe	100,00		0,069	98
In-Gehalt der Gesteinsprobe			0,070	

Hier scheint sich anzuzeigen, dass es bei der metamorphen Beanspruchung im Zusammenhang mit der erfolgten Umkristallisation auch zu einer Umlagerung des Indiums innerhalb der gesteinsbildenden Minerale gekommen ist. EIGENDELDT erkennt in den eklogitogenen Granaten Relikte des wesentlich im Pyroxengranulit zur Hypersthenbildung beitragenden, instabil gewordenen Minerals. Da dieser Granat nicht untersucht wurde, sei vergleichsweise der Indium-Gehalt des Granats aus dem Eklogit von Zöblitz (Probe HL-G) mit 0,040 ppm herangezogen. Schon eine Gegenüberstellung der Gehalte weist darauf hin, dass der hohe Anteil des Indiums im Hypersthen nicht allein aus dem der Granate gedeckt werden kann. Offensichtlich stammt ein beträchtlicher Teil aus den opaken Mineralen. Dieses Auswandern des Indiums hängt möglicherweise mit der von OELSNER und TISCHENDORF vermuteten Trennung des Titanomagnetits in Ilmenit und Magnetit im Verlauf der Umkristallisation zusammen.

Während also im Plagioklas und Klinopyroxen möglicherweise noch die primären Indium-Anteile fixiert sind, ist es infolge Umkristallisation zu einer Neuverteilung des Indiums zwischen Granat, Ilmenit und Magnetit einerseits und Hypersthen andererseits gekommen.

Ebenso, wie der Pyroxengranulit von basischem Orthomaterial abgeleitet wird, werden auch die Gabbros und Flaser-gabbros des Granulitgebirges behandelt. PIETZSCH (1962) stellt z.B. den Gabbro von Siebenlehn auf Grund geologischer Untersuchungen zu den Gabbrovorkommen im Granulitgebirge,

was auch durch die petrographischen und petrogenetischen Untersuchungen BERGTs (1913) unterstützt wird. In Übereinstimmung mit diesen Untersuchungen weist auch der Indium-Gehalt von 0,025 ppm (Probe S-49) darauf hin, dass hier relativ stark basisches Ausgangsmaterial vorgelegen haben kann.

## 5.6.2 Metabasite des Erzgebirges

Die Metabasiteinlagerungen in den Gneisen und Glimmerschiefern des Erzgebirges sind auf Grund ihrer teilweise engen Verknüpfung mit Skarnvorkommen (LANGE, 1962) gerade in den letzten Jahren wieder in den Mittelpunkt wissenschaftlichen Interesses gerückt. So konnte LANGE (1965) durch petrographische und geochemische Untersuchungen an Eklogiten und Amphiboliten die bisher bekannten Ergebnisse überprüfen und die Genese dieser Gesteine weiter aufklären. Besonders durch chemische und geochemische Untersuchungen wurde auch für solche Metabasite ohne deutbare Mineral- und Gefügerelikte basisches Orthomaterial als Ausgangsgestein wahrscheinlich gemacht werden.

### 5.6.2.1 Eklogitische Gesteinstypen

Echte Eklogite konnten von LANGE (1965) im Erzgebirge nur in unregelmäßig begrenzten Kern- und Restgebieten von Amphiboliteklogiten und Eklogit-amphiboliten nachgewiesen werden. Zu den feinkörnigen Eklogiten stellt LANGE das Vorkommen im Marienberger Gneis NNE von Mildenau (Proben HL-554-E und HL-102-K-E), wofür Indium-Gehalte von 0,060 bzw. 0,065 ppm bestimmt wurden. Als ähnlicher Typ wird der Eklogit bei Schmalzgrube (Proben HL-9K-E und HL-560-E) beschrieben, der zusammen mit tektonisch verfrachteten Rotgneisschollen ebenfalls im Marienberger Gneis auftritt. Die Gehalte von 0,030 ppm bzw. 0,040 ppm liegen etwas niedriger als im erstgenannten Typ. Weit häufiger sind im Erzgebirge Hornblende-Eklogite anzutreffen, von denen als typische Vertreter der Eklogit östlich des Friedhofes Wolkenstein (Probe HL-579-E) einen Indium-Gehalt von 0,035 ppm zeigt. Die kryptodiablastischen Amphibolit-Eklogite und Eklogit-Amphibolite leiten bereits zu den Amphiboliten über; sie weisen deutlich höhere Gehalte auf, was durch die Eklogit-Probe vom Stümpelfels am Eisenberg 1,5 km westlich Hammer-Unterwiesenthals (Proben HL-17K-E und HL-13K-E) mit Werten von 0,100 ppm bzw. 0,120 ppm belegt ist. Diese Tendenz des Anstieges der Gehalte mit zunehmendem Grad der Amphibolitisation wird auch durch die mittelkörnigen Typen der Eklogite und Hornblende-Eklogite charakterisiert. Während der Hornblende-Eklogit von Eppendorf (Probe HL-4K-E) 0,080 ppm aufweist, steigt der Gehalt im Amphibolit-Eklogit des gleichen Vorkommens auf 0,100 ppm an. Der höchste Wert jedoch wurde mit 0,160 ppm (Probe HL-2-E) für den Amphibolit-Eklogit von Voigtsdorf ermittelt. Den Vorgang der Amphibolitisation von Eklogiten konnte LANGE besonders gut am Beispiel des Eklogits von Wolkenstein studieren, wo der Hornblende-Eklogit in einem relativ eng begrenzten Bereich in Eklogit-Amphibolit übergeht. In diesem Fall

kann gezeigt werden, dass der Indium-Gehalt etwa um den Faktor 4 auf 0,150 ppm (Probe HL-585-A) ansteigt. Auf Grund petrographischer Beobachtungen kommt LANGE zu der Feststellung, „ dass bei der Umwandlung des Eklogits in amphibolitische Gesteine wässrige Lösungen (intergranular bzw. auf Klüften) eine entscheidende Rolle gespielt haben müssen“. Es ist offensichtlich, dass bei diesem Vorgang Indium transportiert wurde, es lässt sich aber nicht sicher entscheiden, ob Indium aus dem Eklogit mobilisiert oder über einige Entfernung herangeführt wurde. Lediglich die von LANGE geäußerte Vermutung, dass „für die Eklogitisierung – abgesehen von den speziellen p-t-Bedingungen, die zur Einstellung der Eklogitfazies erforderlich sind – Gesteine vom Chemismus der Olivingabbros prädestiniert zu sein scheinen“, kann hier zu einer Erklärung führen. Ermittelt man nämlich den Durchschnittsgehalt für die als echte Eklogite erkannten Gesteine, so erhält man einen Wert von 0,051 ppm, der eine erstaunliche Übereinstimmung z.B. mit dem Indium-Gehalt des Olivin-Dolerits des differenzierten Sills der Höhenberge (0,050 ppm) zeigt. Auf Grund dieser Tatsache muss man eher annehmen, dass bei der Amphibolitisierung eklogitischer Gesteine Indium zusammen mit Wasser über eine gewisse Entfernung herangeführt wird. Darüber hinaus wird auf diese Weise die Vermutung LANGEs unterstützt, olivin-gabbroide Gesteine als Edukte der Eklogite zu betrachten, wenngleich bemerkt werden muss, dass sich das Element Indium nicht zur Unterscheidung paragenen Ausgangsmaterials von Orthogesteinen eignet.

Tab. 15: Indium-Gehalte in Eklogiten und Amphiboliten des Erzgebirges

Probe	Gestein	Ort	In-Gehalt in ppm
HL-554-E	Eklogit	NNE Mildenau	0,060
HL-102K-E	Eklogit	NNE Mildenau	0,065
HL-9K-E	Eklogit	Schmalzgrube	0,030
HL-560-E	Eklogit	Schmalzgrube	0,040
HL-579-E	Hornblende-Eklogit	Wolkenstein	0,035
HL-17K-E	Zoisit-Hornblende-Eklogit	Stümpelfels	0,100
HL-13K-E	Zoisit-Hornblende-Eklogit	Stümpelfels	0,120
HL-4K-E	Hornblende-Eklogit	Eppendorf	0,080
HL-29K-E	Amphibolit-Eklogit	Eppendorf	0,100
HL-2-E	Amphibolit-Eklogit	Voigtsdorf	0,160
HL-30K-A	Amphibolit	Hermannsdorf	0,180
HL-585-A	Eklogit-Amphibolit	Wolkenstein	0,150
HL-268-A	Amphibolit	Clausnitz	0,070
HL-265-A	Amphibolit	Clausnitz	0,060
HL-2K-A	Zoisit-Amphibolit	Ulberndorf	0,070
HL-16K-A	Zoisit-Amphibolit	Rechenberg	0,075
ADA-Ve-1	Amphibolit	Venusberg	0,090
HL-24K-A	Granat-Amphibolit	Mildenau	0,150
HL-13K-A	Granat-Amphibolit	Hammer-Unterwiesenthal	0,120
HL-18K-A	Amphibolit	Nauendorf	0,100
Sa-45	„Diorit“ (migmatisierter Amphibolit)	Halsbrücke	0,190
HL-14K-A	Granat-Amphibolit	Kühnhaide	0,320
HL-32K-A	Granat-Amphibolit	Crottendorf	0,55
HL-39K-A	Zoisit-Amphibolit	Marienberg	0,24
HL-35K-A	Plagioklas-Amphibolit	Breitenbrunn	0,65

### 5.6.2.2 Amphibolitische Gesteinstypen

Die für diese Gesteine ermittelten Indium-Gehalte (Tab. 15) schwanken in einem großen Bereich, selbst innerhalb der von LANGE petrographisch gegliederten einzelnen Gruppen. Generell ist festzustellen, dass die Indium-Gehalte der Amphibolite höher sind als die der Eklogite (Abb. 5) Zunächst seien die kryptodiablastischen Granat-Amphibolite besprochen, die vorwiegend im Westerzgebirge auftreten und als Amphibolitierungsprodukte der feinkörnigen Eklogite erkannt wurden. Wie am Beispiel des Eklogit-Amphibolits vom Friedhof Wolkenstein bereits gezeigt werden konnte, ist für derartige Gesteine ein erhöhter Gehalt zu erwarten. Tatsächlich wurde in einem diesem Typ entsprechenden Amphibolit vom Teichertfelsen am W-Ausgang von Hermannsdorf (Probe HL-30K-A) 0,180 ppm Indium nachgewiesen. Auf Grund der Genese dieses Gesteins muss man annehmen, dass Indium im Zusammenhang mit der Amphibolitierung zugeführt wurde.

Alle weiterhin zu besprechenden Amphibolite können nach LANGE genetisch nicht zu den Eklogiten gestellt werden; für die wird angenommen, dass sie unmittelbar aus dem basischen Ausgangsgestein entstanden sind, ohne das Eklogit-Stadium durchlaufen zu haben.

In diesem Zusammenhang sind natürlich solche Amphibolite mit gabbroiden Reliktstrukturen von besonderem Interesse, da sie am ehesten auch im Hinblick auf ihren Indium-Gehalt Rückschlüsse auf das Ausgangsmaterial zulassen. LANGE konnte derartige gabbroide Reliktstrukturen lediglich im Amphibolit vom Husarenstein bei Clausnitz (Proben HL-268-A und HL-265-A) feststellen, der als eine der größten Metabasiteinlagerungen im Oberen Freiburger Gneis gilt. Auf Grund der Beobachtungen LANGEs kommt für dieses Gestein eine „höchstens epizonale Umkristallisation“ in Frage. Der ermittelte Indium-Gehalt von 0,070 ppm bzw. 0,060 ppm bestätigt voll und ganz diese Annahme, liegen die Werte doch beträchtlich nahe am Durchschnittsgehalt (0,060 ppm) gabbroider Magman. Wie LANGE bemerkt, treten Amphibolite dieser Art vorwiegend im NE-Teil des Erzgebirges auf, wo die tiefsten Gesteinsglieder des Erzgebirgskristallins aufgeschlossen sind. Interessanterweise kann man nun auch auf Grund der ermittelten Indium-Gehalte Amphibolite aus diesem Gebiet zu einer Einheit zusammenfassen, wenngleich sie nach LANGE in andere petrographische Gruppen einzugliedern sind. So ist hier der migmatisch beeinflusste Zoisit-Amphibolit von Obercarsdorf (Probe HL-2K-A) mit 0,070 ppm zu nennen, der ebenfalls als Einlagerung im Oberen Freiburger Gneis auftritt. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass FIEDLER (1936) an Amphiboliten aus der Nähe dieses Vorkommens gabbroide Reliktstrukturen erkannt hat. Des Weiteren muss hier der Zoisit-Amphibolit von Rechenberg (Probe HL-16K-A) vermerkt werden, der ebenfalls in Graugneis eingelagert ist und dessen Indium-Gehalt von 0,075 ppm auch nur wenig über dem Durchschnitt gabbroider Gesteine liegt. An diesen Beispielen wird gleichzeitig deutlich, dass diese Amphibolite nicht durch Amphibolitierung von Eklogiten entstanden sein können, da dieser Vorgang immer mit einer beträchtlichen Erhöhung der Indium-Gehalte verbunden ist.

Es kann also auch von dieser Seite her die Annahme LANGEs bestätigt werden, dass diese Gesteine direkt aus dem basischen Ausgangsmaterial ohne Durchlaufen des Eklogitstadiums entstanden sind. Nimmt man weiterhin an, dass die ermittelten Indium-Werte auch für das Ausgangsgestein repräsentativ sind, so muss dieses einen etwas höheren Gehalt gehabt haben (etwa 0,070 ppm), als für das Ausgangsgestein der Eklogite (etwa 0,050 ppm) anzunehmen ist. Vergleicht man diese Angaben mit dem Verhalten des Indiums während der Differentiation basischer Gesteine, so kommt man wie LANGE zu der Annahme, dass diese Amphibolite aus etwas weniger basischem Material als die Eklogite hervorgegangen sind.

Auf Grund der ermittelten Indium-Gehalte muss man aber im Erzgebirge noch zwei weitere Gruppen von Amphiboliten unterscheiden. Die folgende zu besprechende Gruppe wird im Wesentlichen durch Granat-Amphibolite vertreten, wie z.B. durch das Vorkommen 1 km östlich von Mildenau (Probe HL-24K-A) mit 0,150 ppm und durch den Granat-Amphibolit im Marmorbruch 1 km nordwestlich von Hammer-Unteresenthal (Probe HL-13K-A) mit 0,120 ppm Indium. Gleichfalls sei hier auch der diatektisch beeinflusste Amphibolit von Nauendorf (Probe HL-18K-A) mit 0,100 ppm erwähnt. Möglicherweise gehört zu dieser Gruppe auch der Amphibolit des Steinbruches Venusberg (Blatt 115) mit 0,090 ppm (Probe ADA-Ve-1). Für die Interpretation dieser Indium-Gehalte stehen zwei Wege offen. Zum einen könnte man annehmen, dass sie repräsentativ für das Ausgangsgestein sind, was dann den saueren Differentiaten eines basischen Magmas entsprechen würde. Zum anderen könnte man aber auch für eine Zufuhr von Indium plädieren, wie es bei solchen Amphiboliten der Fall ist, die das Eklogit-Stadium durchlaufen haben. Aufklärung hierüber scheinen die relativ hohen bis sehr hohen Indium-Gehalte in den Amphiboliten der letzten Gruppe zu geben.

Der ebenfalls noch zu den Granat-Amphiboliten gehörige Amphibolit von Kühnhaide (Probe HL-14K-A), der in die mgn-Serie der Katharinaberger Rotgneiskuppel eingeschaltet ist, zeigt immerhin einen Wert von 0,320 ppm. LANGE konnte zwar vereinzelt diablastische Strukturen, aber nicht sicher einen eventuellen Zusammenhang mit den gleichfalls auftretenden Eklogiten nachweisen. Der hohe Indium-Gehalt ist allerdings nicht anders als durch eine Zufuhr zu erklären. Der höchste Gehalt von 0,55 ppm (Probe HL-32K-A) wurde für den Granat-Amphibolit aus dem „Grünsteinbruch“ nordwestlich des Kalkwerkes Crottendorf ermittelt, der ebenfalls räumlich eng mit Eklogiten verknüpft ist, aber keine kryptodiablastischen Strukturen aufweist. Auch das zur Gruppe der Zoisit-Amphibolite gehörige Gestein vom Bahneinschnitt Schlettenberg bei Marienberg (Probe HL-39K-A) mit 0,24 ppm muss hier genannt werden. Als wichtiges Beispiel für eine mögliche Erklärung der hohen Indium-Gehalte in einem Teil der Amphibolite erscheint der (Plagioklas)-Amphibolit 0,5 km südöstlich von Breitenbrunn mit einem Wert von 0,65 ppm. Dieser Amphibolit tritt im Phyllit der inneren Kontaktzone des Eibenstocker Granits auf. Von LANGE wird er als Metabasit charakterisiert, „der weder eklogitogene oder genetisch deutbare Strukturelikte noch migmatische Beeinflussung erkennen lässt“. Auf Grund seiner besonderen geologischen Position

(innerer Kontakt des Eibenstocker Granits) ist es nicht unwahrscheinlich, dass die größere Menge Indium zugeführt wurde. In diesem Zusammenhang ist die regionale Verteilung solcher Amphibolite mit relativ hohen Indium-Gehalten besonders im westlichen Teil des Erzgebirges von Interesse. Auf einen möglichen Zusammenhang mit den hohen Indium-Gehalten in Skarn-gesteinen sei hier hingewiesen und im folgenden Abschnitt 5.7 näher einge-gangen.

## 5.7 Skarngesteine

Geochemische Untersuchungen an Skarngesteinen sind insofern problema-tisch, da niemals eine völlige Freiheit von feindispers verteilten Erzmineralen wie z.B. Magnetit bzw. Sphalerit zu gewährleisten ist. Um gesicherte Aussa-gen treffen zu können, ist es notwendig, einzelne Mineralfractionen zu sepa-rieren.

Die hier in der Hauptsache an Pyroxenskarnen durchgeführten Untersuchun-gen sind mit dem Mangel behaftet, dass zwar möglichst erzfreie Gesteins-proben verwendet wurden, aber dennoch die Möglichkeit des Vorhanden-seins geringer Sphaleritanteile gegeben ist. Die mitgeteilten Indium-Gehalte können demzufolge lediglich als erste Übersicht gewertet werden, um eine Vergleichsmöglichkeit mit den von NEMEC (1954, 1966) gegebenen Daten für West-Moravische Skarne und einige Skarne des Erzgebirges herzustellen.

Dass eine Untersuchung des Gesamtgesteins gerechtfertigt ist, konnte be-reits NEMEC (1964) nachweisen, der keinen direkten Zusammenhang zwis-chen Indium-Gehalten und Sphaleritführung fand. Durch Spezialuntersu-chungen an Hornblenden aus Skarngesteinen (polarographische Analysen von HAK und NOVAK, s. NEMEC, 1964) konnten Gehalte zwischen 4 und 9 ppm (3 Analysen) ermittelt werden, d.h. aber: Als Hauptindiumträger in Skarngesteinen kommen Hornblenden und Pyroxene in Frage. NEMEC konnte durch eine einfache spektrochemische Methode gravierende Unter-schiede im In-Gehalt zwischen Metabasiten (Indium nicht nachweisbar) und Skarngesteinen (0,0X % bis 0,001 %) feststellen. Daneben zeichnen sich die Skarne durch besonders erhöhte Zinn-, Bor-, Germanium- und Wismut-Gehalte aus. NEMEC betrachtet gerade die hohen Indium-Gehalte in den Skarnen als beweisend dafür, dass es bei einer Hochtemperaturmetamor-bose juvenil zugeführt wurde. Die Zufuhr des Indiums kann nach Ansicht dieses Autors nicht erst während der varistischen Orogenese erfolgt sein, da man in einem solchen Fall auch mit einer Anreicherung in den Metabasiten rechnen muss, die von NEMEC nicht beobachtet werden konnte. Auf Grund dessen wird eine prävaristische Zufuhr postuliert.

Des Weiteren ergeben sich einige Faktoren, die gegen eine prävaristische Indium-Zufuhr sprechen. Als erste Tatsache kann der ungewöhnlich hohe In-dium-Gehalt in einem jüngeren Lamprophyr der Grube Pöhla mit 1,1 ppm In-

dium genannt werden, der für Lamprophyre völlig untypisch und einer späteren Zufuhr zuzuschreiben ist. Weiterhin konnten besonders im westlichen Teil des Erzgebirges Metabasite mit erhöhten Indium-Gehalten aufgefunden werden (s. Abschnitt 5.6.2.2), die für basische Orthogesteine nicht charakteristisch sind, für die aber ebenfalls eine spätere Zufuhr als Ursache der hohen Gehalte nicht ausgeschlossen werden kann. Damit ist kein Kriterium für eine generelle Gleichartigkeit von Metabasiten und Skarngesteinen gegeben, sondern lediglich eine Aussage über das Alter der Zufuhr des Indiums möglich geworden, die ganz gewiss nicht prävaristisch anzusehend ist.

Es sei hier vermerkt, dass die Kenntnis des geochemischen Verhaltens von Indium keine andere Möglichkeit als die einer späteren Zufuhr für die Erklärung einer derartig starken Anreicherung in den Skarngesteinen zulässt. Problematisch bleibt allerdings immer noch die Antwort auf die Frage nach der Herkunft. NEMEC (1966) spricht sich eindeutig für juvenilen Ursprung aus, d.h. der Granit (bei NEMEC auf Grund der Alterseinstufung Orthogneis) wird als Bezugsquelle verantwortlich gemacht.

RÖSLER und PFEIFFER (1965), die sich ausführlich mit der Genese der Skarnlagerstätte Pöhla beschäftigten, können für verschiedene Elemente unterschiedliche Phasen der Zufuhr aushalten, wobei sie als Quelle für Silizium und Eisen eine durch „Hydrothermen bewirkte Zersetzung und Auslaugung anfälliger Gesteine“ für möglich halten. Erst viel später habe durch pegmatitisch-pneumatolytische Lösungen eine Zufuhr von H<sub>2</sub>O, F, B, Sn, W, Na und eventuell As stattgefunden, während Zn und Cu im hydrothermalen Bereich zugeführt wurden. Als Lieferant dieser „Lösungen“ werden granitoide Magmen betrachtet.

Tab. 16: Häufigkeit des Indiums in Skarngesteinen des Erzgebirges

Probe	Gesteinsbezeichnung	Lithostratigraphischer Horizont	In-Gehalt in ppm
W1/38	Skarn	Breitenbrunner Schichten	0,23
P2/4	Pyroxenmagnetitskarn	Obermittweidaer Schichten	0,23
P2/5	Pyroxenskarn	Obermittweidaer Schichten	1,10
P2/6	Pyroxenskarn	Obermittweidaer Schichten	0,70
P2/8	Pyroxenskarn	Obermittweidaer Schichten	7,50
S1/8	Skarn	Raschauer Schichten	2,00
S1/16	Skarn	Raschauer Schichten	12,00
S1/17	Skarn	Raschauer Schichten	6,50
186	Lamprophyr	Grube Pöhla	1,10
s-4	Erlanfels	Erla b. Schwarzenberg	0,085

Zurzeit ist für das Element Indium noch keine Aussage darüber möglich, in welchem der drei Stadien eine Mobilisation erfolgte. Möglicherweise muss man in allen drei Stadien mit einer Indium-Zufuhr rechnen, wenngleich Zusammenhänge zu den Elementen Zinn und Bor gegeben sind. Der derzeitige Untersuchungsgrad gibt ebenfalls keine Beweise gegen die Annahme, die Quelle des Indiums in granitischen Magmen bzw. deren postmagmatischen Lösungen zu suchen. Es muss aber auch betont werden, dass es keine si-

chere Beweise für eine solche Möglichkeit gibt. In diesem Zusammenhang sei es erlaubt, auf die Möglichkeit weiterer Quellen hinzuweisen.

Durch die Arbeiten von LORENZ und HOTH (1964, aber besonders 1965) ist der Nachweis erbracht, dass die Skarnlager des westlichen Erzgebirges an besondere lithostratigraphische Horizonte gebunden sind. In Vorwegnahme eigener Ergebnisse muss man bemerken, dass einige dieser Horizonte, besonders aber die Glimmerschiefer der Breitenbrunner und Raschauer Schichten, durch ungewöhnlich hohe Indium-Gehalte charakterisiert sind. Für diese hohen Gehalte lässt sich zwar die Erklärung durch eine Zufuhr aus Graniten nicht mit Sicherheit ausschließen, dennoch gibt es eine ganze Reihe von Hinweisen dafür, diese als sedimentspezifisch zu betrachten (s. Abschnitt 7.3). Unter diesen Umständen muss man die Möglichkeit einer Mobilisation des Indiums aus dem Nebengestein der Skarnlager bei bedeutender Mitwirkung „postmagmatischer Lösungen“ der granitischen Magmen zur Diskussion stellen.

## 5.8 Gesetzmäßigkeiten der Verteilung des Indiums in ultrabasischen und basischen Gesteinen

Wie bereits an der Verteilung des Indiums im differenzierten Dolerit der Höhen-Berge (Abschnitt 5.2) gezeigt werden konnte, gibt es eine ganze Reihe von Elementen (u.a. Cu, V, Mn, Zr), die sich wie Indium in den sauren Differentiaten basischer Gesteine anreichern. Daneben kann man aber auch ein vollkommen gleichsinniges Verhalten zum  $TiO_2$  und FeO beobachten. Da sich herausstellte, dass die Beziehungen des Indiums zum zweiwertigen Eisen in Magmatiten grundsätzlicher Natur sind, wurden aus den in der Literatur zitierten Vollanalysen die FeO-Gehaltsangaben gesammelt und den diesen Gesteinen entsprechenden Indium-Gehalten gegenübergestellt.

Tab. 17: Beziehung zwischen FeO- und Indium-Gehalt in ultrabasischen und basischen Gesteinen

Gesteinsbezeichnung	FeO in Masse-%	Autor der FeO Analyse	In-Gehalt in ppm
Bronzitserpentin	0,56	JUBELT (1965)	0,010
Serpentin	0,78	HOYER (1959)	0,018
Dolerit C-1	7,3	VOLAND (1963)	0,040
Dolerit C-31	12,5	VOLAND (1963)	0,100
Dolerit C-37	7,8	VOLAND (1963)	0,056
Dolerit C-64	10,7	VOLAND (1963)	0,050
Dolerit C-93	9,4	VOLAND (1963)	0,060
Dolerit C-107	9,2	VOLAND (1963)	0,060
Diabas	7,1	FANDRICH (1965)	0,050
Pyroxengranulit	9,64	PHILIPSBORN (1930)	0,070
Standard-Basalt BM	7,1 - 7,5	GRASSMANN (1965)	0,029
Standard-Diabas W-1	8,74	FLEISCHER (1965)	0,050
Basalt, Löbauer Berg	4,1	REINISCH (1925)	0,035
Phonolith	2,25	HERRE (1930)	0,040
Basalt, Pöhlberg	6,7	HERRE (1930)	0,060
Basalt, Bärenstein	2,4	SCHALCH (18(1))	0,025
Essexit, Rongstock	4,5	HIBSCH (1900)	0,044

Die Darstellung in einem Diagramm (s. Abb. 8) zeigt – mit einer gewissen Streubreite – die funktionale Beziehung zwischen Indium- und Eisen-Gehalt. Es besteht eine hohe positive Korrelation. Bei Kenntnis der FeO-Gehalte lässt sich also der zu erwartende In-Gehalt einer Gesteinsprobe annähernd voraussagen.

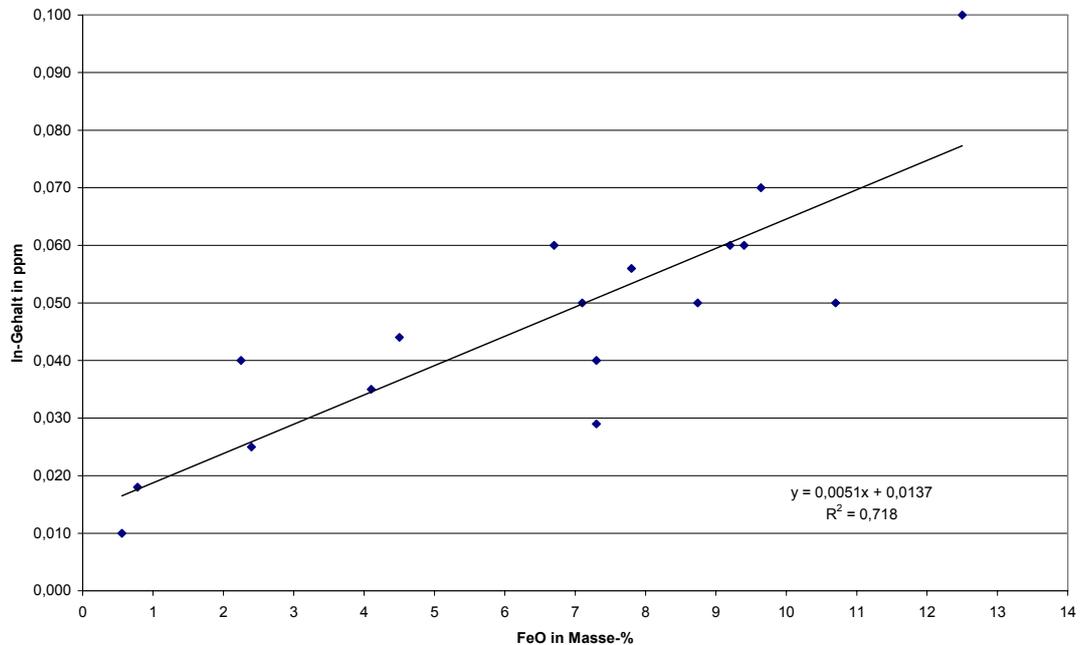


Abb. 8: Beziehung des Indium-Gehaltes zum FeO-Gehalt in ultrabasischen und basischen Gesteinen

Das Verhalten des Indiums während der Differentiation basischer Gesteine wurde als wichtiges Kriterium für petrologische Fragestellungen erkannt.

Die weiteren Konsequenzen, die sich aus der statistischen Betrachtungsweise im Vergleich mit den nachfolgend untersuchten Gesteinstypen ergeben, behandelt Abschnitt 9 (siehe auch abschnitt 6.12).

## 6. Indium in saueren Magmatiten

### 6.1 Bisher Bekanntes über Verteilung und Häufigkeit

Erste Kenntnis über die Verteilung des Indiums in granitischen Gesteinen erhielten wir durch die Arbeit von SHAW (1952). Von den spärlichen Angaben durch BOROVIK, PROKOPENKO und POKROVSKAYA (1939), die in 12 russischen Graniten einen durchschnittlichen Gehalt von 0,05 ppm fanden, und der Angabe von PREUSS (1941), der in einer Summenprobe 14 deutscher Granite einen Wert von 2,0 ppm fand, soll abgesehen werden. In den 10 von SHAW untersuchten Graniten, die vorwiegend aus Finnland stammen, wurde nur in drei Proben Indium nachgewiesen, nämlich im Granit von Bodom 0,42 ppm, im Granit von Bomarsund 2,0 ppm und im Granit von Bamhölle 0,14 ppm.

SHAW kommt auf der Basis dieser Werte zu der Ansicht, dass die saueren Gesteine ebenso wie die intermediären gleichmäßig frei von Indium sind und dass die Verteilung mehr oder weniger zufällig ist. Für die erhöhten Indium-Gehalte werden zwei Möglichkeiten zur Erklärung herangezogen, einmal die Existenz von „Indium-Provinzen“, wie diese ERÄMETSÄ (1939) forderte, und zum anderen das Auftreten von Erzmineralen in den Graniten. Beide Möglichkeiten müssen zwar diskutiert werden, aber auf der Basis solcher Werte zu höchst fragwürdigen Ergebnissen führen. Erst mit der Entwicklung wesentlich präziserer Analysemethoden konnten weitere Schritte zur Klärung der Geochemie des Indiums getan werden. So gelang es im Jahre 1957 SMALES, van SMIT und IRVING durch Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) im Standard-Granit G-1 einen Wert von 0,026 ppm bei einer Standardabweichung von  $\pm 8\%$  zu ermitteln. Im Jahre 1961 analysierten PIERCE u.a. ebenfalls durch NAA im gleichen Gestein einen Wert von 0,025 ppm mit der gleichen relativen Standardabweichung von  $\pm 8\%$ . BROOKS und AHRENS (1961) bestimmten nach bereits genannter Methode (Abschnitt 2.1) im Standard-Granit G-1 einen Gehalt von 0,042 ppm. Während man den Wert von 0,025 ppm als ziemlich gesichert ansehen darf, wird aus neueren Veröffentlichungen ersichtlich, wie problematisch die Analytik des Indiums in geringsten Mengen ist. So stellten BROWN und WOLSTENHOLME (1964) durch massenspektrometrische Untersuchungen an G-1 einen Gehalt von  $< 0,2$  ppm fest. TAYLOR (1965a) ermittelte auf der Basis gleicher Analysentechnik 0,05 ppm und korrigierte etwas später TAYLOR (1965b) auf den höheren Wert von 0,1 ppm. Alle bisher für die Bestimmung des Indiums in Standard-Gesteinen angewandten Analysemethoden haben aber den Nachteil, dass sie nicht für die Untersuchung größerer Serien von Gesteinen eingesetzt wurden und auch nicht eingesetzt werden können.

Erst im Jahre 1963 werden von IVANOV nach bereits erwähnter Methode vertrauenswürdige Werte für 28 Proben granitischer Gesteine aus Jakutien und für 8 Sammelproben verschiedener Granite der UdSSR mitgeteilt.

Die untersuchten Granite Nord-Jakutiens gehören zu einem zusammenhängenden mesozoischen Intrusivkomplex. Die ältesten dieser Gesteine werden durch Granodiorite, Adamellite und Andesin-Granite repräsentiert; in einer späteren Phase folgen Zweiglimmergranite, leukokrate Granite, Alaskite, Granitporphyre und Aplite.

Die Untersuchungen IVANOVs ergaben, dass in einigen Massiven die Gesteine der spätmagmatischen Phase an Indium verarmen. Im Ynnach-Chaja- und Arga-Ynnach-Chaja-Massiv (Jana-Borulachskij-Gebiet) hingegen zeigt sich in Alaskiten und Apliten, die von Graniten abstammen, eine Erhöhung der Indium-Gehalte. Dieser Sachverhalt wird auf eine mögliche Vergrößerung zurückgeführt. Aus den summierten Werten ergibt sich, dass der mittlere Indium-Gehalt in verschiedenartigen Granitoiden Jakutiens nicht konstant bleibt: In Granodioriten beträgt er 0,092 ppm, in Graniten 0,059 ppm und in Alaskiten 0,021 ppm. Indium und Eisen sollen einen ähnlichen gemeinsamen Charakter der Veränderung der Gehalte haben. IVANOV untersuchte auch das Problem möglicher „Indium-Provinzen“. Zu diesem Zweck wurden Summenproben von Graniten verschiedener Gebiete der UdSSR mit folgenden Ergebnissen analysiert:

Tab. 18: Indium-Gehalte in Summenproben von Graniten der UdSSR (nach IVANOV, 1963)

Gebiet	Anzahl der gemengten Proben	In-Gehalt in ppm
Ferner Osten	18	0,29
Östl. Transbaikalien	8	0,14
Östl. Kasachstan	9	0,53
Ukraine	8	0,20
Berg Altai	18	0,16
Westl. Tuva	71	0,02
Nördl. Kaukasus	18	0,13
Ural	96	0,02

Aus diesen Ergebnissen folgernd kommt IVANOV zu dem Schluss, dass der Indium-Gehalt innerhalb einer magmatischen Provinz relativ konstant bleibt, aber von einer Provinz zur anderen sich stark verändert.

Einen Überblick über die weiteren bisher bekannten Literaturdaten gibt Tabelle 19.

Von diesen 43 Werten müssen auf Grund der angewandten Analysetechnik die bis einschließlich zum Jahr 1952 publizierten und die Gehaltsangaben für Summenproben mit Vorsicht gehandhabt werden. Auf diese Weise liegen z.Z. nur 30 vertrauenswürdige Indium-Gehaltsangaben von granitischen Gesteinen vor. Hieraus wird ersichtlich, auf welchem niedrigem Erkenntnisstand sich zurzeit die Geochemie des Indiums befindet.

Tab. 19: Indium-Gehalte in granitischen Gesteinen (Literaturdaten)

Gestein, Fundgebiet	In-Gehalt in ppm	Quelle
12 russische Granite	0,05	BOROVIK u.a. (1939)
14 deutsche Granite	2,0	PREUSS (1941)
Bodom-Granit, Juva, Espoo, Finnland	0,42	SHAW (1952)
Bomarsund-Granit	2,0	SHAW (1952)
Bamh�le-Granit	0,14	SHAW (1952)
Cape-Granit, Süd-Afrika	0,070	BROOKS und AHRENS (1961)
Andesin-Granit, Jakutien	0,096	IVANOV (1963)
Zweiglimmer-Granit, Jakutien	0,066	IVANOV (1963)
feinkörniger Granit, Jakutien	0,020	IVANOV (1963)
grobkörniger Granit, Jakutien	0,020	IVANOV (1963)
grobkörniger Granit, Jakutien	0,20	IVANOV (1963)
feinkörniger Granit, Jakutien	0,20	IVANOV (1963)
mittel�rniger Granit, Jakutien	0,20	IVANOV (1963)
grobkörniger Granit, Jakutien	0,020	IVANOV (1963)
mittel�rniger Granit, Jakutien	0,028	IVANOV (1963)
mittel�rniger Granit, Jakutien	0,087	IVANOV (1963)
mittel�rniger Granit, Jakutien	0,080	IVANOV (1963)
grobkörniger Granit, Jakutien	0,056	IVANOV (1963)
porphyrtiger Granit, Jakutien	0,050	IVANOV (1963)
porphyrtiger Granit, Jakutien	0,060	IVANOV (1963)
Granit-Aplit, Jakutien	0,020	IVANOV (1963)
Granit-Aplit, Jakutien	0,033	IVANOV (1963)
Alaskit, Jakutien	0,033	IVANOV (1963)
Alaskit, Jakutien	0,024	IVANOV (1963)
Alaskit, Jakutien	0,050	IVANOV (1963)
Alaskit-Aplit, Jakutien	0,040	IVANOV (1963)
Alaskit-Granit-Aplit, Jakutien	0,025	IVANOV (1963)
Granodiorit, Jakutien	0,12	IVANOV (1963)
Granodiorit-Porphyr, Jakutien	0,14	IVANOV (1963)
Granodiorit, Jakutien	0,097	IVANOV (1963)
Granodiorit, Jakutien	< 0,020	IVANOV (1963)
Granodiorit, Ural	0,050	IVANOV (1963)
Granodiorit, West Tuva	0,040	IVANOV (1963)
Granodiorit, südl. Kasachstan	0,030	IVANOV (1963)
Standard-Granit G-1, Westerley, USA	0,025	PIERCE u.a. (1961)

## 6.2 Vorbemerkung zu den eigenen Untersuchungen an Graniten

Bevor mit der Besprechung der Indium-Verteilung in den einzelnen untersuchten Granitarenalen begonnen wird, sei die im Folgenden vorgenommene Trennung in Granite der so genannten „normalen“ und „anormalen“ Entwicklung erl uert. Diese Unterteilung erfolgt nach der unterschiedlichen FeO/In-Korrelierbarkeit. Während in ersteren der Indium-Gehalt mit steigendem FeO-Gehalt wächst und diese weit häufiger auftreten, gehören zu den letzteren im wesentlichen die „Erzgebirgsgranite“ (im Sinne LAUBES, 1876), deren Indium-Gehalte mit sinkendem FeO-Gehalt zunimmt. Die daraus abzuleitenden Konsequenzen werden im Abschnitt 6.12 behandelt.

### 6.3 Granite und Granodiorite der Lausitz

Die granodioritischen Gesteine der Lausitz wurden lediglich für Vergleichszwecke in relativ beschränktem Umfang untersucht. Das gesamte Lausitzer Granitmassiv wird aus den folgenden Typen von Graniten gebildet: Zweiglimmergranodiorit, Westlausitzer (Demitzer) Granodiorit, Ostlausitzer (Seidenberger) Granodiorit, Rumburger Granit und den Stockgraniten von Königshain und Stolpen. Die Ergebnisse der Indium-Bestimmungen sind in Tabelle 20 zusammengefasst und in Abb. 25 (Histogramm E) dargestellt.

Tab. 20: In-Gehalte in Granodioriten und Graniten der Lausitz

Probe	Gestein	Fundort	In-Gehalt in ppm
P-2	Ostlausitzer Granodiorit	Miesdorf/Barsdorf	0,085
98	Westlausitzer Granodiorit	Wiesa b. Kamenz	0,035
Sa-12	Westlausitzer Granodiorit	Demitz-Thumitz	0,040
Sa-9	Rumburger Granit	Wigancice	0,045
38	Stockgranit	Königshain	0,018
97	Stockgranit	Königshain	0,020

Erst in jüngster Zeit konnte durch HIRSCHMANN (1966) die Kontroverse EBERT (1935, 1943) – MÖBUS (1956, 1962, 1964) dahingehend geklärt werden, dass man innerhalb des Lausitzer Granodiorits doch eine Trennung in Seidenberger und Demitzer Granodiorit vornehmen muss. Trotz ungenügender Anzahl von Bestimmungen kommt diese Tatsache auch im Indium-Gehalt zum Ausdruck, wobei die Stellung des Hornblendegranodiorits von Kamenz problematisch bleibt, da dieser nach HIRSCHMANN eventuell zum Seidenberger Granodiorit zu stellen ist. Die voneinander abweichenden Gehalte in beiden Granodioriten kann man möglicherweise auf Aufnahme unterschiedlicher Fremdmaterialien zurückführen, zumal HIRSCHMANN verschiedenartige Zusammensetzung der Einschlüsse im Demitzer bzw. Seidenberger Granodiorit feststellte. In diesem Zusammenhang sei auch darauf hingewiesen, dass HOPPE (1962) für den Westlausitzer Granodiorit Zirkonium-Gehalte von 150 bis 700 ppm und für den Ostlausitzer 10 bis 20 ppm analysieren konnte.

Interessante Zusammenhänge ergeben sich für die Indium-Verteilung in den Lausitzer Granodioriten und Graniten, wenn man die neuen Alterseinstufungen von HIRSCHMANN zugrunde legt. Als ältestes granitisches Gestein wird danach der Seidenberger Granodiorit („spätorogene Intrusion zur intraalgotischen Phase“) angesehen, dessen Abtragungsprodukte in den Kamenz Schichten zu finden sind, die ihrerseits durch den Demitzer Granodiorit thermisch verändert wurden. Der Rumburger Granit ist ebenfalls jünger als der Seidenberger Granodiorit. Die jüngsten Granite der Lausitz bilden die Stockgranite, die im Zusammenhang mit der erzgebirgischen Phase aufgedrungen sind.

Wenngleich die Anzahl der Analysen zu gering ist, um endgültige Aussagen treffen zu können, so kann man doch ein Sinken der Indium-Gehalte von den

älteren Granodioriten zu den jüngeren Graniten feststellen. Das Sinken der In-Gehalte in den Granodioriten und Graniten der Lausitz geht Hand in Hand mit der Zunahme des SiO<sub>2</sub>-Gehaltes und der Abnahme des FeO-Gehaltes. Bei einem Vergleich der Modalanalysen dieser Gesteine werden die sinkenden In-Gehalte voll verständlich, da auch der Anteil des Indium-Hauptträgers Biotit von etwa 17 Vol.-% (s. MÖBUS, 1956) auf etwa 5 Vol.-% (s. PIETZSCH, 1962, S.776) abnimmt. Aus diesem Grund sind die Granite und Granodiorite der Lausitz zur Reihe der „normal“ entwickelten zu stellen.

#### 6.4 Intrusivgesteine des Meißener Massivs

Das Meißener Syenit-Granit-Massiv wird im Wesentlichen aus Hornblendesyenodioriten, Biotithornblendegranodioriten, Biotitgranodioriten, Gröbaiten und dem Meißener Stockgranit aufgebaut. Die Altersfolge dieser Typen ist noch nicht so eingehend studiert worden, wie es etwa aus dem Gebiet der Lausitz bekannt ist. PFEIFFER (1964) nennt als ältestes Intrusivgestein den Hornblendesyenodiorit und verwandte Gesteine; in einer späteren Phase sei der Biotitgranodiorit und der Biotithornblendegranodiorit von Gasern und zuletzt der Riesensteingranit ausgebildet worden. Wie aus Tabelle 21 hervorgeht, lässt sich in diesem Fall nicht so deutlich wie etwa am Beispiel der Lausitzer Granodiorite und Granite die Abnahme der In-Gehalte mit abnehmendem Alter zeigen, obwohl auch hier diese Tendenz zu vermerken ist.

Tab. 21: In-Gehalte in den Intrusivgesteinen des Meißener Massivs

Probe	Gesteinbezeichnung	Ort	In-Gehalt in ppm
119	Hornblendesyenodiorit	Plauenscher Grund	0,045
118	Hornblendesyenodiorit	Autobahn b. Wilsdruff	0,070
120	Gröbait	Gröba b. Riesa	0,065
114	Biotitgranodiorit	Görzig	0,075
117	Biotithornblendegranodiorit	Görzig	0,020
116	Biotithornblendegranodiorit (grobkörnig)	Gasern	0,025
115	Biotitgranodiorit	Seußlitz	0,017
113	Riesensteingranit	Meißen	0,020
Sa-16	Riesensteingranit	Meißen	0,020
GM	Standardgranit des ZGI	Meißen	0,018

Auf Grund der eingehenden petrologischen Untersuchungen durch PFEIFFER lässt sich aber an diesem Beispiel die Abhängigkeit der In-Gehalte von der Menge der im Gestein vertretenen Mafite und vom FeO-Gehalt eindeutig nachweisen.

Tab. 22: Abhängigkeit der In-Gehalte vom Mafit-Gehalt und vom FeO-Gehalt des Gesteins

Probe	Mafite in Vol.-%	Quelle: PFEIFFER (1964) Seite	FeO-Gehalt in Masse-%	Quelle: PFEIFFER (1964) Seite	In-Gehalt in ppm
113	2,1	77	0,24	76	0,020
115	4,7	57	0,4	57	0,017
117	7,8	64	0,4	65	0,020
116	7,8	64	0,4	65	0,025
119	16,6	37	1,97	38	0,045
118	-	-	2,5	40	0,070
120	26,5	95	3,38	95	0,065
114	25,3	110	4,48	111	0,075
GM	-	-	1,0 - 1,3	GRASSMAN (1966)	0,018

Wie also bereits für die Gesteine des Lausitzer Granodiorit-Massivs festgestellt wurde, ist auch im Meißner-Massiv innerhalb der Intrusiva der Indium-Gehalt sowohl von der Summe (Biotit + Hornblende + Pyroxen + Muskovit) als auch vom FeO-Gehalt und steigendem Mafit-Gehalt abhängig.

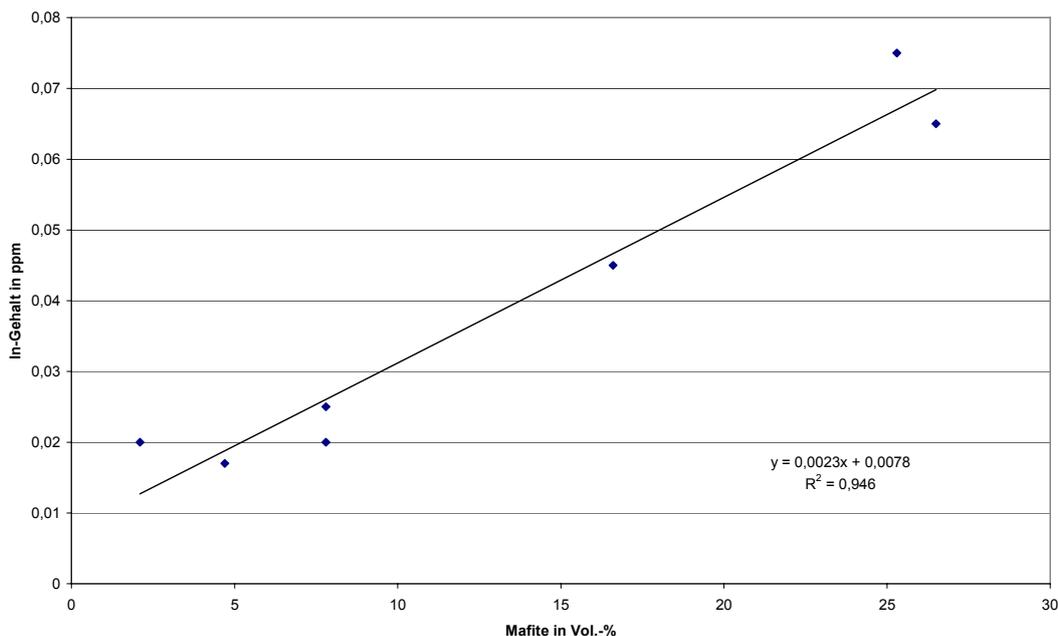


Abb. 9: Beziehung des Indium-Gehaltes zum Mafit-Gehalt in verschiedenen Intrusiva des Meißener Massivs

Zwischen steigendem FeO-Gehalt und steigendem Mafit-Gehalt einerseits und steigendem In-Gehalt andererseits besteht ein funktionaler Zusammenhang (s. auch Abschnitte 6.11 und 9).

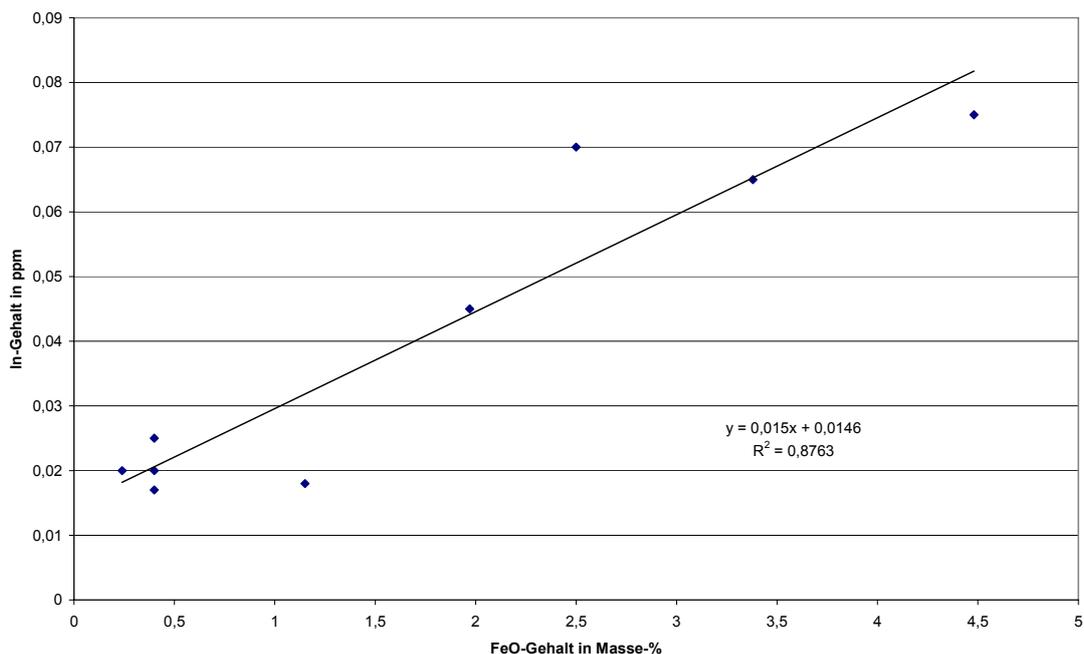


Abb. 10: Beziehung des Indium-Gehaltes zum FeO-Gehalt in verschiedenen Intrusiva des Meißener Massivs

## 6.5 Granite des sächsischen Granulitgebirges

Die bekanntesten Granite des Granulitgebirges sind der teilweise noch tektonisch beanspruchte Berbersdorfer Granit und der posttektonische Granit von Mittweida. Die Häufigkeit des Indiums scheint in diesen Graniten der „normalen Entwicklung“ zu entsprechen, da der jüngere und Biotit ärmere Mittweidaer Granit auch einen entsprechend niedrigen In-Gehalt aufweist, der mit dem der Stockgranite von Königshain und Meißen vergleichbar ist. Diesem Typ entspricht auch der Lagerganggranit aus der Bohrung Schweikershain. Leider fehlen seit der Arbeit von SCHUCK (1927) genauere petrologische Untersuchungen, so dass hier nur die In-Gehalte mitgeteilt werden sollen.

Tab. 23: In-Gehalte in Graniten des sächsischen Granulitgebirges

Probe	Fundort	In-Gehalt in ppm
210	Stbr. Berbersdorf	0,060
211	Mittweida	0,017
213	Bhrg. Schweikershain	0,024

## 6.6 Granite und Porphyre des Erzgebirges

### 6.6.1 Magmatite des Osterzgebirges

#### 6.6.1.1 Regionalgeologisch petrologischer Überblick

Aus dem Osterzgebirge sind eine große Reihe saurer Magmatite in intrusiver und extrusiver Ausbildung bekannt, deren Rahmen metamorphe Gesteine bilden, die mit denen der unteren und oberen Stufe der Freiburger Gneise parallelisiert werden. Die ältesten Magmatite werden durch die Granite von Niederbobritzsch, Flaje (ČSSR) und Telnice (ČSSR) repräsentiert, die bereits von LAUBE (1876) zur Gruppe der Gebirgsgranite gestellt wurden. Als nächst jüngeres Glied folgen die Quarzporphyre von Schönfeld. Brucherscheinungen in der asturischen Phase ermöglichten einen ausgeprägten Vulkanismus, als dessen Ergebnisse u.a. auch die Quarzporphyrgänge des Freiberg-Frauensteiner- und Sayda-Berggießhübeler-Gangschwarmes und die Porphyre des Tharandter Waldes vorliegen, die nach MOESTA (1928) als nicht älter als Oberkarbon und spätestens unterrotliegend gebildet angesehen werden müssen. PIETZSCH (1962) betrachtet den Teplitzer Quarzporphyr als das zeitlich nach den Gangporphyren folgende Gestein, das er aber ebenfalls noch in das Stefan stellt. Jüngstes Glied der Porphyre ist der Granitporphyr in diesem Gebiet, auf den die jungen „Zinngranite“ von Altenberg, Zinnwald (Cinovec) und Krupka folgen.

Problematisch bleibt die Altersstellung der Granite von Schellerhau und Sadisdorf. Während OELSNER (1952), SCHRÖCKE (1952), SEIM (1953) und WATZNAUER (1954) den Schellerhauer Granit zu den Graniten von Niederbobritzsch und Flaje stelle, wird er neuerdings von PÄLCHEN (1966) ebenso wie der Sadisdorfer Granit zu den jungen „Zinngraniten“ hinzugezogen.

Durch umfangreiche petrochemische Untersuchungen kommt PÄLCHEN zu der Feststellung, „dass sich der petrochemische Charakter der Gesteine nicht mit dem relativen Alter kontinuierlich ändert“. „Zunächst intrudierten die Gebirgsgranite mit etwa adamellitischer Zusammensetzung. Der folgende Quarzporphyr von Schönfeld besitzt schwach quarzlatitischen bis rhyolithischen Charakter. Die übrigen Quarzporphyre sind merklich saurer und alkali-feldspatreicher, d.h. sie entsprechen Rhyolithen bis Alkalirhyolithen. Danach folgen die Granitporphyre mit granosyenitische bis rapakiwiitische und schließlich die Erzgebirgsgranite mit aplitgranitische Zusammensetzung“.

## 6.6.1.2 Granite

## 6.6.1.2.1 Niederbobritzsch, Flaje und Telnice

Die Gesteine des Niederbobritzscher Granits erfuhren durch RÖSLER (1951) eine eingehende petrologische Bearbeitung, auf deren Grundlage drei Haupttypen ausgegliedert werden konnten. Die enorme Heterogenität der Gesteine innerhalb dieses relativ kleinen Granitareales spiegelt sich auch in den Indium-Gehalten und im Verhalten des Zinns (HEMPEL, 1959) wider. Vergleichsweise seien die von RÖSLER angegebenen Modalbestände der drei Haupttypen mit angeführt.

Tab. 24: Modalbestand der Haupttypen des Niederbobritzscher Granits (nach RÖSLER, 1951) und FeO-Gehalte, die diesen Varietäten entsprechen (Vollanalysen s. PIETZSCH, 1962, S. 720)

Varietät	Plagioklas	Orthoklas	Quarz	Biotit	Albit	FeO in Masse-%
graue	32,6	25,0	29,6	12,8	-	2,50
blaurote	34,6	29,1	29,0	7,4	-	1,94
rote	26,6	31,7	32,3	5,9	3,5	0,48

Alle drei Typen stehen zurzeit auch im Mühlenbruch bei Nauendorf an und wurden auf ihre In-Gehalte mit folgendem Ergebnis analysiert:

Tab. 25: In-Gehalte in den Granitvarietäten von Niederbobritzsch

Probe	Varietät	In-Gehalt in ppm
36-A	grau	0,060
36-B	blaurot	0,026
BI-1	blaurot	0,023
36-C	rot	0,011

Eine Gegenüberstellung der In-Gehalte mit den Modalgehalten an Biotit einerseits und den FeO-Gehalten andererseits zeigt die gleichen Abhängigkeiten, wie sie für Granodiorite und Granite bzw. Syenodiorite des Lausitzer und Meißener Massivs gefunden wurden. Diese Tatsache befindet sich in Übereinstimmung mit Ergebnissen bisheriger petrochemischer Untersuchungen, die eine enge Verwandtschaft des Niederbobritzscher Granits mit Teilen des Lausitzer Granits und sein starkes Abweichen z.B. gegenüber „Zinngraniten“ ergaben.

Das gleichsinnige Verhalten der Menge des Indiums im Gesamtgestein mit dem Modalbestand an Biotit wird aus den beiden Biotitanalysen voll verständlich. Auf Grund der Ergebnisse findet man einen In-Anteil von 66 % bzw. 70 % der Gesamtmenge im Biotit wieder.

Tab. 26: In-Gehalte im Biotit des Niederbobritzscher Granits

Probe	Biotit aus Varietät	In-Gehalt in ppm
Bl-3a	grobkörnig, grau	0,320
Bl-2b	blaurot	0,250

In diesem Zusammenhang dürfte es von Interesse sein, dass RÖSLER für den Biotit einen FeO-Gehalt von 20,2 Masse-% angibt und eine Eintragung dieser Werte in das FeO/In-Diagramm (Abb. 13) eine geradlinige Verlängerung nach oben ergeben würde.

Als Ursache der heterogenen Indium-Verteilung im Granit von Niederbobritzsch dürften im Wesentlichen Vorgänge der Hybridisation in Frage kommen, die von RÖSLER (1953) eingehend untersucht wurden. Diese Vorstellung gewinnt auch eingedenk der Ergebnisse im Lausitzer Massiv an Bedeutung. Darüber hinaus ist allgemein festzustellen, dass stark hybride Granite durch erhöhte Indium-Gehalte charakterisiert sind.

Vergleichsweise sei hier noch der Gehalt für je eine Probe des mittelkörnigen Granits von Flaje, ČSSR (Probe 177) mit 0,040 ppm (FeO: 1,16 Masse-%; Anal. s. FRITZSCHE, 1928), und des Biotitgranodiorits von Telnice, ČSSR (Probe 176) mit 0,034 ppm genannt (FeO: 1,71 Masse-%; Analyse: s. PIETZSCH, 1962). Auch diese Analysenwerte ordnen sich lückenlos in das FeO/In-Diagramm der „normal“ entwickelten Granite ein (s. Abb. 13).

#### 6.6.1.2.2 Schellerhau

SEIM (1953) unterscheidet innerhalb des Schellerhauer Granits eine porphyrische und eine mittelkörnige Varietät, wobei die porphyrische die ältere sein soll (s. auch AMELANG-ZORN, 1959).

Tab. 27: In-Gehalte im Schellerhauer Granit

Probe	Varietät	Fundort	In-Gehalt in ppm
PÄ-124	porphyrisch	Bärenfels	0,026
PÄ-128	porphyrisch	Schellerhau	0,013
189	mittelkörnig	Paradiesfundgrube	0,045
175	mittelkörnig	Bhrg. Niederpöbel	0,046

Beide Varietäten unterscheiden sich auch im Indium-Gehalt. Im Gegensatz zu den Graniten der „normalen“ Entwicklung deutet sich beim Schellerhauer Granit eine Entwicklung an, die für alle „Erzgebirgsgranite“ (im Sinne von LAUBE, 1876) typisch zu sein scheint. Mit steigendem FeO-Gehalt nehmen die In-Gehalte nicht zu, sondern ab. WOHLMANN (1954) (s. PIETZSCH, 1962, S. 720, Anal. 7) gibt für den porphyrischen Granit einen FeO-Gehalt von 1,33 Masse-% an, dem der niedrigere Indium-Wert von 0,026 ppm bzw. 0,013 ppm angehört. FRITZSCHE (1928, Anal.29, S. 272) analysierte für den mittelkörnigen Granit 0,72 Masse-% FeO, dem der höhere Wert von 0,045

ppm bzw. 0,046 ppm Indium gegenüber steht. Granite, die eine solche negative FeO/In-Korrelation aufweisen (s. Abb. 16) gehören, wie einleitend bereits erwähnt, zur Gruppe der „anomal“ entwickelten.

#### 6.6.1.2.3 Sadisdorf

So, wie an den Granit von Schellerhau Zinnvererzungen gebunden sind, treten auch in Verbindung mit dem Sadisdorfer Granit Zinnerze auf. OELSNER (1952b) unterscheidet einen „Außengranit“ in den später ein „Innengranit“ eingedrungen ist. Dem Außengranit entspricht die Probe 96 mit einem Indium-Gehalt von 0,110 ppm. Dieser hohe Wert spricht eindeutig für die Zugehörigkeit dieses Granites zu den „Erzgebirgsgraniten“. Auf Grund der derzeitigen Aufschlußverhältnisse ist kein Material des „Innengranites“ gewinnbar. Für eine nicht genau zuordnungsbare Probe (Probe 95) aus Haldenmaterial wurden 0,032 ppm bestimmt.

#### 6.6.1.2.4 Altenberg

Die größte Zinnlagerstätte des Erzgebirges und Europas ist an den Granit von Altenberg gebunden, der den unter Abschnitt 6.6.1.3.5 beschriebenen Granitporphyr durchsetzt. Dieser ausgesprochen glimmerarme, mittel- bis feinkörnige Granit zeigt in seinen Indium-Gehalten zwischen „Innen- und Außengranit“ keinerlei Unterschiede.

Tab. 28: Indium-Gehalte im Granit von Altenberg

Probe	In-Gehalt in ppm
PÄ-100	0,180
PÄ-101	0,280
P-26	0,340
108	0,220

Im Granit von Altenberg liegt ein gewisses Extrem in der Beziehung FeO/In vor. Bei einer „normalen“ Entwicklung müsste man auf Grund der Glimmerarmut und des niedrigen FeO-Gehaltes von 0,1 Masse-% (Analyse: GLOYNA – GOTTESMANN, 1960) einen sehr niedrigen Indium-Gehalt erwarten. Es hat aber im Gegenteil eine starke Anreicherung etwa um den Faktor 10 stattgefunden. Auf Grund dieser Verhältnisse ist nicht damit zu rechnen, dass die Hauptmenge des Indiums wie gewöhnlich in Graniten an die Glimmer gebunden ist (s. dazu Abschnitte 6.12, 7.6 und 9.1). Hohe Indium-Gehalte sind für ausgesprochene „Zinngranite“ des Erzgebirges geradezu typisch, und es erscheint notwendig, auf deren unmittelbaren Zusammenhang (in Abb. 17 dargestellt) zu den hohen Zinn-Gehalten hinzuweisen.

## 6.6.1.2.5 Zinnwald

Die gleiche Erscheinung wie im Granit von Altenberg wiederholt sich auch im Granit von Zinnwald. Hier stehen sich ebenfalls hohe Indium-Gehalte und niedrige FeO-Gehalte gegenüber, was für „anomal“ entwickelte Granite charakteristisch ist.

Tab. 29: Indium-Gehalte im Granit von Zinnwald

Probe	In-Gehalt in ppm
106	0,070
111	0,250
112	0,120
179	0,120

Aus drei Analysen SATTRANS (1963) kann man einen durchschnittlichen FeO-Gehalt von 0,26 Masse-% errechnen. Es sei bereits hier darauf hingewiesen, dass der „Granit“ von Zinnwald eine kräftige Alkalimetasomatose durchgemacht hat.

## 6.6.1.2.6 Sachsenhöhe, Löwenhain, Hegelshöhe und Preiselberg

Die genannten Granite gehören ebenfalls zur Gruppe der „Erzgebirgsgranite“ und stehen in enger Beziehung zu Zinnvererzungen.

Tab. 30: Indium-Gehalte in einigen kleineren Granitvorkommen des östlichen Erzgebirges

Probe	Fundort	In-Gehalt in ppm
107	Sachsenhöhe	0,054
109	Bhrg. Hegelshöhe 1/64	0,023
110	Bhrg. Löwenhain	0,120
178	Krupka, ČSSR	0,042

Einige genetische Probleme in Hinsicht auf die unterschiedlichen Gehalte in den Graniten der Bohrungen Hegelshöhe und Löwenhain werden im Abschnitt 7.6.1 behandelt, so dass hier nur noch die FeO-Gehalte (nach SCHULZE und OSSENKOPF, 1965; in PÄLCHEN, 1966) für den Granit der Hegelshöhe mit 1,6 und den Granit von Löwenhain mit 1,5 Masse-% angegeben werden sollen. FIALA (1959) ermittelte für den Preiselberg-Granit FeO-Gehalte von 0,06 bzw. 0,84 Masse-%.

## 6.6.1.2.7 Turmalingranit von Gottleuba

Der Turmalingranit von Gottleuba intrudierte im Bereich des Elbtalschiefergebirges in tiefere Teile der Phyllitgruppe. Gewöhnlich tritt Turmalin in Mag-

matiten als primärer Gemengteil nur selten auf; weit häufiger sind für die Bildung des Turmalins autometasomatische Vorgänge verantwortlich zu machen.

Aus diesem Grund ist auch die Tatsache nicht verwunderlich, dass einem Indium-Gehalt von 0,047 ppm (Probe Sa-20) der sehr niedrige FeO-Gehalt von 0,08 Masse-% (s. FRITZSCHE, 1928, S. 272) gegenübersteht. Damit fällt der Granit von Gottleuba aus der Reihe der „normalen“ Entwicklung heraus.

### 6.6.1.3 Porphyre

#### 6.6.1.3.1 Freiberg-Frauensteiner und Halsbrücke-Rothenfurther Quarzporphyr Gang

Die von KRAMER (1962) einer eingehenden petrographischen Untersuchung unterworfenen Gangporphyre zeigen von allen analysierten Porphyren des östlichen Erzgebirges die niedrigsten Indium-Gehalte. Der durchschnittliche Gehalt liegt bei 0,016 ppm. Die homogene Verteilung der Werte entspricht dem petrographischen Befund. Der niedrige Indium-Gehalt ist aus dem niedrigen FeO-Gehalt, dessen Durchschnitt aus 3 Vollanalysen 0,3 Masse-% (nach persönlicher Mitteilung von Herrn KRAMER) beträgt, erklärlich.

#### 6.6.1.3.2 Quarz- und Granitporphyre des Tharandter Waldes

Nach MOESTA (1928) kann man innerhalb der Porphyre des Tharandter Waldes die folgenden Glieder unterscheiden:

1. Felsitporphyre
2. quarzarmer Quarzporphyr
3. glimmerreicher, quarzarmer Quarzporphyr
4. normaler Quarzporphyr
5. Granitporphyr
6. Pechstein von Spechtshausen

In dieser Folge will MOESTA gleichzeitig eine Altersabstufung von den älteren zu den jüngeren Vulkaniten zum Ausdruck bringen. Zuerst seien also einsprenglingsfreie und später Quarzporphyre mit immer mehr und größeren Einsprenglingen extrudiert. Der Ausklang des Vulkanismus in diesem Gebiet wird durch Quellkuppen des Granitporphyrs charakterisiert. In einer Nachphase soll dann der Kugelpechstein von Spechtshausen gebildet worden sein. SCHULZE (1963) folgert aus den Ergebnissen petrographischer und petrochemischer Untersuchungen, dass zumindest für die quarzarmen und

die normalen Quarzporphyre ein einheitliches Magma vorgelegen hat. Gewisse Unterschiede in der Zusammensetzung der magmatischen Schmelze postuliert SCHULZE allerdings auf Grund geochemischer Untersuchungen für die Deckenergüsse einerseits und die Granitporphyre andererseits. Diese Tendenz kommt auch in den durchschnittlichen Indium-Gehalten der einzelnen Porphyrvarietäten zum Ausdruck. Während für den Pechstein, die normalen und die quarzarmen Quarzporphyre keine signifikanten Unterschiede auftreten, hebt sich der Indium-Gehalt in den Granitporphyren deutlich heraus.

Tab. 31: Durchschnittliche Indium-Gehalte in den Quarzporphyren des Tharandter Waldes einschließlich der aus der Literatur bekannten FeO-Gehalte

Gesteinsbezeichnung (Extrusionsform)	Anzahl der Einzelwerte	Indium-Gehalt in ppm (Mittelwert)	FeO-Gehalt in Masse-%	Quelle für FeO-Gehalt
Normaler Quarzporphyr (Decke)	2	0,022	0,22	LENTSCHIG (1962)
Normaler Quarzporphyr (Gänge)	5	0,025	0,50	SCHULZE (1963)
quarzarmer Quarzporphyr (Decke)	4	0,028	0,43	SCHULZE (1963)
Granitporphyr (Gänge)	3	0,043	0,10	WOHLMANN Anal. Nr. 955/63
Pechstein	1	0,027	1,27	ROSENBUSCH (1910)

Gegenüber den Porphyren des Freiberg-Frauensteiner und Halsbrücke-Rothenfurter Ganges ist ebenfalls die Tendenz des Ansteigens der Indium-Gehalte zu vermerken, eine Erscheinung, die sich mit der weiteren Entwicklung der Porphyre im Osterzgebirge noch stärker bemerkbar macht.

#### 6.6.1.3.3 Quarzporphyr von Schönfeld

Die Gehalte im Quarzporphyr von Schönfeld sind ein eindrucksvolles Beispiel dafür, dass das Spurenelement Indium ungeeignet ist, etwaige Altersbeziehungen aus einer bestimmten Entwicklung ablesen zu wollen. Der Quarzporphyr von Schönfeld ist der älteste Porphyr im Osterzgebirge. Würden die Indium-Gehalte in einem direkten Zusammenhang mit dem relativen Alter stehen, so müsste man niedrigere Gehalte als in den Porphyren des Tharandter Waldes erwarten. Der durchschnittliche Gehalt von 0,55 ppm (Einzelwerte s. Probeverzeichnis) zeigt aber vielmehr direkte Beziehungen zum FeO-Gehalt, der in der Vollanalyse von BLANCK und MELVILLE (1940/41) mit 1,87 Masse-% angegeben wird. Möglicherweise gehört aber auch dieser Quarzporphyr auf Grund seiner in der Entwicklung des Indium-Gehaltes etwas abweichenden Stellung nicht zum gleichen magmatischen Herd der übrigen Porphyre des Osterzgebirges.

#### 6.6.1.3.4 Teplitzer Quarzporphyr

Im Gegensatz zum Schönfelder Quarzporphyr wird durch den Teplitzer Quarzporphyr eine Entwicklung fortgesetzt, die innerhalb der Porphyre des Osterzgebirges mit der Abnahme des relativen Alters eine Erhöhung der Indium-Gehalte zur Folge hat. Wie aus dem FeO/In-Diagramm in Abb. 14 hervorgeht, ist diese Erscheinung zunächst ursächlich auf steigende FeO-Gehalte zurückzuführen, d.h. aber, dass sich die Porphyre den „normalen“ Graniten anschließen.

Der durchschnittliche Indium-Gehalt aus sieben analysierten Proben ist mit 0,057 ppm und der durchschnittliche FeO-Gehalt aus 12 Vollanalysen (HIBSCH, 1928; FIALA, 1959; SATTRAN, 1963; WOLF, 1930) mit 1,22 Masse-% anzugeben. So wie PÄLCHEN (1966) auf Grund petrochemischer Untersuchungen von einem „sehr inhomogenen Bild“ des Teplitzer Quarzporphyrs spricht, so kommt diese Tatsache auch in der relativ breiten Streuung der In-Gehalte von 0,027 bis 0,080 ppm zum Ausdruck.

#### 6.6.1.3.5 Granitporphyr

Die Granitporphyre, jüngstes Glied der Porphyreffusion im Osterzgebirge darstellend, sind durch eine vollkommen homogene Verteilung des Indiums charakterisiert. Für vier untersuchte Proben (s. Probenverzeichnis) wurde jeweils ein Gehalt von 0,085 ppm ermittelt. Diese Tatsache befindet sich in Übereinstimmung mit den Ergebnissen petrochemischer Untersuchungen PÄLCHENS (1966).

Aus zehn Vollanalysen (HIBSCH, 1928; FIALA, 1959; SATTRAN, 1963; WOLF, 1930) errechnet sich für FeO ein Durchschnitt von 2,0 Masse-%. Der stark erhöhte Indium-Gehalt ist also wieder eine unmittelbare Folge steigender FeO-Gehalte. Interessant dürfte auch die Tatsache sein, dass ein Quarzporphyr aus dem Bereich der Grube Sadisdorf (Probe 101) ebenfalls 0,085 ppm Indium enthält.

Tab. 32: Indium-Gehalte in Porphyren des östlichen Erzgebirges

Probe	Gesteinsbezeichnung	Herkunft	In-Gehalt in ppm
KRA-68	Quarzporphyr	Halsbrücke-Rothenfurter-Gang	0,013
KRA-4	Quarzporphyr	Freiberg-Frauensteiner-Gang	0,017
KRA-99	Quarzporphyr	Freiberg-Frauensteiner-Gang	0,017
KRA-100	Quarzporphyr	Freiberg-Frauensteiner-Gang	0,018
SCHU-1/13	normaler Quarzporphyr (Decke)	Tharandter Wald	0,022
SCHU-1/29	normaler Quarzporphyr (Decke)	Tharandter Wald	0,022
SCHU-2/1	normaler Quarzporphyr (Gang)	Tharandter Wald	0,011
SCHU-1/14	normaler Quarzporphyr (Gang)	Tharandter Wald	0,023
SCHU-1/2	normaler Quarzporphyr (Gang)	Tharandter Wald	0,016
SCHU-1/25	normaler Quarzporphyr (Gang)	Tharandter Wald	0,032
SCHU-3/2	normaler Quarzporphyr (Gang)	Tharandter Wald	0,042

SCHU-2/18	quarzarmer, biotitführender Quarzporphyr (Gang)	Tharandter Wald	0,021
SCHU-1/16	quarzarmer Quarzporphyr (Decke)	Tharandter Wald	0,027
SCHU-2/22	quarzarmer Quarzporphyr (Decke)	Tharandter Wald	0,037
SCHU-1/35	quarzarmer Quarzporphyr (Decke)	Tharandter Wald	0,026
SCHU-1/17	Granitporphyr (Gang)	Tharandter Wald	0,027
SCHU-1/19	Granitporphyr (Gang)	Tharandter Wald	0,050
SCHU-6/16	Granitporphyr (Gang)	Tharandter Wald	0,055
S-59	Kugelpechstein	Spechtshausen, Tharandter Wald	0,027
PÄ-80	Quarzporphyr (Decke)	Schönfeld	0,040
PÄ-81	Quarzporphyr (Decke)	Schönfeld	0,055
PÄ-84	Quarzporphyr (Decke)	Schönfeld	0,060
PÄ-50	Quarzporphyr (Decke)	Teplitz	0,060
PÄ-51	Quarzporphyr (Decke)	Teplitz	0,027
PÄ-53	Quarzporphyr (Decke)	Teplitz	0,060
PÄ-55	Quarzporphyr (Decke)	Teplitz	0,080
PÄ-58	Quarzporphyr (Decke)	Teplitz	0,060
PÄ-62	Quarzporphyr (Decke)	Teplitz	0,070
PÄ-63	Quarzporphyr (Decke)	Teplitz	0,046
PÄ-2	Granitporphyr (Gang)	Kleinbobritzsch	0,085
PÄ-6	Granitporphyr (Gang)	Hartmannsdorf	0,085
PÄ-14	Granitporphyr (Gang)	Abendstein	0,085
PÄ-16	Granitporphyr (Gang)	Morgenstein	0,085
101	Quarzporphyr (Gang)	Sadisdorf	0,085

## 6.7 Porphyre Nordwestsachsens

Im Unterrotliegenden sind im Gebiet Nordwestsachsens größere Porphyrmassen gebildet worden. Von den untersuchten Gesteinsvarietäten stellt der Rochlitzer Quarzporphyr das ältere Glied dar, den der Grimmaer Quarzporphyr gangartig durchsetzt. Jüngere Gesteine werden durch Pyroxen-Quarzporphyre verkörpert, auf die der Pyroxen-Granitporphyr folgt.

Leider fehlen für alle diese Gesteine eingehende petrologische Studien, so dass hier nur die Indium-Werte mitgeteilt werden sollen.

Tab. 33: Indium-Gehalte einiger Porphyre Nordwestsachsens

Probe	Gesteinstyp	In-Gehalt in ppm
185	Quarzporphyr von Rochlitz	0,070
184	Quarzporphyr von Grimma	0,058
183	Pyroxen-Quarzporphyr (wenig Pyroxen)	0,23
182	Pyroxen-Quarzporphyr (wenig Pyroxen)	0,23
181	Pyroxen-Quarzporphyr (pyroxenreich)	0,64
180	Pyroxen-Granitporphyr	0,095

Es erscheint bemerkenswert, dass selbst in den Quarzporphyren relativ hohe Indium-Gehalte zu beobachten sind. Besondere Bedeutung muss man aber den stark erhöhten Gehalten in den Pyroxen-Quarzporphyren beimessen, wobei man als Indium-Träger drei verschiedene Pyroxenvarietäten verantwortlich machen kann. (Nach PIETZSCH, 1962, beteiligen sich an der Zu-

sammensetzung der Pyroxen-Quarzporphyre neben grünem Augit und Diallag auch Enstatit bzw. Bronzit).

In diesem Zusammenhang erlangt die Tatsache des Auftretens zahlreicher Fremdgesteinseinschlüsse im Pyroxen-Granitporphyr von Beucha Interesse, da hier ein weiteres Beispiel für die Verbindung hoher Indium-Gehalte mit stark hybridisierten Gesteinen vorliegt.

## 6.8 Granite des mittleren Erzgebirges

In der Umgebung von Ehrenfriedersdorf sind an der Tagesoberfläche drei kleinere Granitvorkommen bekannt. Dieser klein- bis mittelkörnige Granit, der sich durch Armut an Glimmer, das Vorwalten saurer Plagioklase und das reichliche Auftreten von Topas auszeichnet, steht auch in den Grubenaufschlüssen von Ehrenfriedersdorf an. Die Untersuchungsergebnisse sind aus Tab. 34 zu entnehmen.

Tab. 34: Indium-Gehalte einiger Granite des mittleren Erzgebirges

Probe	Granit	In-Gehalt in ppm
S-47	Geyer	0,250
29	Greifensteine	0,220
30	Sauberg	0,140

Diese für Granite sehr hohen Indium-Gehalte sind für alle „Zinngranite“ des Erzgebirges typisch.

Interessante Verhältnisse ergibt die Verteilung des Indiums innerhalb der Minerale des Stockscheiders von Ehrenfriedersdorf. Im Alkalifeldspat (Probe 73) und im Quarz des Stockscheiders (Probe 144) liegen die Gehalte unter 0,005 ppm. Das gesamte Indium ist im Muskovit angereichert. Die Proben 89 mit 1,10 ppm und 145 mit 1,40 ppm zeigen für Glimmer ausgesprochen hohe Gehalte.

Leider fehlt, wie für viele Granite des mittleren und westlichen Erzgebirges, umfangreicheres Material an Vollanalysen. Für zwei Analysen (s. PIETZSCH, 1962, S. 711, Anal. Nr.15 und 16) des Granits von Geyer werden 0,79 bzw. 0,83 Masse-% FeO angegeben, denen 0,250 ppm Indium gegenüberstehen. Wengleich der Projektionspunkt im FeO/In-Diagramm etwas herausfällt, so ist die Zugehörigkeit dieser Granite zu den „anomal“ entwickelten eindeutig.

## 6.9 Granite des westlichen Erzgebirges

### 6.9.1 Eibenstocker Massiv

SCHUST (1965) stellt fest, dass sich das Eibenstocker Granit-Massiv aus einer Reihe stofflich, strukturell und altersmäßig unterschiedlicher Einzelintrusionen zusammensetzt und gibt eine vorläufige Abgrenzung und Altersfolge der einzelnen Granitintrusionen an.

Den ältesten Granit in diesem Gebiet bildet der Krinitzberggranit, der das basischste Glied aller dieser Granite darstellt, keinen Topas, dafür aber viel Apatit führt. Seine Struktur ist extrem porphyrisch. Das nächst jüngere Glied bilden die porphyrartigen Granite vom Typ Walfischkopf, die weniger basisch als der Krinitzberggranit, aber basischer als der Granit vom Typ Eibenstock sind. Dieser Typ führt ebenfalls keinen Topas. Zu dieser Gruppe fasst SCHUST eine Reihe von Granitvarietäten zusammen, die sich durch ausgesprochen porphyrtartige Struktur auszeichnen und auf der geologischen Karte mit Gπ bezeichnet sind (Probe 6). Die Grundmasse dieses Gesteins setzt sich aus Quarz, Biotit und Feldspat zusammen; Einsprenglinge bilden Quarz, Kaligroßfeldspat, Biotit, teilweise Muskovit und selten Cordierit; Apatit tritt stets auf.

Zu den jüngeren Gliedern stellt SCHUST die grobkörnigen Granite des Typs Eibenstock (Proben 2 u. 3). Dieser Granit setzt sich aus Kaligroßfeldspäten, Quarz, Biotit, Muskovit, Lithionit, Topas und Apatit zusammen.

Jünger als der Granit vom Typ Eibenstock ist der mittelkörnige Granit vom Typ Blauenthal (Probe 1). Dieser setzt sich aus Quarz, Kalifeldspat, Muskovit, etwas Lithionit, Topas und Apatit zusammen. Gegenüber den grobkörnigen Graniten tritt in diesen der Quarzanteil etwas zurück, der Feldspat- und Glimmer-Gehalt nimmt hingegen zu. Jüngste Nachschübe innerhalb des Eibenstocker Massivs stellen feinkörnige Granite geringer Verbreitung dar, die in Form flacher Lagergänge (Probe 5) und z.T. auch steilstehender Gänge (Probe 6) auftreten.

Tab. 35: Indium-Gehalte in den Graniten des Eibenstocker Massivs

Probe	Granit Typ	Ort	In-Gehalt in ppm
6	Granit Gπ	Bhf. Schönheide Ost	0,030
2	Eibenstock	„Backofenpinge“	0,045
3	Eibenstock	Stbr. Hirschknochen	0,046
1	Blauenthal	„Backofenpinge“	0,050
4	Aplit	Stbr. Hirschknochen	0,025
5	Lagergang im Typ Eibenstock	Schönheide Ost	0,022

Der Indium-Gehalt steigt von den älteren Varietäten zu den jüngeren von 0,030 auf 0,050 ppm kontinuierlich an. Spätere Nachschübe (Gänge) fein-

körnigen oder meist aplitischen Materials hingegen zeigen ein Absinken der Gehalte auf 0,025 ppm.

Formal müsste man den Granit von Eibenstock zur Reihe „normal“ entwickelter Granite stellen, da die Projektionspunkte der FeO/In-Beziehung zwanglos in diese Reihe eingehen können. Dennoch gibt es einige bemerkenswerte Besonderheiten.

Durch die Untersuchungen von SCHUST (1965) ist bekannt, dass die ältesten die basischsten und die jüngsten die sauersten Glieder des Granites darstellen. Läge eine „normale“ Entwicklung vor, so müssten die jüngeren Granitnachschiebe die niedrigsten In-Gehalte aufweisen; die Untersuchungsergebnisse weisen aber auf einen umgekehrten Sachverhalt hin. Dem entsprechend steht einem hohen FeO-Gehalt von 1,34 Masse-% (TEUSCHER, 1935, S.450) ein niedriger In-Gehalt von 0,030 ppm (Typ Walfischkopf) und einem niedrigen FeO-Gehalt von durchschnittlich 0,65 Masse-% (FRITZSCHE, 1928; Anal. Nr. 6, 8, 9, 11) der relativ hohe In-Gehalt von 0,045 ppm (Typ Eibenstock) gegenüber.

Aus diesen Gründen muss man die Eibenstocker Granite zur Reihe der „anomal“ entwickelten stellen.

### 6.9.2 Granite von Auerhammer und Oberschlema

Von den kleineren Granitvorkommen nordöstlich des Eibenstocker Massivs wurden nur die von Auerhammer und Oberschlema untersucht. FRITZSCH (1962) nimmt auf Grund der Kontakterscheinungen um dieses Areal an, dass die Granite in geringer Tiefe miteinander in Verbindung stehen. Tatsächlich sprechen auch die ermittelten Indium-Gehalte für eine Gleichartigkeit beider Granite. So wurde für den Granit von Auerhammer ein Gehalt von 0,019 ppm und für den Granit von Oberschlema (Probe 13) 0,025 ppm bzw. (Probe 14) 0,015 ppm ermittelt. Ein im Oberschlemaer Granit steilstehenden Aplit (Probe 12) hingegen zeigt einen noch geringeren Gehalt von 0,008 ppm.

### 6.9.3 Kirchberger Massiv

Innerhalb des Kirchberger Granit-Massivs werden bereits seit der ersten Kartierung dieses Gebietes mehrere Granitvarietäten ausgehalten.

Der grobkörnige porphyrische Biotitgranit ( $G_{\pi}$ ) bildet eine etwa 2 km breite Randzone, in deren Zentrum sich mittel- und feinkörnige Biotitgranite befinden. DALMER (1915) unterscheidet drei Strukturabänderungen des Granits. Der mittel- bis feinkörnige porphyrische Biotitgranit ( $G_{\pi}$ ) ist älter als der mittel- bis feinkörnige Biotitgranit ( $G_{\mu}$ ). Der feinkörnige Biotitgranit ( $G_{\phi}$ ) dagegen soll noch jünger als  $G_{\mu}$  sein. Auf Grund der ermittelten Indium-Gehalte in den verschiedenen Typen ist es möglich, den grobkörnig porphyrischen Biotitgranit  $G_{\pi}$  von den anderen Varietäten sicher zu unterscheiden (s. Tab. 36).

Innerhalb des Kirchberger Granit-Massivs ist also die gleiche Erscheinung des Anwachsens der Indium-Gehalte von älteren zu jüngeren Typen wie innerhalb des Eibenstocker Massivs zu beobachten.

Tab. 36: Indium-Gehalte in den Graniten und Greisen des Kirchberger Massivs

Probe	Gestein	Ort	In-Gehalt in ppm
15	Granit, grobkörnig	Röthenbach	0,037
16	Granit, grobkörnig	Röthenbach	0,030
17	Granit, mittelkörnig	Röthenbach	0,028
18	Granit, feinkörnig	Saupersdorf	0,055
20	Granit, feinkörnig	Saupersdorf	0,065
27	Granit, mittelkörnig	Pechtelsgrün, 100 m Sohle	0,040
21	Granit, mittelkörnig	Pechtelsgrün, 230 m Sohle	0,050
25	Granit, mittelkörnig	Pechtelsgrün, 350 m Sohle	0,050
22	Granit, mittelkörnig	Pechtelsgrün, 350 m Sohle	0,060
24	Granit, mittelkörnig	Pechtelsgrün, 400 m Sohle	0,080
28	Greisen	Pechtelsgrün, 100 m Sohle	0,190
23	„Innengreisen“	Pechtelsgrün, 350 m Sohle	0,280

Besonders interessant ist die Verteilung des Indiums im mittelkörnigen Granit der Wolframitgrube Pechtelsgrün. BAUMANN, DONATH und KRETZSCHMAR (1964) geben folgende Zusammensetzung des Granits an:

- 30 % Quarz
- 35 % Plagioklas
- 25 % Orthoklas
- 7 % Biotit
- 3 % Muskovit

Vor dem Absatz der Wolframiterze ist es von Q-Klüften aus zu einer Vergreisung des Granits und zu einer starken Vergreisung des so genannten Innengranits gekommen.

Die aus verschiedenen Teufen der Grube entnommenen Granitproben zeigen in ihren Indium-Gehalten eine ständige Zunahme von oben nach unten in Richtung auf die Greisenzone des Innengranits.

Innerhalb der Greisen steigen dann die Gehalte sprunghaft an (s. Tab. 36). Nebenbei sei vermerkt, dass ein Aplit (Probe 26) von der 400-m-Sohle den für Apliten relativ hohen Gehalt von 0,047 ppm aufweist, der möglicherweise durch eine gewisse Vergreisung hervorgerufen sein dürfte.

In Hinsicht auf die Angehörigkeit des gesamten Kirchberger Granits zur einen oder anderen Entwicklungsreihe muss die Aussage auf die einzelnen Granit-typen innerhalb des Massivs spezialisiert werden.

Für den mittel- bis grobkörnigen Granit G $\pi$  kann keine eindeutige Festlegung getroffen werden. Formal gehört er auf Grund der FeO/In-Beziehung (FeO-Gehalt: 0,70 Masse-%; Anal. Nr. 17, FRITZSCHE, 1928) zur „normalen“ Entwicklungsreihe der Granite. Die Zuordnung des feinkörnigen Granits G $\phi$  zur Reihe der „anormal“ entwickelten Granite hingegen ist eindeutig; dem niedrigen FeO-Gehalt (von 0,31 Masse-% bzw. 0,24 Masse-%, FRITZSCHE, 1928) steht der relativ hohe In-Gehalt von 0,050 ppm bzw. 0,065 ppm gegenüber. In diesem Zusammenhang dürfte die Feststellung BOLDUANS (1965) von einigem Interesse sein, der Greisenbildungen lediglich in den mittel- bis feinkörnigen aber niemals in der grobkörnigen Abart des Kirchberger Granits beobachtete.

#### 6.9.4 Bergener Massiv

Das Granit-Massiv von Bergen-Lauterbach ist das westlichste Vorkommen von Graniten im Gebiet des Erzgebirges. Auch dieses Areal ist nicht aus einem einheitlichen Granit zusammengesetzt. An der Westgrenze im Bereich der Kartenblätter Treuen-Herlasgrün (PIETZSCH, 1962) tritt grobkörniger, z.T. porphyrischer Granit auf, der sich aus Kalifeldspat, Plagioklas, Quarz, Biotit, Muskovit, Zirkon, Apatit, Magnetit und seltener Pyrit und Turmalin zusammensetzt. Gegenüber dieser Varietät überwiegt eine mittelkörnige.

Tab. 37: Indium-Gehalte in den Graniten des Bergener Massivs

Probe	Gestein	Ort	In-Gehalt in ppm
8	Granit, mittelkörnig	Trieb	0,020
7	Granit, mittelkörnig	Mechelgrün	0,014
9	Granit, feinkörnig	Schreiersgrün	0,042
10	Granit, feinkörnig	Schreiersgrün	0,046

Für diese mittelkörnigen Typen, in denen mitunter porphyrtartige Kalifeldspate bis 2 cm Länge eingesprengt vorliegen, wurden niedrigere Gehalte als für das feinkörnige, glimmerreichere Gestein ermittelt. Diese Tatsache lässt den Schluss zu, dass der Bergener Granit der „normalen“ Entwicklungsreihe zugehört, was auch durch die FeO/In-Beziehung unterstrichen wird. Für den feinkörnigen Granit von Trieb gibt REINISCH (1924) 0,06 Masse-% FeO und für den mittel- bis grobkörnigen Granit von Schreiersgrün (REINISCH, 1915) 0,59 Masse-% an.

#### 6.10 Granite Thüringens

Eines der ausgedehntesten Granitareale im Thüringer Wald ist das von Ruhla und Brotterode.

Auf Grund der ermittelten In-Gehalte in den granitischen Gesteinen dieses Gebietes ergibt sich bei Gegenüberstellung mit den Eisengehalten (die mir neben den Proben freundlicherweise von Herrn Dr. C.D. Werner zur Verfü-

gung gestellt wurden) eine Zugehörigkeit zur „normalen“ Entwicklungsreihe, d.h. mit steigendem Eisengehalt nimmt auch die nachgewiesene Menge Indium zu. Leider stehen zur Auswertung nicht die FeO-Gehalte, sondern nur die Eisen-Gesamtmenge (als Metall) zur Verfügung, dennoch ergibt sich eine funktionale Abhängigkeit (Abb. 11).

Tab. 38: In- und Fe-Gehalte in einigen granitischen Gesteinen des Ruhlaer Massivs

Probe	Gestein	Ort	Fe-Gehalt in Masse-%	In-Gehalt in ppm
WE-65091	Oberer Aplitgranit	Steinbach	0,4	0,005
WE-65096	Unterer Aplitgranit	Steinbach	0,5	0,009
WE-65009	Granit	Katzenstein	1,10	0,010
BI-11	Granit	Katzenstein	n.b.	0,012
WE-66097	Granit	Ruhla	1,45	0,019
WE-62029	Granit	Ruhla	2,5	0,037
WE-65023	Granit	Trusethal	3,0	0,045
WE-65044	Granit	Seimberg	4,6	0,050
WE-62023	Dioritdiatexit	Brotterode	7,5	0,055

Anscheinend gehört auch der Glasbach-Granit (Probe BI-9) aus dem Gebiet des Schwarzbürger Sattels mit 0,034 ppm und der Biotitgranit des Henneberges (Probe 71) mit 0,015 ppm zu dieser Gruppe.

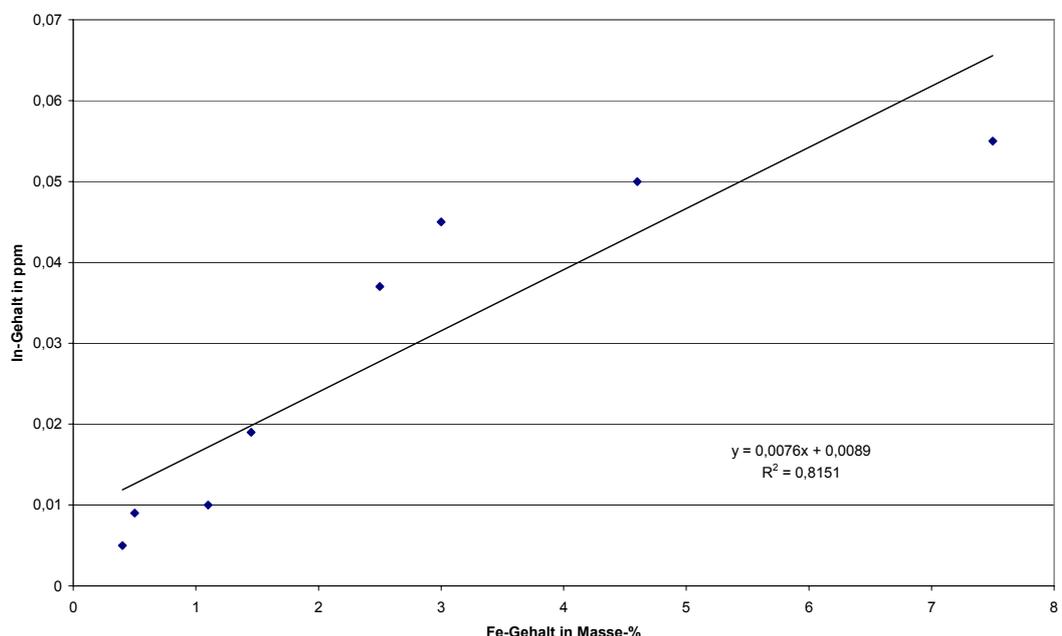


Abb. 11: Beziehung des Indium-Gehaltes zum Fe-Gehalt in den granitischen Gesteinen des Ruhlaer Massivs

Als nicht zu dieser Reihe gehörig muss man den Granit von Sparnberg betrachten. Bereits MOENKE (1959/60) vergleicht dieses Gestein auf Grund der hohen Zinn-Gehalte mit den „Zinngraniten“ des Erzgebirges. Das Element Indium ist in diesem Fall besonders in unmittelbarer Dachnähe (Probe: MEI-1) im feinkörnigen Granit mit 0,110 ppm angereichert; dieser Gehalt ist ebenfalls mit denen der „Zinngranite“ des Erzgebirges vergleichbar. Etwa 15 m im gleichen Bohrprofil tiefer sinkt der Gehalt (Probe: MEI-2) im normalkörnigen Granit auf 0,070 ppm ab. Leider waren keine Analysen zugänglich, dennoch ist eine eindeutige Zuordnung zur Reihe der „anomal“ entwickelten Granite möglich, da MEINEL (1962) das Gestein als aplitgranitischen Tiefenkörper anspricht.

### 6.11 Granite und Granodiorite der Mongolischen Volksrepublik

Für Vergleichszwecke war es von außerordentlichem Interesse, Granite aus dem nichteuropäischen Raum zu untersuchen<sup>2)</sup>.

Das verwendete Material entstammt dem granitischen Komplex von Dsuun Mod, etwa 150 km nordwestlich von Ulan Bator. Nach DÖRNFELD und KRAFT (1964) stehen in diesem Gebiet Aplitgranite, Biotitgranite, porphyrische Granite und Granodiorite an, deren Altersstellung noch nicht geklärt ist. Die hier untersuchten Granite und Granodiorite wurden durch WEBER (1966) einer eingehenden petrotektonischen Bearbeitung unterzogen. Die angegebenen Probennummern und Aufschlussbezeichnungen sind mit denen von WEBER (1966) identisch; dort sind auch die zugehörigen Vollanalysen (Analytiker: POSNER) angegeben.

Tab. 39: In- und FeO-Gehalte in Graniten und Granodioriten der Mongolischen VR

Probe	Aufschluss	Gesteinbezeichnung	FeO-Gehalt in Masse-%	In-Gehalt in ppm
WA-3	W 3/32	Granodiorit 3	2,7	0,080
WA-17	W 24/5	Granit 6	3,2	0,070
WA-1	W 4/4	Granodiorit 3	2,6	0,060
WA-4	W 3/31	Granodiorit 3	2,1	0,055
WA-7	W 2/1	Granit 8	1,3	0,055
WA-5	W 1/5	Granodiorit 3	2,1	0,045
WA-10	W 20/3	Granit 8	1,2	0,040
WA-8	W 5/39	Granit 5	0,9	0,025

Wie Tab. 39 und Abb. 12 zeigen, besteht auch in diesem Gebiet ein funktionaler Zusammenhang zwischen FeO- und In-Gehalten, wie aus dem Gebiet der Lausitz und dem Meißener Massiv für Granodiorite und Granite bekannt ist. Die absoluten In-Gehalte sind ebenfalls mit den Granodioriten der „normalen“ Entwicklungsreihe voll vergleichbar.

<sup>2)</sup> Der Autor dankt dem ZGI, Berlin, und Herrn Dr. Kraft für die Genehmigung zur Untersuchung dieser Proben.

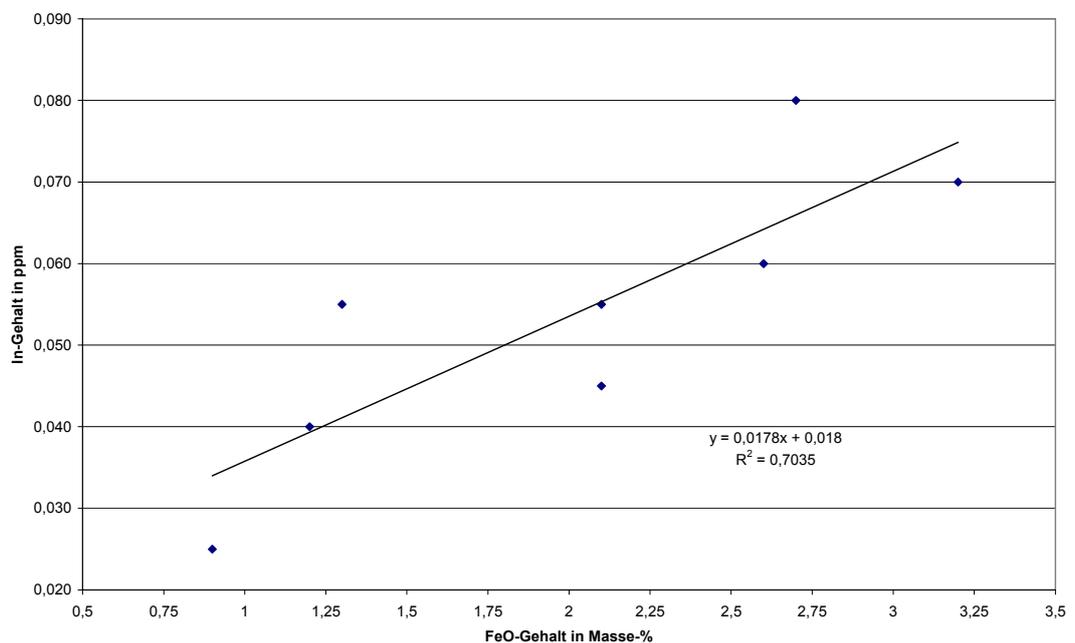


Abb. 12: Beziehung des Indium-Gehaltes zum FeO-Gehalt in Graniten und Granodioriten der Mongolischen Volksrepublik

## 6.12 Gesetzmäßigkeiten der Häufigkeit des Indiums in granitischen Gesteinen

Nach wie vor spielt die Frage nach dem Vorhandensein oder der Nichtexistenz von „Indium-Provinzen“ in der geochemischen Literatur eine bedeutende Rolle. Da bisher keine Gesetzmäßigkeiten für das Auftreten von Indium in Granitoiden erkannt worden war, wurde auf Grund unzulänglicher Analysen jeweils eine positive Antwort gegeben. Aus den vorliegenden Untersuchungen ist zu ersehen, dass für die Häufigkeit des Indiums in granitoiden Gesteinen gesetzmäßige Beziehungen zur Häufigkeit des zweiwertigen Eisens bestehen: Mit steigendem FeO-Gehalt nimmt auch die Menge des Indiums zu (s. Abb. 13). Dieser Tatbestand ist eine unmittelbare Folge der größeren Einbaufähigkeit von Indium in die Gitter mafischer Minerale, insbesondere der Glimmer, in denen etwa 70 % der Indium-Menge eines Gesteins gebunden ist. Granitoide Gesteine, die zu dieser hier als „normal“ bezeichneten Entwicklungsreihe gehören, zeigen dementsprechend in den sauersten (aplitischen) Gliedern die niedrigsten und in den basischeren (granodioritischen) die höchsten Gehalte. Für Aplitite und aplitische Granite ( $\text{SiO}_2 > 73$  Masse-%) errechnet man einen durchschnittlichen Indium-Gehalt von 0,018 ppm, für Granite 0,040 ppm und für Granodiorite 0,070 ppm ( $\text{SiO}_2 < 61$  Masse-%). Für die Granite der „normalen“ Entwicklungsreihe besteht also in Hinsicht auf die Beziehung FeO/In die gleiche Entwicklungstendenz wie für die basischen

Gesteine, besonders aber in Beziehung der Indium-Häufigkeit zum  $\text{SiO}_2$ -Gehalt. Während bei den Graniten der „normalen“ Entwicklungsreihe die höchsten Indium-Gehalte in den basischsten Gliedern zu erwarten sind, treten im Gegensatz dazu hohe Indium-Gehalte in den sauersten Gliedern basischer Gesteine auf. Somit hat das Element Indium eine außerordentliche Bedeutung für die genetische Petrologie. Ein weiterer bemerkenswerter Unterschied liegt darin, dass bei etwa gleichem FeO-Gehalt in einem basischen Gestein niedrigere In-Gehalte, als in einem granitischen Gestein zu erwarten sind. Dieser Sachverhalt bleibt auch bei Beachtung der unterschiedlichen Oxidationsgrade der Gesteine bestehen.

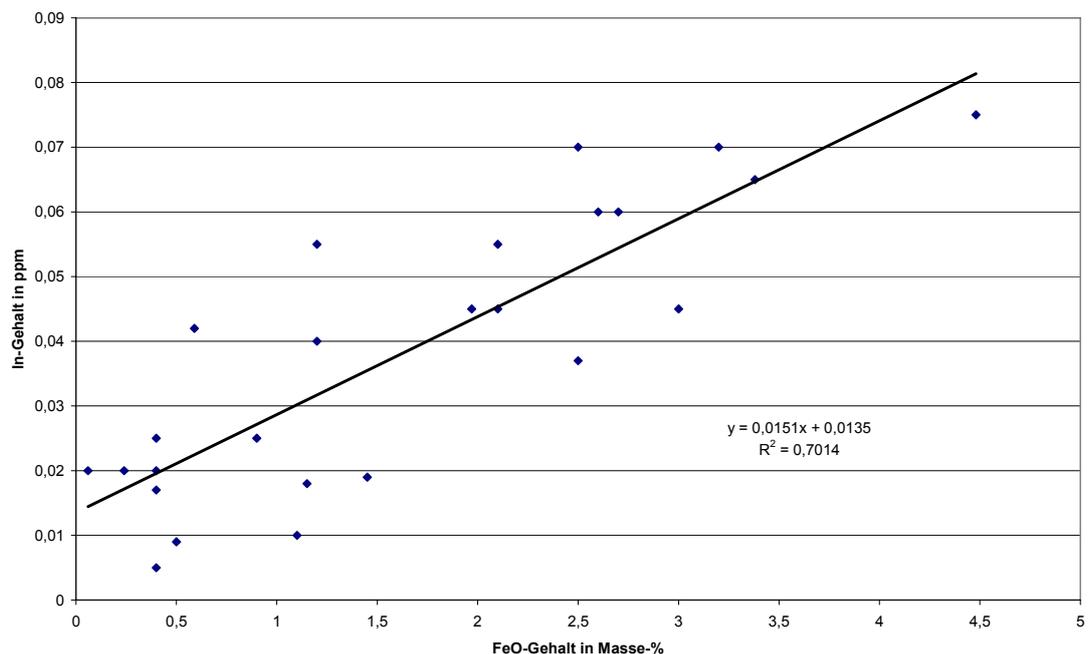


Abb. 13: Beziehung des Indium-Gehaltes zum FeO-Gehalt in granitischen Gesteinen der „normalen“ Entwicklungsreihe

Generell lässt sich für die Quarz- und Granitporphyre des östlichen Erzgebirges die gleiche Zunahme der Indium-Gehalte mit steigendem FeO-Gehalt aufzeigen (Abb. 14), wie es für die Granite der „normalen“ Entwicklungsreihe erkannt wurde.

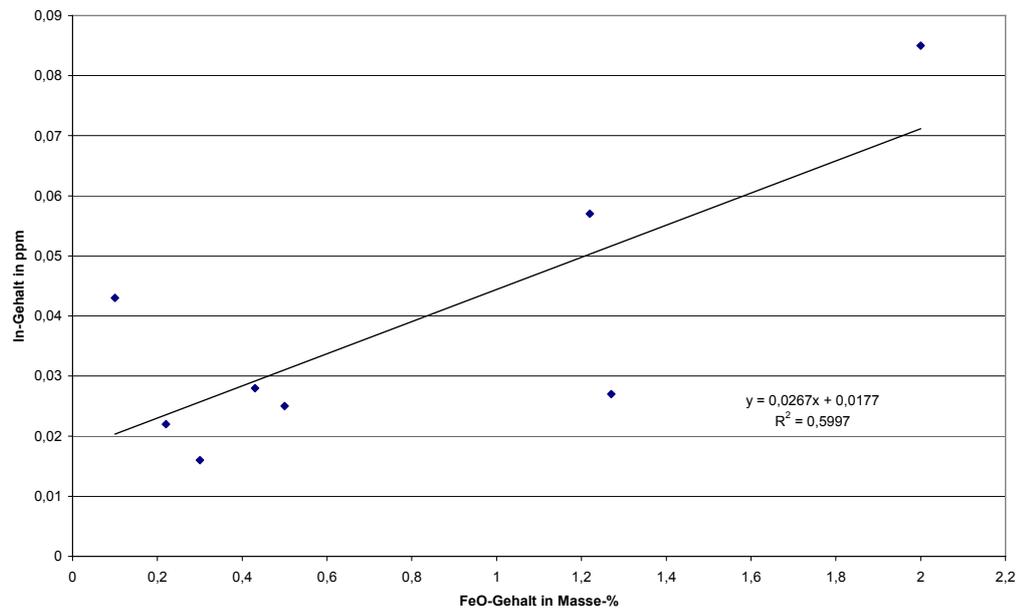


Abb. 14: Beziehung des Indium-Gehaltes zum FeO-Gehalt in den Quarz- und Granitporphyren des Osterzgebirges

Vergleichbar ist auch das Histogramm für die granitoiden Gesteine mit dem der Porphyre (Abb. 15). Der Durchschnittswert von 0,037 ppm für Quarzporphyre ist dem von 0,040 ppm für Granite und der von 0,067 ppm für die Granitporphyre dem von 0,070 ppm für Granodiorite ähnlich.

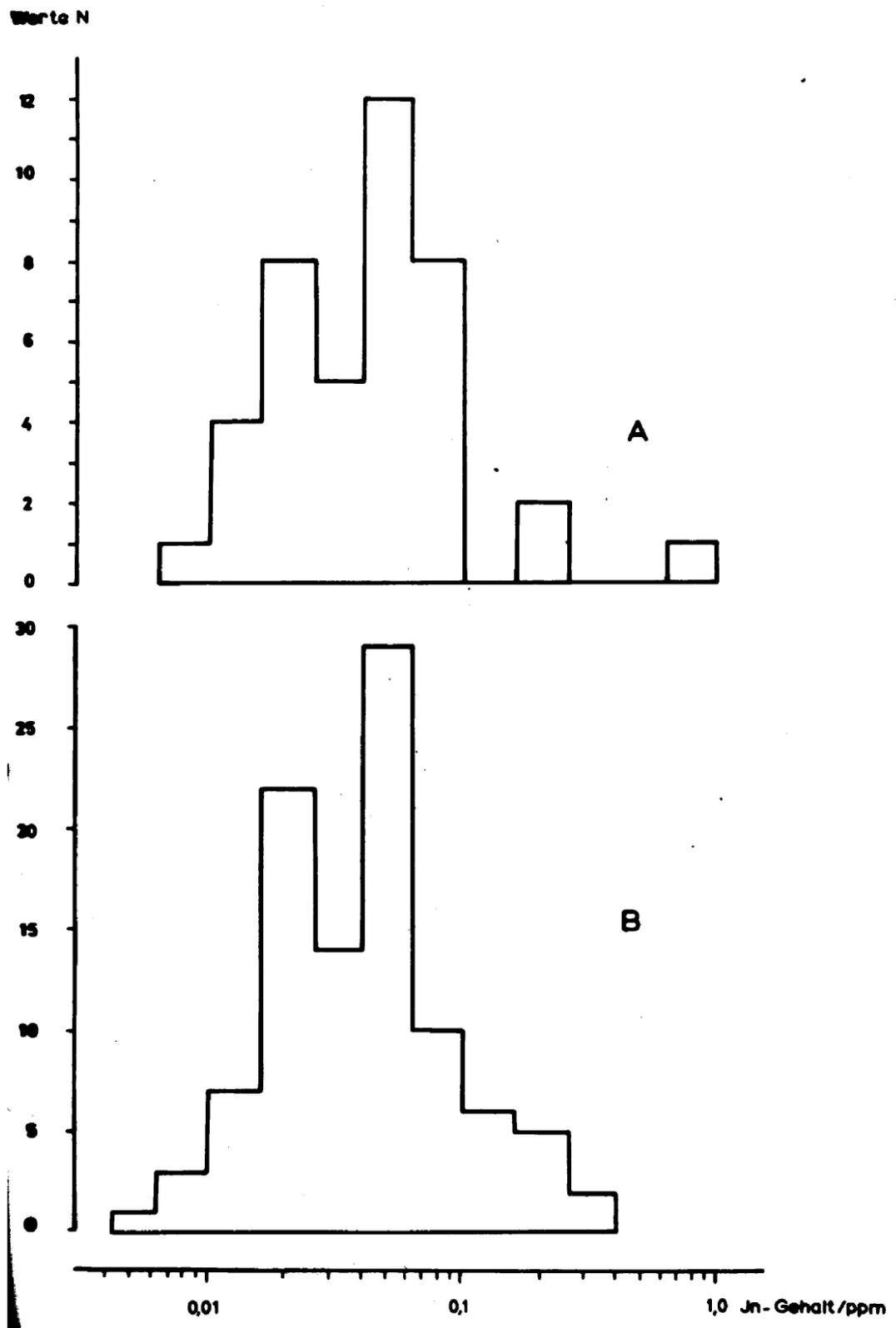


Abb. 15: Häufigkeitsverteilung des Indiums in (A) Porphyren (42 Werte) und (B) Graniten (99 Werte)

Im Bereich des Erzgebirges treten neben den Graniten der „normalen“ Entwicklungsreihe solche einer „anormalen“ Entwicklung auf, zu denen im Wesentlichen die so genannten „Erzgebirgsgranite“ (im Sinne LAUBES, 1876) gehören. Innerhalb dieser Gruppe zeichnen sich diejenigen, die in Verbindung mit Zinnlagerstätten vom Greisentyp stehen, durch besonders hohe Indium-Gehalte zwischen 0,100 und 0,340 ppm aus. Hier ist auch der Granit von Sparnberg in Thüringen zu nennen. Formal könnte man diese Gesteine zu einer Provinz mit erhöhten Indium-Anteilen zusammenfassen, womit allerdings die Ursachen für derartige Verhältnisse verschleiert werden.

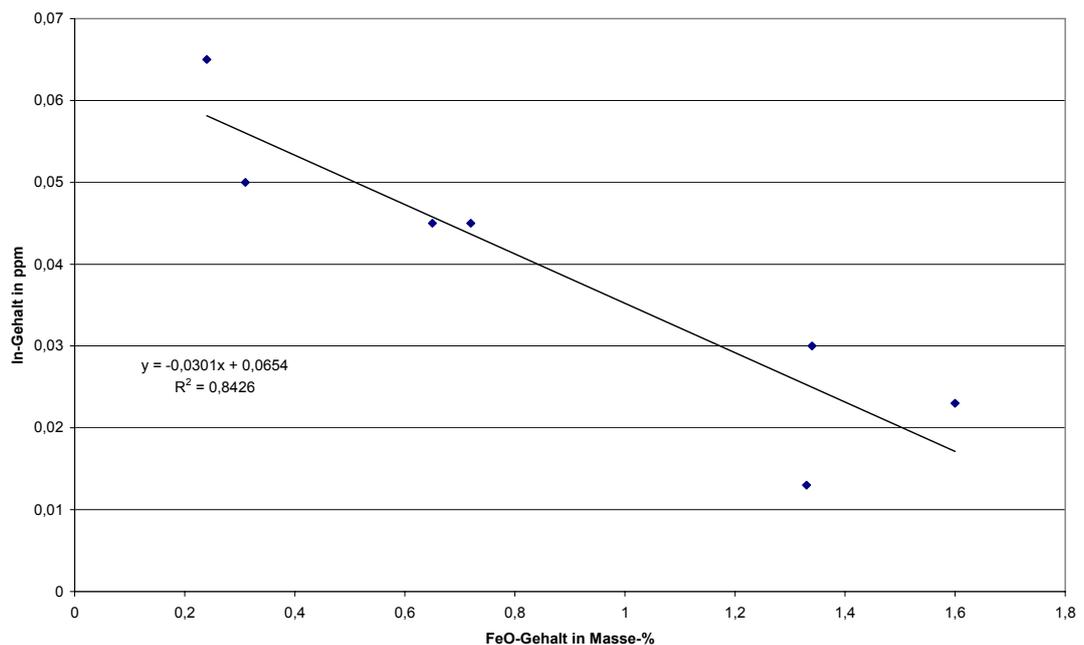


Abb. 16: Beziehung des Indium-Gehaltes zum FeO-Gehalt in den „anomal“ entwickelten Graniten

Innerhalb der in Hinsicht auf das FeO/In-Verhältnis „anomal“ entwickelten Granite nimmt der In-Gehalt mit sinkendem FeO-Gehalt zu, wie aus dem Diagramm Abb. 16 ersichtlich ist. Problematisch bleibt dabei die Stellung solcher Granite, die im Schnittbereich beider Reihen der FeO/In-Beziehungen liegen. In solchen Fällen wurde die Zuordnung zu den „anormalen“ nur dann vorgenommen, wenn sich die Tendenz der Zunahme der In-Gehalte bei abnehmenden FeO-Gehalten innerhalb verschiedener Varietäten eines bestimmten Granitareals (z.B. Schellerhauer Granit) anzeigte.

Tab. 40: Sn- und In-Gehalte in einigen „anomal“ entwickelten Graniten (Sn-Gehalte nach BRÄUER in: RÖSLER und LANGE, 1965)

Granit von	Sn-Gehalt in ppm	In-Gehalt in ppm
Zinnwald	62	0,140
Altenberg	205	0,250
Schellerhau	86	0,045
Geyer	37	0,250
Ehrenfriedersdorf	120	0,140
Auerhammer („normal“)	10	0,019
Eibenstock (Gπ)	27	0,030
Eibenstock (feinkörnig)	45	0,050
Kirchberg	10	0,050
Sparnberg	26	0,070

Für den Fall der „anomal“ entwickelten Granite muss man annehmen, dass die Hauptmenge des Indiums nicht mehr an die Glimmerminerale gebunden ist. So können innerhalb der turmalinführenden Granite bedeutende Indium-Mengen durch den Turmalin (Probe 72, Turmalin aus Eibenstocker Granit: 0,580 ppm) gebunden werden.

Weiterhin ist innerhalb dieser Gruppe die Tendenz des Anstieges der In-Gehalte mit dem Wachsen der  $Al_2O_3$ -Gehalte zu beobachten, eine Tendenz, die für die Granite der „normalen“ Entwicklung nicht vorliegt, aber typisch für das Verhalten des Indiums in Sedimenten ist. Eine Erklärung dieses Sachverhaltes kann man in der erhöhten Einbaufähigkeit des Indiums in das Topasgitter suchen.

Problematisch bleibt auch die Klärung der Ursachen, die zur Anreicherung des Indiums führten. Dieser Vorgang ist nur im Zusammenhang mit der Anreicherung des Zinns in diesen Graniten zu sehen. Während das Verhalten des Indiums in den Graniten der „normalen“ Reihe keine ausgesprochene Parallelität zum Zinn zeigt, steigt in der Reihe der „anomal“ entwickelten Graniten der Indium-Gehalt mit dem Zinn-Gehalt, wie aus Tabelle 40 und graphischer Darstellung Abb. 17 hervorgeht.

Es erübrigt sich, hier auszuführen, dass damit zu anderen Elementen ebenfalls direkte Beziehungen bestehen; als instruktives Beispiel sei Lithium genannt.

Die Anreicherung des Indiums in den „Zinngraniten“ des Erzgebirges ist sicherlich nicht das Ergebnis einer normalen Differentiation granitischer Magmen. Auf Grund bisheriger petrologischer Untersuchungen werden für alle diese Granite postmagmatische Prozesse erörtert, die zu einer enormen Veränderung der Gesteine führten.

In diesem Zusammenhang ist eine Trennung von Eisen und Indium durch Abfuhr des Eisens denkbar. Als weitere Möglichkeit für die Anreicherung des Indiums müssen allerdings auch Verhältnisse betrachtet werden, wie sie sich

für den Fall des Granits der Bohrung Löwenhain 2/64 andeuten (s. Abschnitt 7.6.1).

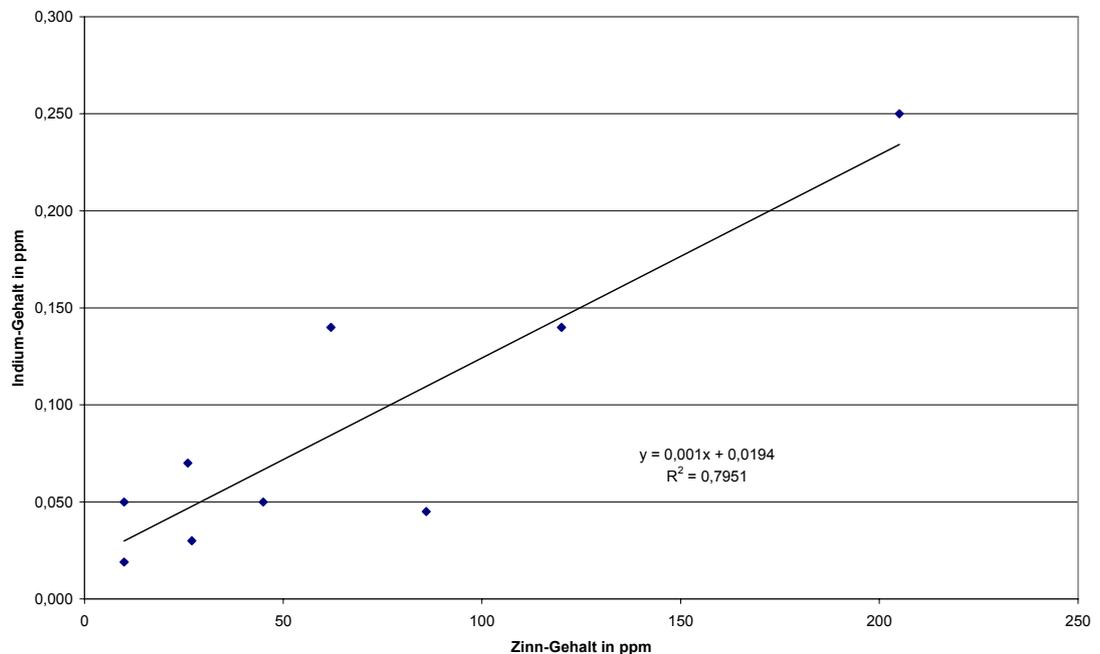


Abb. 17: Beziehung des Indium-Gehaltes zum Zinn-Gehalt in den „anomal“ entwickelten Graniten

Die relativ hohen Indium-Gehalte der „Zinngranite“ stehen in enger Beziehung zu überaus bedeutsamen Anreicherungen in den Gneisengesteinen, die das Ergebnis des Wirkens pegmatitisch-pneumatolytischer Lösungen darstellen (s. Abschnitt 7.6).

## 7. Indium in metamorphen Gesteinen

### 7.1 Bisher Bekanntes über Verteilung und Häufigkeit

Dieser kurze Überblick sei der Besprechung der Indium-Verteilung in den Gneisen, Glimmerschiefern und Phylliten des Erzgebirges vorangestellt, obwohl sich für einige Gesteine keine direkten Vergleichsmöglichkeiten ergeben.

Untersuchungen zu dieser Problematik liegen bis jetzt nur von SHAW (1952) vor, der von 23 analysierten Proben immerhin für 14 Gegaltsangaben mitteilt. IVANOV (1963) hat lediglich einen Granit-Gneis untersucht. Die Ergebnisse seien in der folgenden Tabelle wiederholt.

Tab. 41: In-Gehalte in metamorphen Gesteinen (Literaturdaten)

Gestein	Herkunft	In-Gehalt in ppm	Autor (Jahr)
Granit-Gneis	Jakutien, UdSSR	0,21	IVANOV (1963)
Norit-Gneis	Albany Co. Wyoming	0,16	SHAW (1952)
Diorit-Gneis	Albany Co. Wyoming	0,090	SHAW (1952)
Quarz-Monzonit-Gneis	Albany Co. Wyoming	1,9	SHAW (1952)
Granodiorit-Gneis	Albany Co. Wyoming	0,88	SHAW (1952)
Granat-Gneis	N. Isortog, Grönland	1,8	SHAW (1952)
Granat-Gneis	N. Isortog, Grönland	0,38	SHAW (1952)
Granulit-Gneis	N. Isortog, Grönland	0,070	SHAW (1952)
dunkler Phyllit-Schiefer	Clove Quadr., New York	0,050	SHAW (1952)
granathaltiger Schiefer	Clove Quadr., New York	0,46	SHAW (1952)
Granat-Schiefer	Clove Quadr., New York	0,32	SHAW (1952)
Sillimanit-Schiefer	Clove Quadr., New York	0,15	SHAW (1952)
Sillimanit-Schiefer (helle Schicht)	Clove Quadr., New York	0,065	SHAW (1952)
Biotit-Hornblende-Schiefer	Danbury Quadr., New York	0,090	SHAW (1952)

Während die Gesteine von Wyoming metasomatisch verändert sind, ist für die übrigen bekannt, dass sie aus paragenen Materialien hervorgegangen sind. Die geochemische Auswertung belässt SHAW bei der Feststellung, dass erhöhte Gehalte für granatführende Gesteine typisch sind.

Auf Grund der skizzierten Verhältnisse macht sich also eine eingehende Untersuchung der Indium-Verteilung besonders in Gneisen und Glimmerschiefern notwendig.

## 7.2 Gneise des Erzgebirges

Die Gneise des Erzgebirges sind bereits seit Beginn geologischen Forschens Untersuchungsgegenstand aller bedeutenden sächsischen Geologen gewesen. Einen zusammenfassenden Überblick des Kenntnisstandes gab PIETZSCH (1954), ebenso ist auch der Name SCHEUMANN (1957) eng mit der gesamten Problematik verbunden. Durch neuere Arbeiten haben vor allem SCHMIDT (1958, 1959), SCHÜTZEL, KUTSCHKE und WILDNER (1963), WIEDEMANN (1965) und HOFMANN (1965) zur Aufklärung petrotektonischer und petrogenetischer Fragestellungen beigetragen.

Für die hier vorliegenden Untersuchungen stand u.a. ein Teil der von WIEDEMANN petrologisch und petrochemisch bearbeiteten Proben zur Verfügung, für deren Überlassung ich Herrn Dr. Wiedemann dankbar bin.

### 7.2.1 Orthogneise

Wie WIEDEMANN (1963) darlegt, stellt der Begriff „Rotgneis“ heute ein Problematikum dar. Alle Autoren sind sich jedoch mit SCHEUMANN (1932, 1938) darüber einig, dass diese Gesteine aus einem granitischen Edukt hervorge-

gangen sind. Sicher muss man aber auch außerhalb der „Rotgneis-Gruppe“ mit Orthogesteinen rechnen.

WIEDEMANN (1965) gliedert die Gruppe der Orthogneise in Reliktmagmatit (A), grobe Rotgneise (B), plattige Rotgneise (C), Muskovitplattengneise vermutlich orthogener Herkunft (D), vergneiste Ganggesteine (E) und Orthogesteine selbständiger Stellung (F) und macht als Edukt granodioritische Gesteine wahrscheinlich. Über die charakteristische Verteilung des Indiums in Gesteinen dieser Gruppen gibt die folgende Zusammenstellung Auskunft.

Tab. 42: Indium-Gehalte in Orthogesteinen des Erzgebirges

Probe	Gesteinsbezeichnung	Ort	In-Gehalt in ppm
WI-139-G	Reliktmagmatit (A)	Pockautalhang	0,034
WI-476-G	Grober Rotgneis (B)	Deutschneudorf	0,065
S-3	Muskovitgneis (B)	Metzdorf	0,075
S-18	Muskovitgneis (B)	Hetzdorf	0,085
S-22	plattige Rotgneis (C)	Zöblitz	0,075
WI-359-G	Muskovitplattengneis (D)	Lippersdorf	0,050
S-16	Aplitgneis E	Brand-Erbisdorf	0,030
S-15	Muskovitgneis (F)	Ehrenfriedersdorf	0,037
S-20	Muskovitgneis (mgn)	Leubsdorf	0,042

Die hier für jeweils eine Probe der unterschiedlichen Typen angegebenen Werte können natürlich nicht für den Gesamtbereich einer Gruppe repräsentativ sein. Vergleicht man aber mit Ergebnissen, die an unveränderten Graniten gewonnen wurden, so kann man die Variation der Indium-Gehalte durchaus auf prädeformative Differentiationen zurückführen, wie es WIEDEMANN (1965) für die Änderungen innerhalb des Modalbestandes und der K/Na-Verhältnisse postulierte. In diesem Zusammenhang ist der niedrige Wert von 0,030 ppm für den Aplitgneis der Grube Himmelsfürst bei Freiberg von einigem Interesse, da dieser für Aplitite charakteristisch ist. Eine Rückführung der relativ breiten Varianz allein auf Differentiationsvorgänge ist allerdings auch nicht statthaft, wie das die relativ hohen Gehalte im Gneis von Metzdorf (Probe S-3) und im Gneis von Hetzdorf (Probe S-18) andeuten. Wie WIEDEMANN feststellen konnte, ist besonders der Gneis von Metzdorf durch starke Fremdgesteinskontaminationen charakterisiert. Solche hybriden Erscheinungen haben offensichtlich bei der Genese der Orthogneise im Erzgebirge eine hervorragende Rolle gespielt und sind auch für die geochemische Interpretation der Indium-Verteilung in granitischen Gesteinen von außerordentlicher Wichtigkeit.

Die Streuung der Werte in Orthogneisen und auch der Mittelwert von 0,056 ppm lassen eine Unterscheidung von Ortho- und Paragneisen auf Grund der Indium-Gehalte nicht zu.

## 7.2.2 Paragneise

### 7.2.2.1 Paragneise des Gneiskerns

Zu den Paragneisen des Gneiskerns sind die Gesteine der Annaberger und Marienberger Kuppel sowie der Obere Freiburger Gneis zu stellen. Von allen Autoren wird die uniforme Zusammensetzung dieser Typen betont. Auf Grund von Gefügemerkmalen gliedert WIEDEMANN in reliktsche Paragneise (G), Paragneise mit untypischem Gefüge (H) und Para-Plagioklasblasten-Gneise (I). So wie durch bisherige Untersuchungen des Stoffbestandes die Gleichförmigkeit dieses Materials betont wird, so zeigt auch die Verteilung des Indiums in den verschiedenen Gliedern dieser Gruppe bemerkenswerte Konstanz.

Tab. 43: Indium-Gehalte in Paragneisen des Gneiskerns

Probe	Gesteinsbezeichnung	Ort	In-Gehalt in ppm
WI-562-G	Zweiglimmergneis (H)	Krummhennersdorf	0,038
WI-532-G	Granatführender Muskovit-Biotit-Plagioklas-Gneis (H)	Langenauer Höhe	0,032
WI-471-G	Chloritführender Zweiglimmer-Plagioklas-Gneis (Hh)	Grünstädtel	0,032
WI-132-G	Granatführender Muskovit-Biotit-Plagioklasblasten-Gneis (I)	Cunnersdorf	0,050
WI-223-G	Plagioklasblasten-Gneis (Marienberger Gneis) (I)	Gehringwalde	0,044
ADA-Ma-3	Marienberger Gneis (I)	Warmbad	0,035
ADA-Ma-3	Marienberger Gneis (I)	Warmbad	0,045
WI-552-G	Brander Gneis	Krönert-Mühle	0,044

Vergleichsweise sei hier noch der In-Gehalt von 0,050 ppm für den Gneis von Borgone bei Torino (Probe S-48) genannt.

### 7.2.2.2 Chorismatische Gneise

Zur Gruppe der Chorismite sind im Sinne WIEDEMANNs die Flammen- und Bändergneise zusammenzufassen, die sowohl im Gneiskern als auch in der „Glimmerfels“-Gruppe auftreten. Der Begriff soll nur Gefügemerkmale aber keine genetischen Beziehungen zum Ausdruck bringen. Während die Flammengneise (N) im Sinne SCHEUMANNs (1957) und SCHMIDTs (1959) als „metatektische Graugneise“ zu betrachten sind, treten auch Migmatite (P) auf. Bändergneise (O), die vorwiegend in der „Glimmerfelsgruppe“ auftreten, werden allerdings von WIEDEMANN als wechselgelagerte Metasedimente betrachtet. Spurenelementuntersuchungen an solchen stark heterogen zusammengesetzten Gesteinen sind recht problematisch. Die ermittelten Indium-Gehalte seien hier nur der Vollständigkeit halber in der folgenden Tabelle angegeben, um zu zeigen, dass diese Werte nicht wesentlich von denen für die bisher beschriebenen Ortho- und Paragneise abweichen.

Tab. 44: Indium in Flammen- und Bändergneisen

Probe	Gesteinsbezeichnung	Ort	In-Gehalt in ppm
S-5	mittel- bis feinkörniger Zweiglimmergneis	Görbersdorf	0,065
WI-397-G	Zweiglimmer-Plagioklas-Gneis mit cm-langen flasrigen Metatekten (N)	Pobershau	0,095
WI-358-G	granatführender Zweiglimmer-Plagioklas-Gneis (gebändert) (P)	Voigtsdorf	0,048
WI-250-G	kleinkörniger, kleinschuppiger glimmerreicher Granat-Biotit-Muskovit-Plagioklas-Gneis (O)	Mildenaue	0,050

### 7.2.3 Gneise unsicherer Genese

Zur Gruppe der Gneise unsicherer Genese stellt WIEDEMANN den Freiburger Zentralgneis (Q), den Brander Gneis (R) und die Gneise vom Typ Lauenstein / Fürstenwalde und Mulda (S). Eine besondere Schlüsselposition in der Diskussion um die Genese dieser Gesteine und, wie noch gezeigt wird, auch in Hinsicht auf die Indium-Verteilung nimmt dabei der Freiburger Zentralgneis ein. Aus diesem Grund macht es sich notwendig, auf Lagerungsverhältnisse dieser Gesteine und genetische Vorstellungen, wie sie in jüngerer Zeit geäußert wurden, etwas näher einzugehen.

Seit jeher werden die Freiburger Gneise zur Gruppe der Graugneise gestellt. Diese wird seit der geologischen Kartierung durch CREDNER (s. PIETZSCH, 1962) in den Unteren (Kern- oder Zentralgneis) und den Oberen Freiburger Gneis gegliedert, wobei letztere mit den Gneisen der Annaberger und Marienberger Kuppel identifiziert wird. Die Gneise der Unteren Freiburger Stufe wurden bereits durch MÜLLER (s. BAUMANN, 1958) in den Freiburger Normalgneis, den Brander Gneis, den Himmelsfürster Gneis und in den Wegefarther Gneis gegliedert, die kontinuierliche Übergänge ineinander zeigen.

Auf diese Gliederung greifen sowohl WIEDEMANN (1965) als auch SCHÜTZEL, KUTSCHKE und WILDNER (1963) zurück. Die letzteren Autoren konnten auf Grund zirkonstatistischer Untersuchungen die Identität des Freiburger Hüllgneises und der Marienberger und Annaberger Graugneise feststellen. Diese Tatsache kommt auch in den Indium-Gehalten dieser Gesteine, wie bereits in Tab. 43 gezeigt wurde, zum Ausdruck. Weiter stellen diese Autoren auch einen wesentlichen Unterschied zu den Unteren Graugneisen fest. Diese Änderung wird ebenfalls sehr deutlich durch die Indium-Gehalte im Freiburger Zentralgneis manifestiert, wie die folgenden Werte zeigen.

Tab. 45: Indium-Gehalte in Proben des Freiburger Zentralgneises

Probe	Ort	In-Gehalt in ppm
WI-479	Loßnitz	0,100
WI-547	nördl. Beihilfeschacht	0,110
S-1	Loßnitz	0,110
ADA-F2/8	Halsbrücke	0,110

Gegenüber den Gesteinen der Oberen Graugneis-Gruppe stellt man also im Freiburger Zentralgneis einen zwei- bis dreimal höheren Indium-Gehalt fest. Besonders bemerkenswert ist auch die vollkommen homogene Verteilung im Zentralgneis, was sich in Übereinstimmung mit petrographischen Beobachtungen und einem Teil der petrogenetischen Vorstellungen befindet.

Da sich hier offensichtlich ein Merkmal zur Unterscheidung der Gneise andeutet, war es von einigem Interesse, problematische Gneise der unteren Freiburger Stufe zu untersuchen. So haben z.B. KOSSMAT und PIETZSCH (1930) auf der geologischen Übersichtskarte von Sachsen den Wegfarther Gneis in die Oberen Gneise eingegliedert. SCHÜTZEL u.a. (1963) möchten überdies hinaus auch den Himmelsfürster Gneis ausgegliedert wissen und zu den Oberen Gneisen stellen. WIEDEMANN (1965) verwendet für die gesamte äußere Zone des Freiburger Kerngneises die Bezeichnung „Brander Gneis“, wobei er den Himmelsfürster Gneis als lokale Ausbildung einbezieht. Tatsächlich spricht der Indium-Gehalt im Brander Gneis (Probe WI-552-G) von 0,044 ppm dafür, auch dieses Gestein mit den Gneisen der oberen Stufe zu vergleichen. In einem gewissen Widerspruch dazu steht aber der hohe Indium-Gehalt von 0,160 ppm im Granatglimmerschiefer der Grube Himmelsfürst. Gleichzeitig wird hier aber auch deutlich, dass die Verteilung des Indiums in der Randzone des Zentralgneises sehr heterogen ist, was sich wiederum in Übereinstimmung mit petrologischen Untersuchungen befindet. Der zur Diskussion stehende Granatglimmerschiefer wurde von GOTTE (1956) im Bereich der Grube Himmelsfürst eingehender untersucht und als ehemaliges Sediment gedeutet. Diese Glimmerschieferfalte steht im engen Zusammenhang mit dem Wegfarther Gneis und, worauf GLOESZ (1925) bereits aufmerksam machte, auch mit der Glimmerschieferzone am NW-Außenrand der Freiburger Kuppel. Wie noch gezeigt werden wird, sind wesentliche Glieder dieser Glimmerschieferzone durch außerordentlich hohe Indium-Gehalte charakterisiert.

Der Vollständigkeit halber sei hier noch der Indium-Gehalt für die in unbedeutenden Mengen als Einlagerung auftretenden Hornblendegneise (Probe S-19) mit 0,100 ppm erwähnt. Dieser Wert zeigt gewisse Übereinstimmung mit denen für Amphibolite des Erzgebirges und steht somit nicht im Widerspruch zu den genetischen Vorstellungen PIETZSCHs (1962).

Weiterhin werden die Granitgneise vom Typ Mulda (Probe S-10) zu den Gneisen unsicherer Genese gestellt. Auf Grund des Indium-Gehaltes von 0,100 ppm wird er zumindest mit dem Freiburger Zentralgneis vergleichbar, wenn nicht sogar identisch. Der Granitgneis vom Typ Lauenstein/Fürstenwalde wird zurzeit ebenfalls in die Gruppe der Gneise unsicherer Genese gestellt. Auf Grund von Umrechnungen aus dem Indium-Gehalt der Biotite gelangt man interessanterweise zu dem vergleichbaren Gehalt von 0,100 ppm für das Gestein (s. Abschnitt 7.6.1). Diese Übereinstimmung veranlasst zu der Vermutung, dass die drei genannten Gneistypen gleichen genetischen Ursprungs sind.

Die Feststellung, den Granit-Gneis von Mulda mit dem Zentralgneis von Freiberg zu vergleichen, wurde ebenfalls von HOFMANN (1965) auf Grund petrotektonischer Untersuchungen getroffen. Durch diese Arbeit wird die Vorstellung eines weitspannigen Kuppelbaues im Graugneiskomplex von Freiberg revidiert und durch den Nachweis eines komplizierten Faltenbaues ersetzt, der eine strukturelle Gliederung in die Antiklinale von Freiberg, die Faltenzone von Brand-Weißenborn und die Antiklinale von Mulda zulässt.

### 7.3 Gesteine der Glimmerschiefer und Phyllithülle des Erzgebirges

Das Gebiet des erzgebirgischen Gneiskerns wird von einer Serie weniger metamorph beanspruchter Gesteine, den glimmerschiefern und Phylliten, umgeben, wobei auf die Gneise die Zone der Glimmerschiefer folgt, die nach außen allmählich in eine breite Phyllithülle übergeht.

Die eminente Bedeutung dieser paragenen Serie verschiedenartigster Gesteine für die gesamte geologische und lagerstättenkundliche Forschung im Erzgebirge ist erst in den letzten Jahren erkannt worden. Petrographische Untersuchungen sind nur von KALKOWKY (1876) und GLOESZ (1925) und in letzter Zeit von WIEDEMANN (1964) bekannt, petrotektonische Untersuchungen wurden von WASTERACK (1958) durchgeführt. Eingehende geologische Bearbeitung erfuhr dieses Gebiet erst im Rahmen der Neukartierung besonders durch LORENZ und HOTH (1964), denen eine lithostratigraphische Gliederung des kristallinen Vorsilurs in der Fichtelgebirgisch-erzgebirgischen Antiklinalzone gelang. Auf der Grundlage dieser Arbeit konnten u.a. völlig neuartige Gesichtspunkte für die weitere Suche nach Skarnerz-lagerstätten im Erzgebirge geltend gemacht werden (s. LORENZ und HOTH, 1966). Des Weiteren sei darauf hingewiesen, dass innerhalb dieser Serien eine ganze Reihe von konkordant eingeschalteten Kieslagerstätten (s. GRIESSMANN, 1963) vorkommen.

Weit größere Bedeutung besitzen allerdings die Zinnvererzungen im Raum Geyer-Ehrenfriedersdorf. Nicht unerwähnt können die Vererzungen des so genannten „Felsithorizontes“ von Halsbrücke (BAUMANN und WEINHOLD, 1963a, 1963b) und die in diesem Zusammenhang durchgeführten geochemischen Arbeiten (OSSENKOPF, 1964; KASPER, 1965; ADAM, 1967) bleiben.

So wie die Interpretation der Verteilung anderer Elemente auf Schwierigkeiten trifft, so ergeben sich auch für das Auftreten von Indium eine Reihe von Besonderheiten. In der Tabelle 46 seien die ermittelten Indium-Gehalte wiedergegeben, wobei der jeweilige lithostratigraphische Horizont im Sinne von LORENZ und HOTH vermerkt wird.

Der Phyllit von Flöha (Probe S-27) mit 0,100 ppm gehört als jüngstes Glied in die pelitisch-psammitische Fazies, die als Äquivalent der Frauenbach- und Phycoden-Serie angesehen wird. Die Tellerhäuser Schichten werden von LORENZ und HOTH etwa mit dem Niveau der Frauenbach-Serie Thüringens parallelisiert. Die nächst älteren Breitenbrunner Schichten gehören bereits

zur Joachimsthaler Serie. In der älteren Keilberg-Serie folgen von oben nach unten die Keilberg-, Obermittweidaer und Raschauer Schichten, unter denen die Preßnitz Serie lagert.

Tab. 46: Indium-Gehalte in Gesteinen der Glimmerschieferzone

Probe	Gesteinsbezeichnung	lithostratigraphischer Horizont	In-Gehalt in ppm
ADA-W1/1	Graphitphylit	Tellerhäuser Schichten	0,060
ADA-W1/8	Quarzit	Tellerhäuser Schichten	0,030
ADA-W1/13	Muskovitglimmerschiefer	Tellerhäuser Schichten	0,050
ADA-W1/15	Chloritschiefer	Breitenbrunner Schichten	0,050
ADA-G1/2	Glimmerschiefer	Breitenbrunner Schichten	0,90
S-13	Gneisglimmerschiefer	Breitenbrunner Schichten	1,24
S-25	Glimmerschiefer	Keilberg Schichten (?)	0,090
WI-439-G	Glimmerschiefer	Keilberg Schichten (?)	0,060
S-28	Glimmerschiefer	Keilberg Schichten (?)	0,050
ADA-Om10	Gneis	Obermittweidaer Schichten	0,046
ADA-S1/3	Plagioklas-Chloritfels	Raschauer Schichten	0,28
ADA-P2/11	Glimmerschiefer	Raschauer Schichten	0,50
S-26	Glimmerschiefer	Raschauer Schichten	0,30
ADA-S1/24	Glimmerschiefer	Preßnitzer Serie	0,046
ADA-Pr 1	Graphitglimmerschiefer	Preßnitzer Serie	0,720
ADA-Pr 3	Zweiglimmergneis	Preßnitzer Serie	0,037
ADA-Pr 11	Gneis	Preßnitzer Serie	0,057

Untersucht man die Indium-Verteilung in Gliedern dieser Horizonte, so kann man zunächst zwei Gruppen feststellen: Die Gehalte in den Gesteinen der Tellerhäuser Schichten und in Gliedern, die eventuell zu den Keilberg Schichten gehören, sind als normal anzusehen. Im Gegensatz dazu treten in den Breitenbrunner und in den Raschauer Schichten im Graphitglimmerschiefer der Preßnitzer Serie Gehalte auf, die für Indium außerordentlich hoch sind und einer besonderen Erklärung bedürfen.

In diesem Zusammenhang war es von Interesse, auch die Gesteine des so genannten „Felsithorizontes“ von Halsbrücke zu untersuchen. BAUMANN und WEINHOLD (1963b) verglichen diese Zone bereits mit dem „Schwarzen Gebirge“ von Bräunsdorf und machten so auf einen Zusammenhang mit der Glimmerschieferzone aufmerksam. LORENZ und HOTH (1964) halten es für wahrscheinlich, „daß der sogenannte „Felsithorizont“ mindestens teilweise in die Joachimsthaler Serie gehört“. Das heißt aber, es müssten u.a. Äquivalente der Breitenbrunner Schichten möglicherweise in anderer Faziesausbildung zu finden sein, die sich durch hohe Indium-Gehalte auszeichnen.

Den „Rahmen“ der „Felsitzone“ bilden nach Angaben von BAUMANN und WEINHOLD (1963a) der Zweiglimmergneis (gnk), für den ein Indium-Gehalt von 0,055 ppm (Probe ADA-F1/23) bestimmt wurde. Namengebend für die gesamte Zone ist der so genannte Porphyroid, der mit 0,230 ppm (Probe ADA-F1/21) bereits einen stark erhöhten Gehalt aufweist. Der Schwarzschiefer dieses Gebietes, der teils alaunschieferartig, teils hornsteinartig auftritt, ist Hauptträger der Vererzung. Für eine erzfreie Probe dieses Gesteins (Probe ADA-F1/2) wurden 1,25 ppm bestimmt. Zusätzlich wurde für einen mit diesen

Gesteinen im Zusammenhang stehenden Quarzit (Probe ADA-F1/20) 0,075 ppm ermittelt.

Wenngleich bestimmte Spurenelementgehalte für stratigraphische Horizontierungen nicht immer tauglich sind, so ist doch die Übereinstimmung des Indium-Gehaltes im Schwarzschiefer des Felsithorizontes mit den Glimmerschiefern der Breitenbrunner Schichten bemerkenswert. Es muss aber auch darauf hingewiesen werden, dass ein Zusammenhang mit dem Graphitglimmerschiefer der Preßnitzer Serie nicht ausgeschlossen werden kann, zumal ADAM (1967) die Gesteine des Felsithorizontes mit denen der Preßnitzer Serie parallelisiert.

Die geochemische Erklärung dieser abnormen Indium-Verteilung in einigen Gliedern der Glimmerschiefergruppe des Erzgebirges unterliegt mannigfaltigen Schwierigkeiten.

So kann man im Gebiet der Schwarzenberger Kuppel mit einer Zufuhr des Indiums aus dem nahen Eibenstocker Granit rechnen. Dieser Vorgang dürfte dann eng mit dem Einfluss solcher pegmatitisch-pneumatolytischer bzw. hydrothermalen Lösungen im Zusammenhang stehen, die u.a. eine Anreicherung von Bor, Wolfram und besonders von Zinn in den Skarnen im Sinne von HÖSEL und PFEIFFER (1965) verursachten. Für Skarne ist diese Erklärung noch plausibel, da diese Gesteine als „Spurenfänger“ auftreten können; für Glimmerschiefer ist diese Eigenschaft zumindest noch nicht bekannt. Außerdem wäre unerklärlich, warum der Glimmerschiefer (Probe ADA-S1/24) der Preßnitzer Serie in diesem Gebiet „normale“ Gehalte aufweist. Des Weiteren müsste man dann eine generelle Anreicherung des Indiums im Bereich von Granitkontakten bzw. insbesondere in den Kontaktgesteinen des Eibenstocker Granits annehmen. Aber auch dieser Vorstellung stehen einige Schwierigkeiten im Wege, die in einem gesonderten Abschnitt behandelt werden sollen.

Für die erhöhten Indium-Gehalte der Breitenbrunner Schichten im Raum Geyer-Ehrenfriedersdorf könnte man die in diesem Gebiet aufgedrungenen „jungen Zinngranite“ verantwortlich machen, zumal ein gleichsinniges Verhalten von Zinn und Indium nachgewiesen werden kann. Ähnlich hohe Indium-Gehalte wurden nur in einigen typischen Greisen aufgefunden, während die untersuchten Glimmerschiefer keine Anzeichen einer Vergreisung zeigten. Unerklärlich bleibt auch die Frage, warum dem Muskovitgneis vom Krebsberg bei Ehrenfriedersdorf, der normale Gehalt (0,037 ppm) aufweist, kein Indium zugeführt wurde. Weiter ist in diesem Zusammenhang auf die Problematik der Deutung einer „Indium-Anomalie“ im Bereich der Löwenhainer Greisenzone hingewiesen (Abschnitt 7.6.1).

Schließlich kann man auch mit einer Zufuhr des Indiums aus hydrothermalen Lösungen im Bereich des Felsithorizontes von Halsbrücke rechnen, wobei der Schwarzschiefer als „Spurenfänger“ aufgetreten ist. Sollte dieser Fall vorliegen, so bleibt die Frage offen, warum der Porphyroid zwar einen erhöhten

Indium-Gehalt aufweist und der Zweiglimmergneis (gnk) aus unmittelbarer Nähe nicht?

Auf Grund der dargestellten Verhältnisse und der mangelnden Zahl an Analysen kann z.Z. nicht sicher entschieden werden, ob Indium – ungeachtet der Herkunft – in den genannten Fällen einer späteren Zufuhr zuzuschreiben ist oder ob – wie Verfasser annimmt – eine primäre Verteilung vorliegt. Da die Beantwortung dieser Frage für die gesamte Lagerstättenprognose im Erzgebirge von größter Bedeutung ist, sollte auf der Basis weiterer geochemischer Untersuchungen mittels anderer Elemente (besonders Zinn) systematisch nach Entscheidungskriterien gesucht werden.

Anfänge hierzu liegen in der Arbeit ADAM (1967) vor. Für eine Reihe von Elementen, besonders für Zinn, konnte der Nachweis geführt werden, dass sie in einigen Schichtkomplexen auch dort angereichert sind, wo eine spätere Zufuhr auf Grund regionaler Verhältnisse ausgeschlossen ist.

Die Konsequenzen, die sich aus der hier gegebenen Darstellung für das Problem der „Indium-Provinzen“ ergeben, sollen im Abschnitt 10 behandelt werden.

#### 7.4 Granulite und Gneise des sächsischen Granulitgebirges

Auf Grund stofflicher und tektonischer Unterschiede gliedert BEHR (1961) das sächsische Granulitgebirge in folgende drei Stockwerke:

1. den granulitischen Kern,
2. den inneren Schiefermantel, der eine 2 km mächtige konzentrische Hülle um den Kern bildet und ebenfalls in drei Zonen untergliedert wird:
  - a): Zone der Cordierit-Sillimanit-Granatgneise als lappenartige Einfaltung der Schiefermantelunterfläche in den Granulitkörper,
  - b): Zone der Gneis-Glimmerschiefer unmittelbar über dem Granulit,
  - c): Zone der Staurolith-Granat-Chloritoidglimmerschiefer,
3. den äußeren Schiefermantel mit einer inneren Zone von Phylliten und phyllitischen Tonschiefern, über die schwach metamorphes Altpaläozoikum folgt.

Diese stofflich substantielle Dreigliederung hat ihre Wurzeln in den Arbeiten der kartierenden Geologen vor der Jahrhundertwende vor allem bei CREDNER, DATHE und LEHMANN (s. PIETZSCH, 1962) und nicht zuletzt in den umfangreichen Arbeiten SCHUMANNs (1954, 1955, 1960, 1961a, 1961b) zu suchen. Wie aus der Tabelle 47 hervorgeht, können diese stofflichen Unterschiede auch an Hand der Indium-Verteilung aufgezeigt werden.

Tab. 47: Indium-Gehalte in Gesteinen des Granulitischen Kerns und des inneren Schiefermantels des sächsischen Granulitgebirges

Probe	Gesteinsbezeichnung	Fundort	In-Gehalt in ppm
S-7	Sillimanit-Granulit	Waldheim	0,018
S-9	Biotit-Granulit	Penig	0,029
S-39	Granulit (Weißstein)	Röhrsdorf	0,023
S-40	Cordierit-Gneis	Markersdorf	0,130
S-44	Cordierit-Gneis	Lunzenau	0,150
S-42	Gneis	Sachsenburg	0,100

Während sich die Granulite der Kernregion durch niedrige Gehalte auszeichnen, ist vor allem in den Cordierit-Gneisen der Hülle ein wesentlicher Anstieg zu verzeichnen. Die niedrigen In-Gehalte in den Granuliten sind verständlich, wenn man bedenkt, dass die Hauptmenge gewöhnlich an Mafite gebunden ist. Ungeachtet der genetischen Stellung vergleicht SCHEUMANN (1961b) diese Gesteine auf Grund ihrer petrochemischen Zusammensetzung mit Granodiorit-Granit-Aplitgraniten. Tatsächlich kann man auch die In-Gehalte mit denen der Aplitite vergleichen, obwohl damit keine genetische Aussage getroffen sein soll; denn auch der Vergleich mit einer Reihe von Quarziten und tonigen Sedimenten ist ebenfalls möglich, was den Vorstellungen SCHEUMANNs (1961b) nahe kommt, der als Ausgangsgesteine der Granulite synklinale tonige Tiefensedimente annimmt.

Von weit größerem Interesse scheinen aber die erhöhten Gehalte in den Cordierit-Gneisen zu sein. Diese Gneise wurden lange Zeit als beweisend für eine Kontaktmetamorphose durch den Granulit (BERGT, 1924) angesehen (Granulit als Magmatit betrachtet). Auf Grund der bereits zitierten neueren Arbeiten kann diese Auffassung nicht mehr aufrechterhalten werden. Als Ausgangsmaterial nehmen SCHEUMANN und HUCKENHOLZ (1961) „quarzitische Grauwackenlagen, Quarzgeröllkomponenten und den schichtigen Wechsel von glimmerreichen und glimmerarmen, grobkörnigeren und feinkörnigeren Lagen“ an. Diese geschieferten Paragesteine der Hülle des Granulits wurden später anatektisch beansprucht. Mit diesem Vorgang ist auf Grund der Vorstellungen von SCHEUMANN und HUCKENHOLZ ebenfalls die anatektische Bildung der Lagergranite (s. Abschnitt 6.5) verbunden. Wenn dieser Fall vorliegt, so kann man also eine Zufuhr des Indiums aus den Lagergraniten in die Cordierit-Gneise ausschließen und muss eine primäre Verteilung zugrunde legen. Auf diese Weise werden die In-Gehalte in den Cordierit-Gneisen der Hülle des sächsischen Granulitgebirges mit dem Gehalt von 0,100 ppm im Gneis des Frankenberg-Hainischer Zwischengebirges (Probe S-42) und auch mit denen der weiter entfernten Phyllite der Erzgebirgischen Mulde (Probe S-27: 0,100 ppm) vergleichbar. Mit eben diesem Problem befasste sich auch LORENZ und HOTH (1964), die auf Grund der zurzeit noch unzureichenden lithologischen Kenntnis dieses Komplexes der Glimmerschieferhülle des Granulitgebirges von einer „verlässlichen Verknüpfung mit der erzgebirgischen Folge“ absehen. Sie bemerken jedoch: „Mehrere Anzeichen sprechen dafür, dass hier Äquivalente des Bunten Komplexes und des Metagrauwacken-Komplexes vorliegen“. Hier würden also petrologi-

sche und weitere geochemische Untersuchungen in Zusammenarbeit mit kartierenden Geologen zu einer schnelleren Klärung des Problems beitragen können.

## 7.5 Verteilung des Indiums in den Glimmern der Gneise und Glimmerschiefer

Zur Untersuchung der Verteilung des Indiums in den Glimmern der Gneise standen eine Reihe von Biotit- und Muskovitfraktionen aus der Arbeit von WIEDEMANN zur Verfügung, deren Ergebnisse in Tab. 48: gegeben seien. (Die von WIEDEMANN angegebenen Modalbestände in Vol.-% wurden auf Gew.-% umgerechnet). Daraus geht hervor, dass nahezu 90 % der gesamten Indium-Menge der Gneise ungeachtet ihrer genetischen Stellung in die Glimmer eingebaut wird. Beträchtliche Unterschiede machen sich aber in der Verteilung zwischen Biotit und Muskovit bemerkbar. Ist überwiegend Biotit an der Gesteinszusammensetzung beteiligt, so werden 60 – 70 % des Indiums in die Biotite eingebaut. Nimmt hingegen der Muskovitanteil zu, so verteilt sich das Indium etwa zur Hälfte auf Muskovit und Biotit (Probe WI-476). Ist Muskovit alleiniger Glimmervorteiler im Gestein, so gehen in diesen 90 % des gesamten Indiums ein (Probe WI-250).

Eine Unterscheidung von Ortho- und Paragneisen auf der Grundlage von Indium-Bestimmungen in Biotiten bzw. Muskoviten ist nicht möglich.

Tab. 48: Indium-Verteilung in Glimmern aus Gneisen des Erzgebirges

Probe	Gesteins-Bezeichnung	Gestein In-Gehalt in ppm	Biotit			Muskovit			Glimmer (ges.)		
			Gehalt in Gew.- %	In- Gehalt in ppm	In- Anteil in %	Gehalt in Gew.- %	In- Gehalt in ppm	In- Anteil in %	Gehalt in Gew.- %	In- Gehalt in ppm	In- An- teil in %
WI-547	unterer Freiberger Gneis	0,110	20,8	0,32	60	1,0	n.b.	n.b.			
WI-479	unterer Freiberger Gneis	0,100	20,3	0,35	70	2,0	0,200	4			
WI-552	Brander Gneis	0,045	18,0	0,16	70	2,5	n.b.	n.b.			
WI-139	Orthogneis	0,034	15,0	0,16	70	8,2	n.b.	n.b.			
WI-476	Orthogneis	0,065	10,3	0,28	40	11,0	0,310	50			
WI-359	Orthogneis	0,050	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	25	0,180	90
WI-132	Paragneis	0,050	15,0	0,07	22	3,0	< 0,010	< 1			
WI-471	Paragneis	0,032	13,3	0,13	50	13,0	n.b.	n.b.			
WI-250	Paragneis	0,050	n.b.	n.b.	n.b.	25,0	0,180	90			
WI-439	Paraglim- merschiefer	0,060	3,0	n.b.	n.b.	37,2	0,110	66			

## 7.6 Das Verhalten des Indiums im Dachbereich von „Zinngraniten“

### 7.6.1 Die Verteilung des Indiums in Biotiten aus Gesteinen der Bohrung Löwenhain 2/64 und Hegelshöhe 1/64

Allgemein ist in den Zinngraniten des Erzgebirges eine Erhöhung der Indium-Gehalte feststellbar. Das Wissen um diese Tatsache macht eine weitere Untersuchung des Verhaltens von Indium bei der Gneisenbildung im Dachbereich der Granite notwendig. Neben der Bestimmung des Indiums in den verschiedenen Greisentypen bot sich in diesem Zusammenhang das Material der Bohrungen Löwenhain 2/64 und Hegelshöhe 1/64 des VEB Geologische Erkundung Süd, Freiberg an. Beide Bohrungen trafen den Granit in Teufen von 549,8 m bzw. 589,5 m an. Während im Fall der Bohrung Löwenhain 2/64 Graugneise als Nebengestein auftreten, die mit denen der unteren Stufe des Freiburger Gneises vergleichbar sind, bildet im Fall der Bohrung Hegelshöhe 1/64 Granit- bzw. Quarzporphyr das Nebengestein. Über die Verteilung der Spurenelemente Sn, W, Mo, Bi, Pb und Zn in Gesteins- und Trümerproben und in Biotitfraktionen sind wir eingehend durch die Arbeit QUEISSER (1965) unterrichtet. Für die vorliegenden Untersuchungen wurden 33 Biotitkonzentrate aus Gesteinen der Bohrung Löwenhain 2/64 und 25 Biotitkonzentrate aus Gesteinen der Bohrung Hegelshöhe 1/64 einschließlich je einer Granitprobe auf ihren Indium-Gehalt analysiert (s. Probenverzeichnis) und die Ergebnisse graphisch dargestellt.

Wie aus den Abbildungen 18 und 19 hervorgeht, liegen zwei prinzipiell unterschiedliche Formen der Verteilung des Indiums vor. In Biotiten aus dem Granitporphyr der Bohrung Hegelshöhe 1/64 schwanken die Gehalte innerhalb einer Zehnerpotenz zwischen 0,130 bis 1,0 ppm um einen Mittelwert von 0,415 ppm. Eine Abhängigkeit der Gehalte von der Teufe bzw. Entfernung vom Granit ist nicht feststellbar. Der Indiumgehalt im Granit (Probe 109) mit 0,023 ppm ist ausgesprochen niedrig. Ganz im Gegensatz dazu steht die Verteilung in den Glimmern der Gneise aus der Bohrung Löwenhain 2/64, wo die Gehalte im Bereich von zwei Zehnerpotenzen zwischen 0,020 und 1,50 ppm um einen Mittelwert von 0,248 ppm schwanken und deutliche Abhängigkeit von der Teufe zeigen. Der Granit (Probe 110) repräsentiert mit 0,120 ppm einen für Granit beträchtlich hohen Indium-Gehalt. Im Bereich von 549 m bis 390 m Teufe kann man im Dach des Granites eine „negative Anomalie“ mit niedrigen Gehalten und im oberen Teil des Profils eine „positive“ Anomalie mit hohen Indium-Gehalten in den Biotiten der Gneise beobachten (Abb. 18). Ähnliche Feststellungen trifft QUEISSER besonders für die Elemente Sn, W, Mo und Bi. Im Falle des Lithiums ist die spurenelementarme Zone nur geringmächtig ausgebildet und für die Elemente Pb und Zn kaum nachweisbar. Typisch für das Profil der Bohrung Löwenhain 2/64 ist die geringe Schwankungsbreite der meisten Elemente und die geringeren Gehalte im Granit. Es zeigen sich also gewisse Parallelen anderer Elemente (besonders Sn, W und Bi) zum Verhalten des Indiums in beiden Profilen. Problematisch ist allerdings die Erklärung der genannten Verhältnisse.

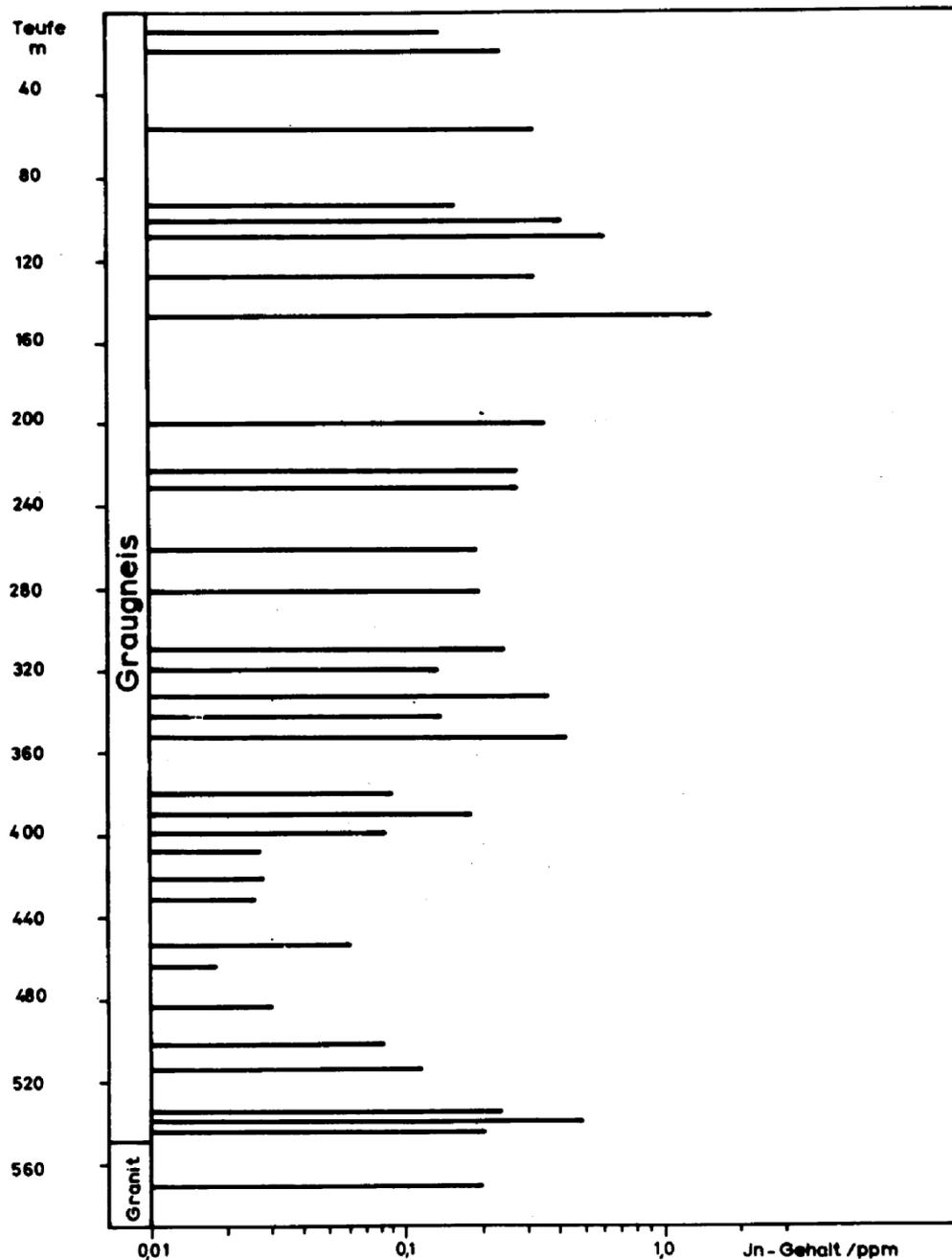


Abb. 18: Verteilung des Indiums in Biotiten des Dachbereichs des „Zinngranits“ von Löwenhain (Bohrung Löwenhain 2/64)

Im Fall der Indium-Verteilung im Profil Löwenhain 2/64 gilt es drei vollkommen unterschiedliche Gesichtspunkte zu berücksichtigen:

1. Zufuhr des Indiums aus dem Granit in das Dach und Bildung einer primären Dispersionsaureole („positive Anomalie“)
2. Umverteilung des Indiums innerhalb der Dachgesteine unter Kontakteinfluss des Granites ohne Zu- oder Abfuhr,

3. Abfuhr des Indiums aus dem unmittelbaren Dachbereich in den Granit hinein, Bildung einer „negativen Anomalie“.

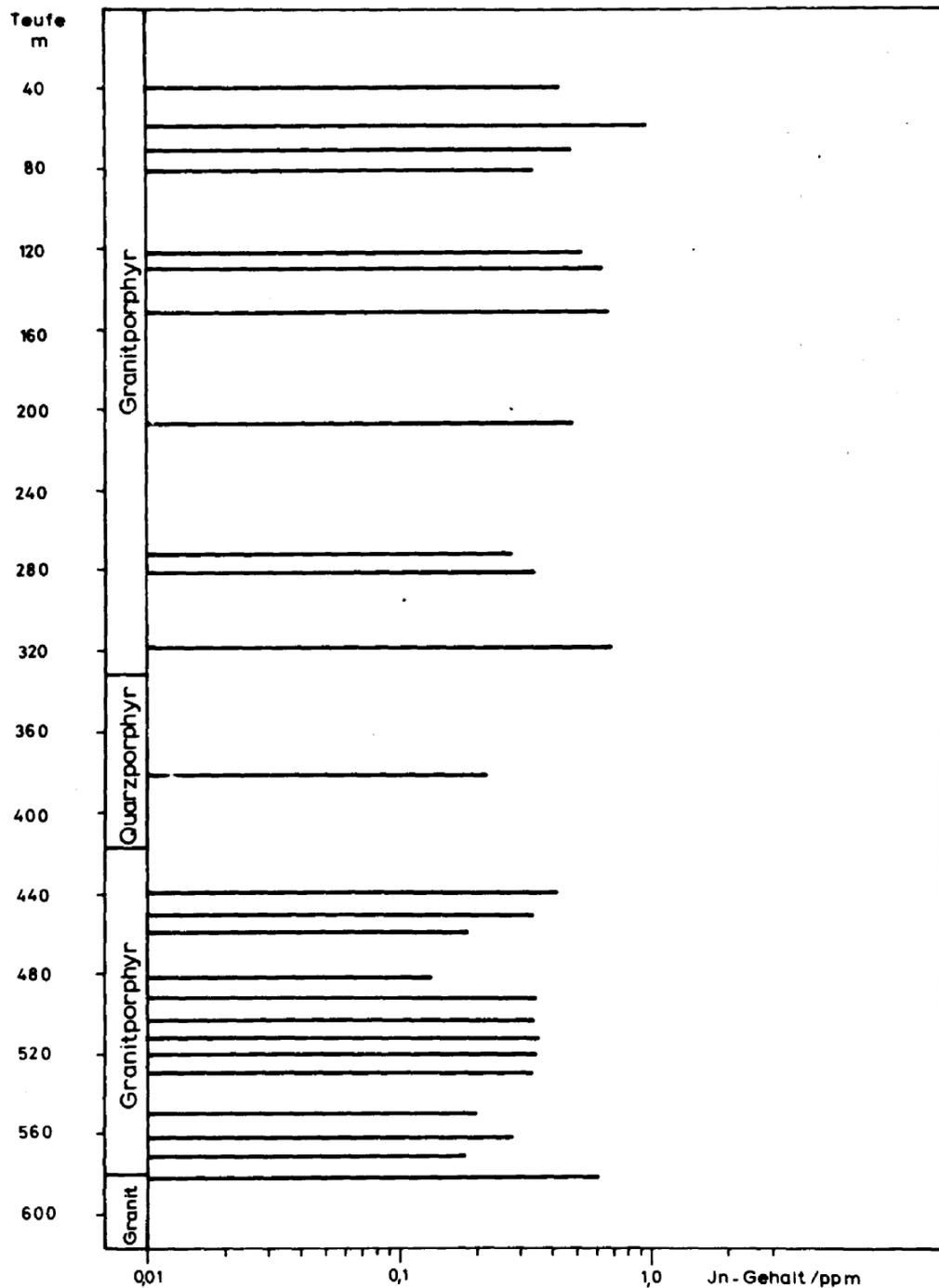


Abb. 19: Verteilung des Indiums in Biotiten im Dachbereich des Zinngranits der Hegelshöhe (Bohrung Hegelshöhe 1/64)

Für die Beurteilung primärer Dispersionsaureolen ist die Kenntnis „lokaler Clarkes“ von größter Bedeutung, da im Bereich eines Dispersionshofes die Elementgehalte ein Vielfaches des „geochemischen Untergrundes“ betragen. Für das Graugneisgebiet um Lauenstein-Fürstenwalde kommt auf Grund petrologischer Ähnlichkeiten am ehesten der Freiburger Zentralgneis (PIETZSCH, 1962) als Bezugsniveau in Frage. Vergleicht man die In-Gehalte in den Biotiten des Freiburger Kerngneises (WI-547-B: 0,320 ppm; WO-479-B: 0,350 ppm) mit denen der Biotite der Bohrung Löwenhain, so kann man für den Bereich der „positiven Anomalie“ zwischen der Teufe von 20,0 m bis 362,7 m erstaunlicherweise eine vollkommene Übereinstimmung mit dem durchschnittswert von 0,350 ppm für die 18 Biotitproben aus dieser Region feststellen. Nimmt man ferner auf Grund schon genannter Ergebnisse an, dass etwa 60 % der gesamten Indium-Menge dieses Gesteins an die Biotite gebunden ist, so errechnet man für diese Zone einen Indium-Gehalt von 0,100 ppm bei einer Durchschnittsmenge von 16,5 Vol.-% Biotit (s. QUEISSER, 1965), was ebenfalls gute Übereinstimmung mit dem unteren Freiburger Gneis ergibt (s. Abschnitt 7.2.3).

Auf diese Weise kommt man zu dem Schluss, dass die bisher als „positive Anomalie“ bezeichnete gar keine ist, sondern in Hinsicht auf das Element Indium vollkommen normalen Verhältnissen entspricht. So wie diese Tatsache gegen eine eventuelle Neuverteilung des Indiums unter Kontakteinfluss des Granites spricht, so wird diese Vorstellung auch nicht durch die gleichförmige Verteilung in den Biotiten des Granitporphyrs der Hegelshöhe unterstützt. In diesem Fall gewinnt nun die „negative Anomalie“ Bedeutung. In diesem Bereich von 390,0 m bis 545,0 m errechnet man für die 12 Biotitproben einen Durchschnittsgehalt von 0,084 ppm und für das Gestein dieser Zone einen In-Gehalt von 0,023 ppm, wenn man eine Biotitmenge von 17,0 Vol.-% (s. QUEISSER, 1965) und 60 % eingebautes Indium zugrunde legt. Somit erscheint die „negative Anomalie“ als eine echte Anomalie, die das Ergebnis einer „Auslaugung“ sein dürfte. Das abgeführte Indium scheint man nur im darunter liegenden Granit suchen zu können.

Die gesamte Verteilung des Indiums im Profil der Bohrung Hegelshöhe 1/64 entspricht hingegen „normalen“ Verhältnissen. Legt man eine durchschnittliche Biotitmenge von 8,9 Vol.-% im Granitporphyr zugrunde (s. QUEISSER) und nimmt an, dass 60 % des gesamten Indiums im Biotit konzentriert sind, so kann man für das Gestein einen durchschnittlichen Gehalt von 0,070 ppm errechnen, was sich in guter Übereinstimmung mit den Werten für den Tepplitzer Quarzporphyr und die Granitporphyre befindet. Man muss also konstatieren, dass im Fall des Profils der Bohrung Hegelshöhe 1/64 eine vollkommen normale Verteilung des Indiums vorliegt, eine „negative Anomalie“ fehlt, und dass der Indium-Gehalt des Granites relativ niedrig ist.

Die dargelegten Erörterungen geben eine lückenlose Erklärung der Indium-Verteilung in den beiden untersuchten Profilen. Problematisch bleibt aber eine hinreichende Klärung der Prozesse, die im Falle der Bohrung Löwenhain 2/64 eine „Auslaugung“ verursachten und im Fall der Bohrung Hegelshöhe 1/64 nicht. Möglicherweise spielt die Art des Nebengesteins, die Art der vom

Granit abgespalteten Lösungen und die absolute Höhe des Indium-Gehaltes im Nebengestein eine nicht unwesentliche Rolle. In diesem Zusammenhang werden sich weitere Untersuchungen an anderen Fällen und mit Hilfe mehrerer anderer Elemente notwendig machen. Gewisse Schwierigkeiten bringt auch die Festlegung eines „regionalen Clarkes“ als Bezugsniveau mit sich. Hier wird man weitere Kriterien sammeln müssen, die einen Vergleich der Gneise der unteren Freiburger Stufe mit denen vom Typ Lauenstein-Fürstenwalde erlauben.

## 7.6.2 Das Verhalten des Indiums bei der Greisenbildung

Das Verhalten des Indiums bei der Greisenbildung ist bis jetzt noch nicht untersucht worden. Lediglich IVANOV (1963) bemerkt, dass erhöhte Indium-Gehalte in einigen Graniten Jakutiens möglicherweise mit deren Neigung zur Greisenbildung im Zusammenhang stehen.

Wie aus Tab. 49 hervorgeht, sind die Gehalte entsprechend der verschiedenen Greisentypen sehr heterogen verteilt.

Tab. 49: Indium-Gehalte in Greisengesteinen erzgebirgischer Zinnlagerstätten

Probe	Gesteinsbezeichnung	Fundort	In-Gehalt in ppm
214	Quarz-Greisen	Zinnwald	0,048
P-28	Topas-Glimmer-Greisen	Altenberg	0,155
23	Glimmer-Greisen (Innengreisen)	Pechtelsgrün	0,280
28	Glimmer-Greisen	Pechtelsgrün	0,190
217	Glimmer-Greisen	Zinnwald	0,400
215	Glimmer-Greisen	Ehrenfriedersdorf	2,0
216	Glimmer-Topas-Greisen	Sadisdorf	7,0

Zur Klärung dieses Sachverhaltes macht es sich erforderlich, auf einige Untersuchungsergebnisse von BEUS (1960) einzugehen, der in den Greisenlagerstätten eine horizontale und vertikale Zonalität erkannt hat, der folgendes Schema zugrunde liegt:

1. Granit
2. Zone der Verdrängung von Komponenten mit der Vorherrschaft einer Stoffabfuhr
  - 2.1. Zone der unvollständigen Auslaugung
    - 2.1.1. vergreiseter Granit bzw. Hüllgestein
  - 2.2. Zone der vollständigen Auslaugung
    - 2.2.1. Quarz-Greisen
3. Zone der Verdrängung mit Vorherrschaft von Stoffablagerungen
  - 3.1. Topas (Quarz-Topas)-Greisen
  - 3.2. Glimmer-Greisen
4. Zone der Ablagerung des Gangquarzes

Für den Fall des Indiums kann daraus abgeleitet werden, dass es im Stadium der Hochtemperaturlausung abgeführt wird (niedriger Gehalt im Quarz-Greisen). Die Lösungen, die diesen Vorgang induzieren, sind nach BEUS

durch stärkere Azidität charakterisiert. In einer späteren Phase nimmt der pH-Wert auf Grund von Wechselwirkungen mit noch unverändertem Nebengestein in höheren Bereichen wieder zu; es kommt zur Ausfällung des Aluminiums, was durch die Bildung von Topas-Greisen angezeigt wird. Bereits in diesem Stadium kommt es zu einer nicht unwesentlichen Anreicherung, die aber durch die Einbaufähigkeit des Indiums in das Topasgitter gewissen Grenzen unterworfen ist, wie aus den folgenden Topasanalysen hervorgeht:

Tab. 50: In-Gehalte im Topas

Probe	Mineralbezeichnung	Fundort	In-Gehalt in ppm
122	Pyknit	Zinnwald	0,32
190	Pyknit	Altenberg	0,26
202	Topas	Schneckenstein	0,27

Erst in der letzten Phase wird das Indium in den Glimmer-Greisen fixiert und erheblich angereichert. In diesem Zusammenhang sei die Entdeckung von gediegenem Indium durch ZALASCHKOV und IVANOV im Jahre 1963 erwähnt (s. IVANOV, 1964), die dieses Mineral in greisenisierten und albitisierten Graniten des östlichen Transbaikaliens in Assoziation mit gediegenem Blei fanden. Es soll im Prozess der „Albitisierung indiumhaltiger Biotite des Granits“ entstanden sein. Offensichtlich handelt es sich hier um die Phase der Spätalbitisierung, die auf die Phase der Topasierung und Verglimmerung folgt, in der zunächst die enorme Anreicherung des Indiums hauptsächlich in den Glimmern stattfand.

## 7.7 Indium in den Kontaktgesteinen des Bergener und Eibenstocker Granites

Im Bereich der Granitäreale des westlichen Erzgebirges sind sowohl um den Bergener als auch um den Kirchberger und Eibenstocker Granit mächtige Kontaktzonen bekannt. Die metamorphosierte Sedimente gehören der pelitisch-psammitischen Fazies der Frauenbach- und Phycoden-Serie (im Sinne von LORENZ und HOTH, 1964), also dem älteren Ordovizium, an. Innerhalb der Kontakthöfe kann man nach PIETZSCH (1962) von außen nach innen auf den Granit zu drei ineinander übergehende Zonen der Metamorphose erkennen:

1. Fleck-, Knoten- und Fruchtschiefer mit untergeordneter oder wenig veränderter Schiefermasse,
2. glimmerreiche Fruchtschiefer,
3. dickbankiger oder massiger Glimmerfels mit wechselndem Gehalt an Cordierit und Andalusit (Chlorit-Andalusit-Glimmerfels).

In der Umgebung des Bergener Granits nimmt der Grad der Kontaktmetamorphose vom Theumaer über den Tirpersdorfer Fruchtschiefer zu den Cordierit-Andalusit-Hornfelsen zu; die Indium-Verteilung bleibt bei einer bemerkenswerten Konstanz, wie aus Tabelle 51 hervorgeht:

Tab. 51: Indium in den Kontaktgesteinen des Bergener Granits

Probe	Gesteinsbezeichnung	Ort	In-Gehalt in ppm
S-36	Fruchtschiefer	Theuma	0,065
S-33	Fruchtschiefer	Tirpersdorf	0,050
S-34	Andalusit-Cordierit-Glimmerfels	Von der Hohen Reuth	0,065
S-38	Cordierit-Andalusit-Hornfels	Streuberg	0,070

Sehr ähnliche Verhältnisse finden sich auch im Kontaktbereich des Eibenstocker Granits, was den statischen Charakter der Kontaktmetamorphose auch im Hinblick auf Indium vollkommener widerspiegelt (Tab. 52).

Tab. 52: Indium in den Kontaktgesteinen des eibenstocker Granits

Probe	Gesteinsbezeichnung	Ort	In-Gehalt in ppm
S-32	Fruchtschiefer	Gesellschafter Zug bei Schneeberg	0,085
S-24	Fruchtschiefer	Bockauer Tunnel bei Eibenstock	0,065
S-37	Augithornblende-Schiefer	Schießhaus b. Schneeberg	0,065
S-12	Andalusitglimmerfels	Johanngeorgenstadt	0,022

Was die absolute Höhe der Gehalte betrifft, so sind diese durchaus für Tonschiefer und Schiefertone charakteristisch.

## 8. Indium in Sedimenten

### 8.1 Bisher Bekanntes über Verteilung und Häufigkeit

Über das Verhalten des Indiums im exogenen Bereich sind erst seit SHAW (1952) einige wenige Aussagen möglich geworden, wenngleich einige Zweifel an der Qualität der von SHAW angewandten Analysenmethode ebenso besteht wie für alle vor dem Jahr 1952 angegebenen. Zuverlässige Zahlen wurden erst in jüngster Zeit von IVANOV und CHOLODOV (1966) mitgeteilt.

SHAW geht bei der Diskussion davon aus, dass alle Sedimente ihren Ursprung in Eruptivgesteinen haben. Aus diesem Grund wird man in Residuen immer relativ geringe oder mit Eruptivgesteinen vergleichbare Indium-Gehalte finden. Der Prozess der Verwitterung ist im Wesentlichen in Verbindung mit dem Wasser zu sehen, so dass die Löslichkeit des Indiums im Wasser bzw. sein kolloidaler Transport die größte Rolle spielen dürfte. Auf Grund der Redox-Potentiale muss man für das Indium annehmen, dass es in der dreiwertigen Form vorliegt. Die Stellung des Indiums im Perioden-System lässt eine Hydrolyse und Ausfällung des  $\text{In}(\text{OH})_3$  in schwach saurer, neutra-

ler und schwach basischer Lösung erwarten (s. BOKIJ und CHODAŠEVA, 1959; GROMOV, 1948); insofern besteht Parallelität zum Eisen und Aluminium. Bereits durch Untersuchungen SHAWs wird die Annahme GOLDSCHMIDTs (1937a, 1937b) widerlegt, dass Indium in marinen Phosphaten anreichert und dass das Indium in sedimentären Gesteinen dem Magnesium und Eisen folgt.

IVANOV und CHOLODOV (1966) schließen bei ihren Betrachtungen einige „schlechte“ Analysen an Mangenerzen und Phosphoriten aus und stellen fest, dass Indium hauptsächlich an sandig-tonige und tonige Sedimente gebunden ist. Die Form des Auftretens von Indium in den tonigen Sedimenten konnten beide Autoren nicht aufklären, sie bezweifeln einen Einbau in das Gitter der Alumosilikate. Der Vorgang der Anreicherung wird allerdings auf die leichte Hydrolysierbarkeit des Indiums zurückgeführt. Zusammenfassend wird eine „launenhafte“ Verteilung des Indiums innerhalb der Sedimente konstatiert, verbunden mit dem Hinweis auf die Existenz möglicher „Indium-Provinzen“ und eine mögliche Neuverteilung im Bereich von Lagerstätten. Erhöhte Gehalte in einigen sedimentären Eisenerzen sehen IVANOV und CHOLODOV als Beweis der Hypothese GOLDSCHMIDTs (1937b) über geochemische Ähnlichkeit von Indium und Eisen im Prozess der Sedimentation und Hypergenese an.

Tab. 53: Indium-Gehalte (in ppm) der Sedimente (Literaturdaten)

Material, Ort	In-Gehalt in ppm	Quelle
<b>I. Eisenerze</b>		
Laterit, Madeira	0,058	SHAW (1952)
Hydrogoethit, Ural	<0,01	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
Krustig braunes Eisenerz, Ural	0,10	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
Oolithisches Bohnenerz, Ural	0,10	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
Konglomeratisches Bohnenerz, Ural	0,31	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
Oolithisch-toniges Erz, Ural	<0,01	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
sideritisches Erz, Ural	0,011	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
sideritisches Erz, Ural	0,01	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
sideritisches Erz, Ural	0,36	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
sideritisches Erz, Ural	0,033	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
Siderit, Sachalin	0,033	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
Siderit, Rumänien	0,33	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
Sideritkonkretion, Rumänien	0,016	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
Eisenmangankonkretion, Stiller Ozean	0,80	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
<b>II. Mangenerze</b>		
Mangenerz	10	BOROVİK u.a. (1940)
Pyrolusit-Erz, Čiatura	0,16	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
Pyrolusit-Pulpa, Čiatura	<0,01	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
Pyrolusit-Erz, Kara-Tan, Fergana	<0,01	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
Pyrolusit-Erz, Nikopol	0,033	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
Pyrolusit-Erz mit Rodochrosit, Nikopol	1,1	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
Pyrolusit-Manganit-Erz, Nikopol	0,017	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
Pyrolusit-Erz, Korea	<0,01	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
Pyrolusit-Erz, Ural	0,033	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
Braunit-Psilomelan-Erz, Ural	0,05	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
Mangankarbonat-Erz, Nikopol	0,06	IVANOV u. CHOLODOV (1966)

Material, Ort	In-Gehalt in ppm	Quelle
Manganitkonkretion, Nikopol	0,06	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
Psilomelan, Ural	<0,01	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
Hausmanit-Erz, Korea	0,06	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
Pyrolusitkonkretion, Stiller Ozean	1,0	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
<b>III. Bauxit</b>		
Bauxit	0 - 10	BOROVIK u.a. (1940)
Bauxit, Tennessee, USA	0,17	SHAW (1952)
Bauxit, Kasachstan	0,029	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
Bauxit, Murmansker Lgst., Enisej-Geb.	0,039	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
<b>IV. Phosphorite</b>		
Phosphorit mit karbon. Zement, Kasachstan	0,036	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
knolliger Phosphorit, RSFSR	0,033	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
knolliger Phosphorit, RSFSR	0,048	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
Phosphatkonkretion, Ukraine	0,050	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
Phosphatmuscheln, Irkutsk, Sib.	0,047	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
Phosphatmuscheln, Fergana	0,051	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
knolliger Phosphorit, Tadschikistan	<0,01	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
knolliger Phosphorit, Aktjubinsker Lgst.	<0,01	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
knolliger Phosphorit, RSFSR	<0,01	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
Phosphorit, RSFSR	0,033	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
knolliger Phosphorit, RSFSR	<0,01	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
knolliger Phosphorit, RSFSR	0,033	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
<b>V. Sandsteine</b>		
23 deutsche Sandsteine	0,3	PREUSS (1941)
mittlere Probe, Fergana	<0,01	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
mittlere Probe, Fergana	<0,01	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
mittlere Probe, Fergana	<0,01	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
mittlere Probe, Jakutien	0,48	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
mittlere Probe, Jakutien	0,39	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
mittlere Probe (mit Sulfiden), Jakutien	1,2	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
Alevrolit, nördl. Jakutien	0,7	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
<b>VI. Grauwacken</b>		
Grauwacke, Ontario, Kanada	0,049	SHAW (1952)
Grauwacke, Mena, Arkansas, USA	0,033	SHAW (1952)
Grauwacke, Washington, USA	0,23	SHAW (1952)
<b>VII. Mergel</b>		
Mergel, südl. Fergana	0,02	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
Mergel (mittlere Probe), südl. Fergana	0,02	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
<b>VIII. Tone und Kaoline</b>		
Ton	3,0	BOROVIK (1940)
Ton, UdSSR	0,012	SHAW (1952)
Ton, Finnland	0,054	SHAW (1952)
Warven-Ton, N. Dakota, USA	0,053	SHAW (1952)
Tiefseeton	0,28	SHAW (1952)
Tiefseeton	0,085	SHAW (1952)
Roter Tiefseeton	0,074	SHAW (1952)
Ton, südl. Fergana	0,033	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
montmorillonitischer Ton, Nikopol	<0,01	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
Ton (mittl. Probr), südl. Fergana	<0,01	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
Ton (mittl. Probr), südl. Fergana	0,07	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
Salzton (mittl. Probe), Kirgisien	0,07	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
Salzton (mittl. Probe), Kirgisien	0,06	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
Salzton (mittl. Probe), Kirgisien	0,04	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
rotbrauner Salzton, Pamir	0,08	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
graugrüner Salzton, Pamir	0,03	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
Salzton, Verchnekamsk	0,02	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
halitischer Salzton, BSSR	0,05	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
Salzton (mit Sylvin), Verchnekamsk	0,10	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
Salzton (mit Karnallit), Verchnekamsk	0,05	IVANOV u. CHOLODOV (1966)

Material, Ort	In-Gehalt in ppm	Quelle
Kaolin, Michigan, USA	0,27	SHAW (1952)
<b>IX. Schiefer</b>		
Kupferschiefer, Deutschland	0,03	I. NODDAK (1936)
36 deutsche Tonschiefer	0,5	PREUSS (1940)
Dictyonema-Schiefer, Tallin, Estland	0,18	SHAW (1952)
Dachschiefer, New York	0,037	SHAW (1952)
Pyritschiefer, Michigan	0,037	SHAW (1952)
Malmesbury-Schiefer, Kapstadt	0,027	BROOKS u. AHRENS (1961)
Tonschiefer, südl. Jakutien	<0,01	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
Tonschiefer, südl. Jakutien	0,010	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
Tonschiefer, südl. Jakutien	0,31	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
Schiefer, Jakutien	0,10	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
Schiefer (mit Sulfiden), Jakutien	0,60	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
Shungit, Finnland	0,007	SHAW (1952)
<b>X. Kalke und Dolomite</b>		
Kalke und Dolomite (mittl. Probe) Fergana	0,02	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
Kalk (mittlere Probe), Fergana	<0,01	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
Kalk (mittlere Probe), Fergana	<0,01	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
heller Kalk (mittlere Probe), Fergana	<0,01	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
Kalk (mittlere Probe), Fergana	<0,01	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
heller Kalk (mittlere Probe), Fergana	<0,01	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
Kalkbreccie mit Cinnabarit und Fluorit, Fergana	0,15	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
Kalk (mittlere Probe), Fergana	<0,01	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
Kalk mit Sulfiden, Fergana	1,0	IVANOV u. CHOLODOV (1966)
<b>XI. Salze</b>		
Sylvin, Vernekamsk, UdSSR	<0,01	
Karnallit, Solikamsk	<0,01	
Thenardit, Kirgisien	0,02	
Glauberit, Kirgisien	0,02	
Anhydrit, Kasachstan	0,02	
Kainit, Inder-See	<0,01	
Langbeinit, Karpaten	<0,01	
Kiserit, Kasachstan	<0,01	
Polyhalit, Kasachstan	<0,01	
Leonit, Stebnikover Lgst.	0,02	
Ascharit, Inder-See	0,02	
Inyoit, Inder-See	0,32	
Hydroborazit, Inder-See	0,08	

## 8.2 Tonige und quarzitische Sedimente des Ordoviziums

Zur Untersuchung gelangten einige Proben aus Bohrungen der SDAG Wismut, die im Raum Ronneburg niedergebracht und von SCHULZ (1967) eingehend petrologisch und geochemisch bearbeitet wurden.

Wie aus Tabelle 54 und der graphischen Darstellung Abb. 20 hervorgeht, besteht innerhalb der Sedimente des Ordoviziums eine eindeutige Abhängigkeit der In-Gehalte von den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalten dieser Gesteine. Eine Korrelierbarkeit zum Eisen besteht nicht, mit steigenden  $\text{SiO}_2$ -Gehalten nimmt die In-Häufigkeit ab. Interessanterweise besteht ebenfalls ein gleichsinniges Verhalten des Indiums zum Kobalt und besonders zum Nickel.

Die Anreicherung des Indiums gleichzeitig mit Aluminium wird man auf den ähnlichen Grad der Hydrolysierbarkeit zurückführen müssen. Damit ist aber das Problem der bis jetzt unbekanntenen Bindungsform des Indiums nicht geklärt.

Tab. 54: Häufigkeit des Indiums im Hauptquarzit, Lederschiefer und Kiesel-schiefer in Abhängigkeit vom  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt

Probe	Gesteinsbezeichnung	$\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt in Masse-%	In-Gehalt in ppm
3858/1	Kieselschiefer	4,81	0,007
3773/1	Kieselschiefer	5,70	0,009
3773/2	Kieselschiefer (mit Pyrit)	3,00	0,110
4350/83	Hauptquarzit	7,19	0,018
459/7a	Hauptquarzit	13,31	0,030
4350/86	Hauptquarzit	14,88	0,040
3859/20	Lederschiefer	14,04	0,040
3859/9	Lederschiefer	14,16	0,046
3859/40	Lederschiefer	18,49	0,065
3859/30	Lederschiefer	16,25	0,070
4350/31	Lederschiefer	18,48	0,070
4350/7	Lederschiefer	19,69	0,080
4350/19	Lederschiefer	18,10	0,085
459/33a	Hauptquarzit	19,71	0,085
TB	Tonschiefer (Standard DDR)	20,4 – 21,6	0,070

Durch röntgenographische Untersuchungen konnte SCHULZ (1967) die mineralogische Zusammensetzung dieser Sedimente bestimmen und stellte als Hauptmineral Quarz und Illit und in geringeren Mengen Kaolinit, Chlorit und Dolomit fest.

Im Quarz ist Indium nicht zu erwarten, wie Untersuchungen an hydrothermalen Gangquarzen zeigen. Aber im gleichen Maße wie die Illit-Menge zunimmt, steigt auch die Indium-Häufigkeit innerhalb dieser tonig-schieferigen Sedimente. Aus diesem Grund ist anzunehmen, dass das Element Indium in tonigen Sedimenten in erheblichem Maße in das Gitter des Illits eingebaut werden kann. Bei der Probe 3773/2, deren In-Gehalt nicht mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  korreliert werden kann, ist Pyrit als Indium-Träger verantwortlich zu machen.

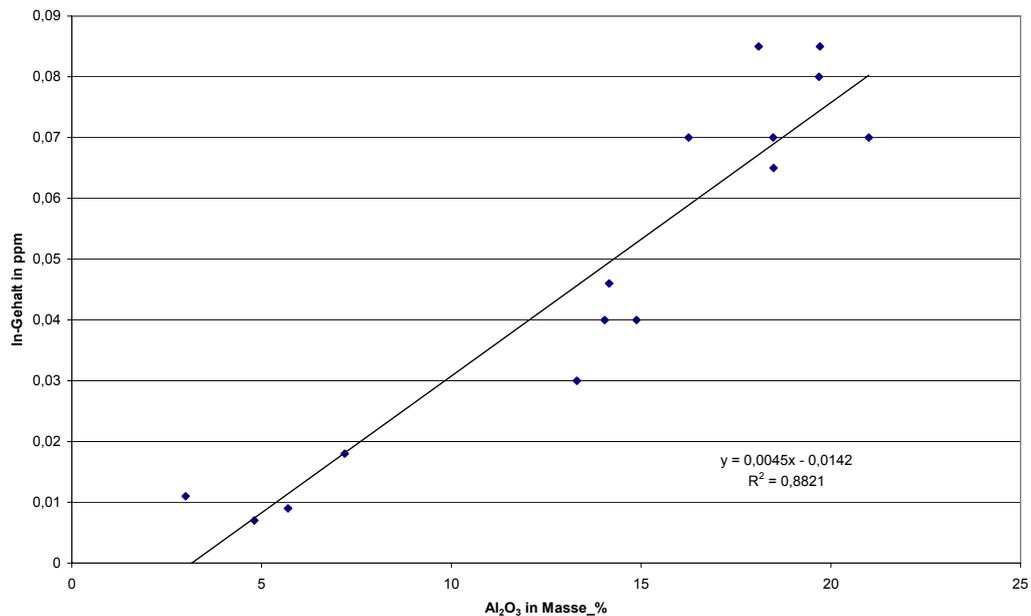


Abb. 20: Beziehung des Indium-Gehaltes zum Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt in tonigen Sedimenten

### 8.3 Kupferschiefer der Sangerhäuser Mulde

Der Kupferschiefer stellt die wichtigste Kupferlagerstätte der DDR dar, deren große Bedeutung nicht nur durch die Elemente Kupfer, Blei und Zink, sondern auch durch eine Vielfalt von Spurenelementen bestimmt wird, die in Faulschlammfazies sedimentär angereichert werden können.

Während durch neuere Untersuchungen von KNITZSCHKE (1966) das geochemische Verhalten einer ganzen Reihe von Elementen geklärt werden konnte, stehen noch immer neuere Angaben für das Indium aus, wenn man von einer Indium-Bestimmung (0,03 ppm) durch NODDAK (1936) absieht. Auch IVANOV und CHOLODOV (1966), die die Mansfelder Lagerstätte als „Kupfersandstein-Typ“ beschreiben, tragen nicht zur Klärung bei, da sie keine einzige Indium-Bestimmung vornahmen. Auf Grund der Tatsache, dass in einer 60-jährigen Produktionszeit etwa 25 kg Indium in Mansfeld gewonnen wurden, wird von diesen Autoren der Kupferschiefer als eine „Indium-Lagerstätte“ angesprochen.

Dieser Darstellung durch IVANOV und CHOLODOV muss im Ergebnis der Untersuchung eines vollständigen Kupferschieferprofils einschließlich des unmittelbar Liegenden (SI, SII, SIII) und der hangenden Schichten (DK) widersprochen werden. Zur allgemeinen Charakteristik des Probenmaterials und der Verteilung der Haupt- und Spurenelemente sei die Angabe der petrogra-

phischen Kennzeichen und der durchschnittlichen Gehalte für den gesamten Kupferschiefer nach KNITZSCHKE (1966) gestattet (s. Tab. 55 und 56).

Während eine ganze Reihe von Elementen um das Mehrfache ihres Clarke-Wertes in Faulschlammfazies angereichert werden können, errechnet man für die Häufigkeit des Indiums im Kupferschiefer (gewogenes Mittel) einen Mittelwert von 0,050 ppm. Den höchsten Gehalt trifft man in der „Feinen Lette“ an, von wo aus sich der Indium-Anteil bis zum Hangenden laufend verringert (s. Abb. 21).

Tab. 55: Petrographische Kennzeichen des Kupferschiefers sowie des direkten Liegenden und Hangenden einschließlich der In-Gehalte eines einzelnen Profils

Flözlage	durchschnittliche Mächtigkeit in cm	Petrographische Kennzeichen	In-Gehalt in ppm
Dachklotz	20	Zechsteinkalk	0,018
Schwarze Berge	12 - 17	Mergel und Tonmergel, schwach bis mäßig bituminös	0,028
Schieferkopf	10 - 12	Mergel und Tonmergel, mäßig bis schwach bituminös	0,048
Kammschale	2,5 - 4	Tonmergel bis Mergel, stark bituminös	0,050
Grobe Lette	6 - 9	Sandig-kalkiger Ton bis Tonmergel, stark bituminös	0,080
Feine Lette	2 - 4	Verunreinigter bis sandiger Ton, stark bituminös	0,090
Liegendes I	2	Fein- bis mittelkörniger, kalkiger Quarzsand	0,048
Liegendes II	3		0,017
Liegendes III	5		0,026

Problematisch bleibt die Frage nach der Bindung des Indiums an ein bestimmtes Mineral bzw. seinem ähnlichen Verhalten zu anderen Elementen. Zunächst sei festgestellt, dass der In-Anteil im gleichen Maße sinkt, wie die tonigen Komponenten von der „Feinen Lette“ bis zum „Dachklotz“ hin abnehmen; eine Bindung an karbonatische Minerale kann mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Wenn ein Vergleich eines einzelnen Profils mit Durchschnittsangaben überhaupt gestattet ist, so muss man pauschal eine Ähnlichkeit zur Verteilung der Elemente Kupfer, Silber, Kobalt, Nickel und eventuell Vanadium konstatieren. Diese Elemente wiederum stehen in z.T. komplizierter Abhängigkeit zu den Anteilen organischer Substanzen, wie KNITZSCHKE zeigen konnte. Einer Klärung wird man also erst nach weiteren systematischen Untersuchungen näher kommen.

Tab. 56: Durchschnittliche chemische Zusammensetzung und Spurenelementführung des Kupferschiefers einschließlich des unmittelbar Liegenden (SI, SII, SIII) und Hangenden (DK) (nach KNITZSCHKE, 1966)

Element	Dim.	Lage								
		DK	SB	SK	KS	GL	FL	SI	SII	SIII
SiO <sub>2</sub>	%	27,7	36,3	34,1	33,0	31,5	36,8	56,1	58,3	60,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	15,5	18,1	18,1	17,8	17,0	20,0	12,1	12,5	12,1
CaO	%	19,7	12,2	12,4	9,3	7,9	6,2	6,4	9,3	9,1
MgO	%	5,8	4,7	4,0	3,2	3,2	2,5	1,7	1,3	1,3
FeO	%	3,0	3,7	3,3	3,8	4,2	4,3	3,3	2,6	2,3
CO <sub>2</sub>	%	22,2	14,8	14,1	10,4	9,6	6,9	7,3	8,0	7,5
C	%	0,5	1,6	4,9	10,3	13,1	12,3	1,0	0,5	0,4
SO <sub>3</sub>	%	1,6	1,3	0,9	0,9	0,7	0,6	0,9	1,2	1,5
S	%	1,6	2,3	2,4	3,1	3,5	2,8	3,0	1,4	1,0
Cu	kg/t	1,4	2,3	6,9	17,9	29,0	25,7	29,5		
Pb	kg/t	1,8	5,0	12,5	16,7	18,5	9,6	10,2		
Zn	kg/t	1,8	5,0	12,5	16,7	18,5	9,6	10,2		
Ag	ppm	9,0	14,0	36,0	107,0	191,0	183,0	147,0		
Co	ppm	16,0	28,0	46,0	86,0	144,0	159,0	102,0		
Ni	ppm	37,0	61,0	78,0	111,0	140,0	147,0	90,0		
V	ppm	74,0	141,0	315,0	751,0	914,0	877,0	115,0		
Mo	ppm	43,0	73,0	119	253,0	308,0	251	79,0		

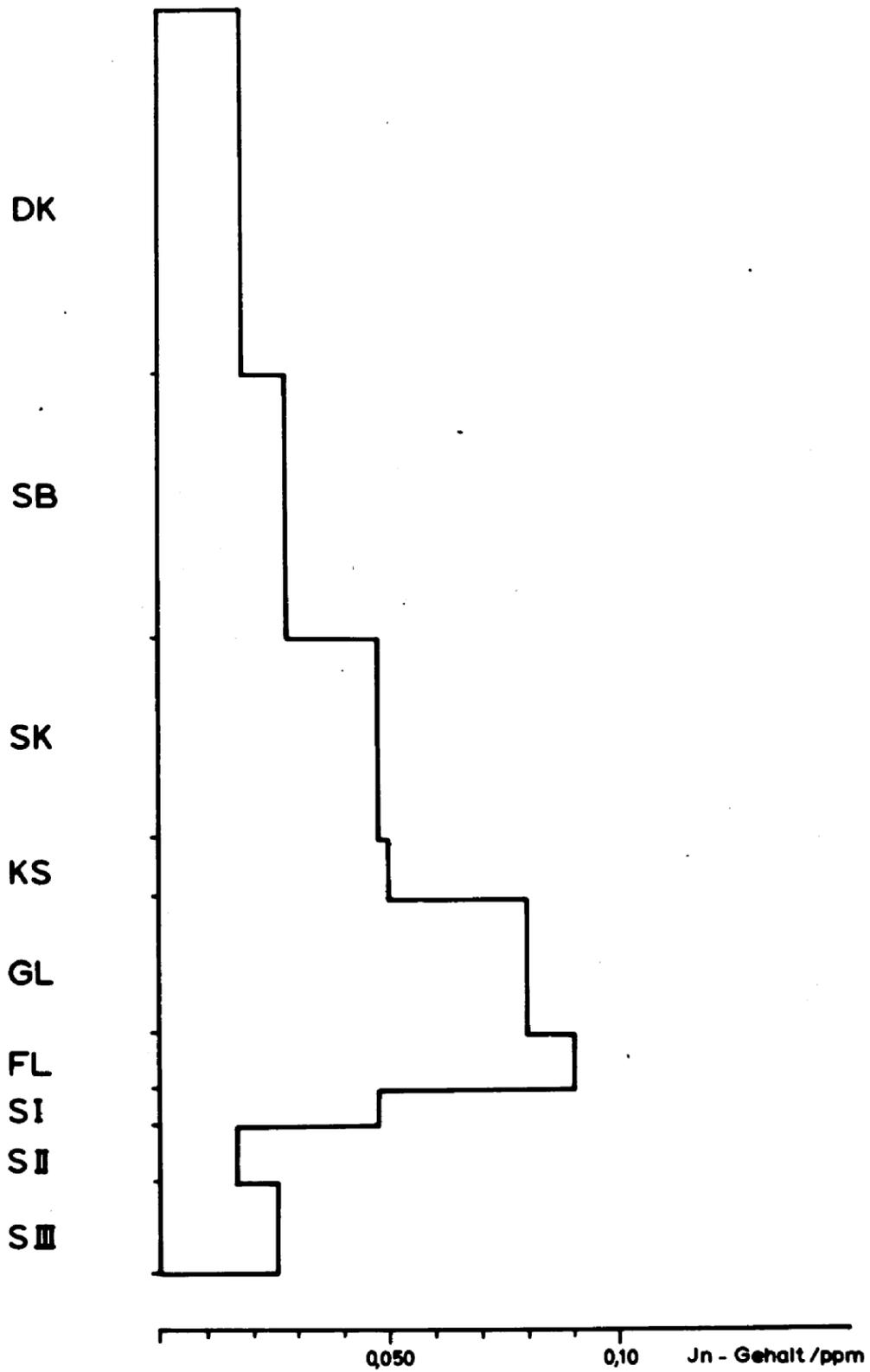


Abb. 21: Verteilung des Indiums in einem Kupferschieferprofil der Sangerhäuser Mulde

## 8.4 Kaoline und Tone

Während SHAW (1952) annimmt, dass zumindest bedeutende Mengen des Indiums gemeinsam mit dem Aluminium bei der Hydrolyse ausgeschieden werden, postulieren IVANOV und CHOLODOV (1966) Gemeinsamkeiten mit dem Eisen. Da dieses Problem von großer Bedeutung für das Auftreten des Indiums im exogenen Kreislauf ist, wurden in dieser Arbeit Tone und Kaoline untersucht, für deren Ausgangsgesteine die Indium-Gehalte bekannt sind. So seien hier zunächst die Proben aus der Lausitz genannt, als deren Ausgangsgestein beinahe ausschließlich der Westlausitzer Granodiorit in Frage kommt.

Tab. 57: Indium in Kaolinen und Zonen der Lausitz

Probe	Gesteinsbezeichnung	Ort	In-Gehalt in ppm
LA-162	Kaolin	Wiesa	0,070
LA-131	Kaolin	Pieskowitz	0,080
LA-136	Kaolin	Pieskowitz	0,055
LA-137	Kaolin	Pieskowitz	0,070
LA-142	Kaolinton	Pieskowitz	0,080
LA-387	Kaolin	Caminau	0,180
LA-428	Kaolin	Caminau	0,075
LA-435	Kaolin	Caminau	0,095
LA-333	Ton	Neudörfel	0,065
LA-335	Ton	Neudörfel	0,090
LA-221	Ton	Wetro	0,032
LA-223	Ton	Wetro	0,070
LA-300	Ton	Großsaubernitz	0,070
LA-214	Ton	Thonberg	0,022
LA-261	Ton	Zinzendorf	0,046
LA-407	Ton	Rietschen	0,100
LA-296	Ton	Klix	0,100
LA-148	Ton	Wiesa	0,046

Als Mittelwert dieser 18 Proben können 0,075 ppm angegeben werden, dem Gehalte von 0,035 ppm (Probe 98) bzw. 0,040 ppm (Probe Sa-40) im Ausgangsgestein gegenüberstehen. Das bedeutet aber eine Anreicherung des Indiums in den Kaolinen und Tonen um den Faktor 2 gegenüber den Ausgangsgesteinen. Damit dürfte eine Abfuhr zusammen mit dem Eisen oder ein weiterer Transport des Indiums bei der Kaolinisierung eines Gesteins kaum gegeben sein.

Nicht ganz so eindeutig liegen die Verhältnisse bei einem kaolinitischen Zersetzungsprodukt des Syenits aus dem Meißener Gebiet (Probe LA-199) mit 0,016 ppm und einer Kaolin-Probe aus Kemmlitz (Probe LA-183) mit 0,028 ppm, für die als Ausgangsgestein der Rochlitzer Quarzporphyr in Frage kommt. Für den Pechsteinkaolin von Seilitz (Probe LA-191) mit 0,041 ppm ist jedoch wieder gegenüber dem Ausgangsgestein (Probe S-2) mit 0,007 ppm eine Anreicherung zu verzeichnen.

Über die Einbaumöglichkeiten des Indiums in ein bestimmtes Mineral kann hier zunächst nur ausgesagt werden, dass Quarz und wahrscheinlich Kaolinit nicht als Indiumträger auftreten. Inwieweit Illit als Träger in Frage kommt, muss noch untersucht werden.

## 8.5 Kalksteine und Marmore

In Kalksteinen waren auf Grund der Untersuchungen SHAWs (1952) und IVANOVs und CHOLODOVs (1966) nur äußerst geringe Indium-Gehalte zu erwarten. Die Ergebnisse eigener Untersuchungen zeigt Tab. 58.

Tab. 58: Indium in Kalksteinen und Marmoren

Probe	Gesteinsbezeichnung, Ort	In-Gehalt in ppm
KH	Kalkstein (Standard DDR)	0,009
S-21	Marmor, Hammer-Unterswiesenthal	0,012
S-30	Marmor, Fürstenbrunn b. Schwarzenberg	0,012
S-29	Grauwackenkalk, Plauen	0,005

## 8.6 Gesetzmäßigkeiten der Verteilung des Indiums in Sedimenten

Übereinstimmend mit IVANOV und CHOLODOV (1966) kann festgestellt werden, dass sich das Element Indium hauptsächlich in tonigen Sedimenten anreichert. Bei der Bildung von Kaolinen und Tonen verbleibt praktisch die gesamte im Ausgangsgestein vorhandene Indium-Menge in diesen Neubildungen; damit ist eine Anreicherung etwa um den Faktor 2 verbunden.

Wie an ordovizischen Sedimenten nachgewiesen werden konnte, nimmt mit steigendem  $Al_2O_3$ -Gehalt der Indium-Gehalt zu (s. Abschnitt 9 und Abb. 20). Eine Abhängigkeit zum Eisen konnte nicht festgestellt werden.

Demzufolge hat das Element Indium im exogenen Kreislauf einen anderen „geochemischen Charakter“ als im endogenen Bereich.

## 9. Schlussfolgerungen aus statistischen Ermittlungen

Die Untersuchung der gesetzmäßigen Beziehungen zwischen Indium und FeO in Magmatiten sowie zwischen Indium und  $Al_2O_3$  in den Sedimenten erfolgte mittels Korrelations- und Regressionsrechnung. Für alle Abhängigkeitsdarstellungen konnte statistisch gesicherter Zusammenhang zwischen den beiden Merkmalswerten (In und FeO bzw.  $Al_2O_3$ , Sn, Fe oder den Mafiten) mit hohen Bestimmtheitsmaßen (s. Tabelle 59) festgestellt werden. Die gesetzmäßigen Beziehungen finden in der Regressionsgleichung ( $y = mx + b$ ) ihren mathematischen Ausdruck. Den Anstieg der Regressionsgeraden

gibt der Wert  $m$ , den Schnittpunkt mit  $y$  der Wert  $b$  an. Die Ergebnisse fasst die Tabelle 59 zusammen.

Tab. 59: Ergebnisse der Korrelationsrechnungen

Gestein, Komplex	Korrelierte Merkmale	N	Bestimmtheitsmaß $R^2$	Steigung $m$	Schnittpunkt mit $Y$
Porphyre	In/FeO	8	0,5997	0,027	0,018
Granodiorite, Granite (MVR)	In/FeO	8	0,7035	0,017	0,018
Granite "normal"	In/FeO	29	0,7014	0,015	0,014
Granodiorite, Syenodiorite, Meißener Massiv	In/FeO	8	0,8763	0,015	0,015
Granite, Ruhlaer Kristallin	In/FeO	8	0,8151	0,008	0,009
Ultrabasite, Basite	In/FeO	17	0,718	0,005	0,014
Granite "anormal"	In/FeO	10	0,8426	-0,030	0,065
Granodiorite, Syenodiorite, Meißener Massiv	In/Mafite	7	0,946	0,002	0,008
Granite "anormal"	In/Sn	9	0,7951	0,001	0,019
Sedimente	In/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14	0,8821	0,005	-0,014

Die Ultrabasite und Basite weisen gegenüber den sauren Magmatiten in der Regressionsgeraden für In/FeO die niedrigste Steigung aus, d.h. für vergleichbare FeO-Gehalte weisen sie niedrigere In-Gehalte auf.

## 10. Zur Anreicherung des Indiums in einigen Lagerstättentypen des Erzgebirges

### 10.1 Zinnlagerstätten

Die Untersuchungen zur Verteilung des Indiums in den Gesteinen des Erzgebirges lassen in deren Ergebnis eine Einschätzung eines Teiles derjenigen Lagerstättentypen zu, in denen eine Anreicherung des Indiums zu erwarten ist.

In ihrer Bedeutung sind an erster Stelle Vererzungen zu nennen, die im Gefolge der „Zinngranite“ stehen. Diese Granite zeichnen sich selbst bereits durch erhöhte Indium-Gehalte aus. Eine weitere Anreicherung ist in einer Reihe von Greisen zu beobachten. Wie bereits gezeigt werden konnte, steht dieser Vorgang in engem Zusammenhang mit der Konzentration des Zinns. Aus diesem Grund kann man mit einer weiteren Anreicherung des Indiums in den Erzmineralen der pegmatitisch-pneumatolytischen Phase rechnen, wobei dem Zinnstein besondere Aufmerksamkeit zu schenken ist. Prinzipiell ist die Einbaumöglichkeit des Indiums in das Gitter des Zinnsteins gegeben,

ebenfalls liegen eine Reihe Untersuchungen besonders von sowjetischer Seite vor (ICIKSON u. RUSANOV, 1946; KOMAROV u. NOVOROSOVA, 1959 u. 1963; IVANOV, VOLGIN u. LIZUNOV, 1960), die Gehalte zwischen 10 und 100 ppm angeben. In diesem Zusammenhang sei vermerkt, dass GENKIN u. MURAVÉVA (1963) im Bereich der Oxidationszone von Zinnstein-Lagerstätten des Fernen Ostens die neuen Indium-Mineralen Indit ( $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ ) und Džhalindit ( $\text{In}(\text{OH})_3$ ) in Paragenese mit Holzzinn entdeckten.

Im Rahmen der hier vorgelegten Arbeit sind keine Untersuchungen an Zinnsteinen durchgeführt worden. Es sei daher gestattet, auf Ergebnisse SCHRÖCKEs (1955) hinzuweisen, der geochemische Untersuchungen an Zinnsteinen sächsischer Lagerstätten ausführte und Maximalgehalte von 1000 ppm Indium angibt. Als besonders Indium arm werden lediglich die Zinnsteine der Lagerstätte Graupen beschrieben, während für die Lagerstätten Sauberg, Geyer und Zinnwald ein Sinken der Gehalte zu den tiefer temperierten Paragenesen hin beobachtet wurde. Diese Feststellung scheint nicht für die Zinnsteine der Lagerstätte Altenberg zuzutreffen.

Für diese zur Zeit in umfangreichem Abbau befindlichen Lagerstätten erscheint eine detaillierte Untersuchung der Indium-Gehalte im Zinnstein notwendig, da einerseits wertvolle genetische Schlussfolgerungen erwartet werden können, andererseits aber auch bei entsprechenden Gehalten eine wichtige Quelle für die Gewinnung des Indiums erschlossen werden kann.

Die Anreicherung des Indiums in den Zinn-Lagerstätten vom „Greisen-Typ“ lässt sich nicht allein auf das Problem der „Indium-Provinzen“ reduzieren. Zu solch einer Anschauung kann man nur gelangen, wenn man die Indium-Gehalte von Zinnsteinproben aus verschiedenen Regionen der gesamten Erde ungeachtet ihrer genetischen Besonderheiten betrachtet. Selbst SCHRÖCKE (1955) vergleicht auf Grund der Indium-Gehalte in Zinnsteinen sächsischer Lagerstätten diese mit denen der fernöstlichen Metallprovinz, für die Indium charakteristisch sei. Solche Vergleiche sind aber erst dann sinnvoll, wenn gleichartige, isogenetische Minerale verschiedener Regionen betrachtet werden. Sobald dies geschieht, wird erkannt, dass bestimmte Spurenelement-Gehalte die Folge einer Summe spezifischer genetischer Bedingungen sind. Dieser Fall liegt auch für das Auftreten des Indiums im Zinnstein vor (s. IVANOV u. LIZUNOV, 1959; IVANOV u. ROZBIANSKAJA, 1961).

## 10.2 Skarnlagerstätten

Als zweites Gebiet enormer Anreicherungen an Indium, verursacht durch eine späte Zufuhr im Zusammenhang mit der Skarnogenese, konnten die Skarngesteine ermittelt werden (s. Abschnitt 5.7). Damit ist die Möglichkeit gegeben, dass Erzminerale der Skarnlagerstätten ebenfalls als Träger überdurchschnittlicher Gehalte auftreten, wobei Sphalerite eine bedeutende Stellung einnehmen.

Diese Annahme wird durch einige Indium-Analysen, deren Ergebnisse mir freundlicherweise von Herrn Dr. Horst Lange mitgeteilt wurden, voll bestätigt. Die In-Gehalte der Zinkblenden sächsischer Skarnlagerstätten schwanken zwischen 80 und 4800 ppm, wobei das Maximum der häufigsten Gehalte zwischen 400 und 1000 ppm liegt (s. Abb. 22). Hier macht sich also zunächst eine Korrektur der Angaben IVANOV und LIZUNOVs (1960) notwendig, die für die Zinkblenden von Schwarzenberg Gehalte zwischen 50 und 500 ppm angeben. Des Weiteren muss man innerhalb der Zinkblenden sächsischer Skarnlager mit zwei Generationen rechnen (LANGE, 1966). Die Problematik, die sich daraus für die Indium-Verteilung ergibt, muss noch untersucht werden.

Im Zusammenhang mit den hohen Indium-Gehalten in den Sphaleriten von Skarnlagern macht es sich erforderlich, auch hier auf das Problem der „Indium-Provinzen“ einzugehen. Wie bereits erwähnt, wurde diese Hypothese zum ersten Male von ERÄMETSÄ (1939) geäußert, der vorwiegend Zinkblenden aus Lagerstätten Finnlands untersuchte. Bei seinen Schlussfolgerungen geht er davon aus, dass „die Zinkblenden und ebenfalls die Sulfide des Kupfers empfindliche Indikatoren sind, die den Indium-Gehalt der geologischen Formation anzeigen“. Gewiss gibt es korrespondierende Zusammenhänge zwischen den Indium-Gehalten von Erzmineralen und deren Nebengesteinen. Diese Tatsache darf aber nicht von einzelnen Typen von Lagerstätten auf ganze geologische Formationen abstrahiert und nicht einmal auf alle Lagerstätten bezogen werden.

Eine Durchsicht der Angaben ERÄMETSÄs zeigt, dass hohe Indium-Gehalte in Sphaleriten für einige Skarnlagerstätten (wie die von Pitkäranta in Karelien) charakteristisch sind, niedrigere Gehalte hingegen für Lagerstätten anderen genetischen Typs in anderen Gebiete. Die auf diese Weise konstruierten Regionen unterschiedlicher Indium-Führung können nach unserem heutigen Wissensstand nicht mehr als „geochemische Provinzen“ anerkannt werden. Durch Arbeiten von IVANOV und LIZUNOV (1960) und MALACHOV (1966) konnte bereits nachgewiesen werden, dass erhöhte Indium-Gehalte in Zinkblenden der Skarnlagerstätten eine weltweite Erscheinung sind. Das bedeutet aber, dass nicht nur regionale Kriterien sondern vorwiegend der Lagerstättentyp die Indium-Führung der Zinkblenden bestimmt. TISCHENDORF (1966) konnte für die Selenverteilung in Sulfiden zeigen, dass die Charakteristik des Typs einer Lagerstätte allein nicht ausreicht, um die spezifische Häufigkeit in bestimmten Mineralen erklären zu können. Es müssen vielmehr alle bei der Sulfidbildung wirksamen Faktoren Berücksichtigung finden, wie zum Beispiel der Verteilungskoeffizient des betreffenden Elementes in der das Mineral abscheidenden Lösung, das Redox-Potential, der pH-Wert, die Temperatur und der Druck.

### 10.3 Hydrothermale Ganglagerstätten

#### 10.3.1 Bemerkungen zum Auftreten von Indium in Zinkblenden unter besonderer Berücksichtigung der kiesigblendigen und fluorbarytischen Gang- erzformation des Freiburger- und Halsbrücker Reviers

Die in der Überschrift genannten Gangerzformationen nehmen zurzeit in der Diskussion um die Genese gangförmiger Lagerstätten des Erzgebirges eine gewisse Schlüsselposition ein. Nach den von BAUMANN (1966) entwickelten Grundsätzen gehören die Sn-W-, kb-, uqk- und eb-Formationen einer ersten, varistischen und die eba-, fba- und BiCoNi-ags-Formationen einer zweiten, saxonischen metallogenetischen Epoche an. Die Paragenesen des ersten Zyklus werden als Abkömmlinge palingener Granite betrachtet, während die saxonische Mineralisation eventuell mit dem basischen Magmatismus der alpidischen Tektonogenese in Verbindung gebracht werden kann. Innerhalb der verschiedenen Kriterien, die eine Unterscheidung beider Vererzungszyklen zulassen (BAUMANN, 1966 und RÖSLER, 1966), spielen die geochemischen eine bedeutende Rolle. Im Rahmen dieser Problematik war es von einigem Interesse zu überprüfen, inwieweit das Element Indium genesespezifisch auftreten kann. Vor der Interpretation des geochemischen Befundes sollen zunächst die generellen Möglichkeiten des Einbaus von Indium in das Zinkblendegitter besprochen werden, da eine solche Analyse erste Klärung darüber schaffen kann, ob ausschließlich kristallochemische und gitterbedingte oder wesentlich genetische Faktoren über das Auftreten von Indium entscheiden.

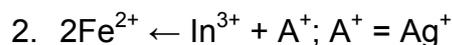
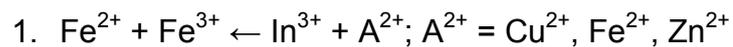
##### 10.3.1.1 Über die Möglichkeiten des Einbaus von Indium in das Gitter der Zinkblende

Über den Einbau von Spurenelementen und insbesondere über den Einbau des Indiums in das Zinkblendegitter gibt es zurzeit die verschiedenartigsten und sich zum Teil widersprechenden Ansichten.

Als einer der ersten Autoren dürfte sich ERÄMETSÄ (1939) mit diesem Problem befasst haben. Er widerlegt zunächst die Annahme von GRATON und HARCOURT (1935), dass das Indium in der Zinkblende in zweiwertiger Form auftritt. Da der Ionenradius des dreiwertigen Indiums, der mit 0,92 Å angegeben wird, von dem des zweiwertigen Zinks (0,83 Å) nur um 11 % abweicht, eigne sich dieses viel besser für den Einbau (PAULING, 1964 und AHRENS, 1952 geben für  $\text{In}^{3+}$  den richtigeren Ionenradius von 0,81 Å an). ERÄMETSÄ nimmt also einen isomorphen Ersatz des  $\text{Zn}^{2+}$  durch  $\text{In}^{3+}$  an; um das Valenzgleichgewicht aufrechtzuerhalten, müsse gleichzeitig ein einwertiges Metall  $\text{Zn}^{2+}$  ersetzen, wofür besonders Kupfer in Betracht komme. Gleichzeitig weist ERÄMETSÄ darauf hin, dass das Indium möglicherweise auch in Form von „selbständigen mikroskopisch kleinen Mineralen oder von festen Lösungen in anderen Mineralen“ in der Zinkblende auftreten kann. Beide Möglichkeiten

wurden in der Folgezeit unter den verschiedenen Aspekten vor allem von Geochemikern diskutiert. Eine Klärung des Problems steht aber noch aus.

Ähnliche Vorstellungen wie ERÄMETSÄ äußern neuerdings auch IVANOV und ROZBIANSKAJA (1961), die auf der Grundlage geochemischer Untersuchungen nur einen heterovalenten isomorphen Ersatz zwischen zweiwertigem Eisen und dreiwertigem Indium für möglich halten. Der Isomorphie zwischen Indium und Zink sprechen sie nur untergeordnete Bedeutung bei. Der Austausch kann nach zwei Schemata erfolgen:



Selbst MINCER (1964), der eine ausführliche Arbeit über die kristallchemischen Kriterien der Isomorphie in hauptsächlich kovalenten Verbindungen am Beispiel der Zinkblende angefertigt hat, unterstützt in ähnlicher Form diese Anschauung. Er widerlegt zunächst unter Zuhilfenahme geochemischer Daten die Annahme, dass die große Ähnlichkeit der Struktur von InSb, InAs, In<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub> und ZnS zur Erklärung einer möglichen festen Lösung dieser Verbindungen führt. Das besondere Auftreten des Indiums in Sulfiden tetraedrischer Koordination erklärt MINCER mit der Möglichkeit der Bildung von tetraedrisch gerichteten Bindungen durch das Indium und kehrt gleichzeitig zur bereits von ERÄMETSÄ geäußerten Ansicht zurück, dass ein Austausch des Indiums direkt mit Zink, begleitet vom Austausch des Zinks durch einwertiges Kupfer oder Silber, möglich ist.

Auch RADKEVIČ, KLINKOVA und KOTELNIKOVA (1963) plädieren wie IVANOV und VOLGIN (1960) und IVANOV und ROZBIANSKAJA (1961) für einen isomorphen Ersatz, der über das zwei- bzw. dreiwertige Eisen erfolgen soll. Sie beziehen in ihre Betrachtungen das Mangan ein und korrelieren Fe – Zn, Zn – Mn, Mn – Zn, In – Zn in Zinkblenden.

Dass eine solche Vereinfachung der Probleme nicht statthaft ist, soll weiter unten gezeigt werden.

TROŠIN (1962) sieht auf der Grundlage seiner Untersuchungen keine Notwendigkeit, das Eisen zur Erklärung des isomorphen Eintritts von Indium in die Sphalerite heranzuziehen. Die geometrischen Verhältnisse der Atom- und Ionenradien von Indium, Zink und Eisen sind so gestaltet, dass die Atom- und Ionenradien von Zink größer sind als die entsprechenden Radien von Eisen, jedoch kleiner als die von Indium. Die Polarisationseigenschaften von Indium und Zink sind ebenfalls ähnlicher, als die von Indium und Eisen, ebenfalls die Gitterabstände Me – S in der Tetraederkoordination in Indium- und Zinksulfid unter sich ähnlicher als zwischen den Indium- und Eisensulfiden.

Noch entschiedener nimmt BADALOV (1961) gegen diese Ansichten Stellung; gleichzeitig werden zwei neue Wege des möglichen Einbaus von Indium in Zinkblenden gezeigt:

1. Bildung fester Lösungen, die substituiert werden,
2. Bildung von festen Lösungen, die sich ersetzen oder Anwesenheit von Verbindungen gleicher Struktur.

Für den Einbau in das Gitter der Zinkblende (Abstand Zn – S = 2,35 Å) käme demzufolge vor allem das von HAHN und KLINGLER (1949) untersuchte  $\alpha$ - $\text{In}_2\text{S}_3$  (Abstand In – S = 2,32 Å) in Frage.

NOVAK, TAČL und BLÜML (1962) erörtern ebenfalls die verschiedensten Möglichkeiten des Einbaus von Indium in die Zinkblende. Sie stimmen mit den meisten anderen Autoren überein, wenn sie den Einfluss submikroskopischer oder mikroskopisch eingeschlossene Minerale als nicht begründet ablehnen. Größte Bedeutung wird der Bildung fester Lösungen zugesprochen, wobei das  $\alpha$ - $\text{In}_2\text{S}_3$  eine hervorragende Rolle spielt.

HAHN und KLINGLER (1949) hatten bei ihren Untersuchungen am  $\text{In}_2\text{S}_3$  eine Tieftemperaturmodifikation ( $\alpha$ - $\text{In}_2\text{S}_3$ ) mit kubischflächenzentriertem Gitter ( $a_0 = 5,36$  Å) und mit kubischdichtester Kugelpackung der Schwefelatome gefunden, in deren Oktaederlücken etwa zwei Drittel und in deren Tetraederlücken ein Drittel der Indiumatome statistisch verteilt sind. Diese Modifikation geht oberhalb 300° C irreversibel in eine Hochtemperaturmodifikation ( $\beta$ - $\text{In}_2\text{S}_3$ ) über. Dabei tritt eine Ordnung der Metallatome unter Ausbildung eines spinellähnlichen Gitters ein.

Auf Grund seiner Struktur wäre also  $\alpha$ - $\text{In}_2\text{S}_3$  besser für den Einbau in das Gitter der Zinkblende geeignet. Im Widerspruch dazu steht aber die von beinahe allen Autoren abgenommene höhere Bildungstemperatur von solchen Zinkblenden, die gerade erhöhte Gehalte an Indium zeigen. Im Widerspruch mit den geochemischen Fakten steht aber auch die Hypothese des heterovalenten isomorphen Ersatzes, die einerseits von ERÄMETSÄ (1939) und andererseits von IVANOV und ROZBIANSKAJA (1951) entwickelt wurde. Würde die Hypothese ERÄMETSÄs in der Praxis realisiert, so müsste eine eindeutige Korrelierbarkeit zwischen Kupfer bzw. Silber und Indium möglich sein, würde IVANOVs Hypothese realisiert, so sollte es eine generelle Korrelierbarkeit zwischen Eisen und Indium geben. Beide Fälle existieren aber nicht, wie z.B. Versuche einer Korrelation von Eisen mit Indium auf der Grundlage der wichtigsten Daten aus der Literatur zeigte. Von geochemischer Seite scheint man also das Problem des Einbaus von Spurenelementen in das Gitter der Zinkblende nicht generell aufklären zu können.

In jüngster Zeit wurden aber wesentliche Beiträge von Seiten der Festkörperphysik geliefert. Besondere Bedeutung kommt auf diesem Gebiet der Elektronen-Spin-Resonanzspektroskopie (ESR bzw. EPR) zu, da mit deren Hilfe nicht nur die verschiedenartigsten Zentren direkt nachgewiesen werden

können, die durch Eigenfehlstellen des Gitters oder durch eingebaute Fremdionen hervorgerufen werden, sondern es kann auch die Natur der Zentren und ihre Lage im Gitter bestimmt werden. So gelang es z.B. GAVRILOV und ŠUTILOV (1966) durch Aufklärung von EPR-Spektren der Nachweis einwertigen Zinks im Gitter der ZnS. Die Zentren, die durch die Substitution von Elementen der dritten Hauptgruppe in das Zinkgitter hervorgerufen werden, wurden besonders von RÄUBER und SCHNEIDER (1962) und von SCHNEIDER, HOLTON, ESTLE und RÄUBER (1963) untersucht. Sie konnten feststellen, dass die Elemente der III. Hauptgruppe immer nur solche  $Zn^{2+}$ -Ionen ersetzen, die einer Zink-Lücke am nächsten stehen. Die Notwendigkeit des Vorhandenseins von Fehlstellen scheint für den Einbau von Fremdelementen in das Zinkblendegitter größte Bedeutung zu besitzen. So ist der Einbau von  $Cl^-$  bzw.  $Br^-$ , wie KASAI (1965) beobachtete, ebenfalls an Leerstellen gebunden. In diesem Fall ersetzt  $Cl^-$  bzw.  $Br^-$  jeweils ein  $S^{2-}$ , welches sich in unmittelbarer Nähe einer Zink-Leerstelle befindet. Auf Grund des großen Ionenradius konnte  $J^-$  nicht in das Zinkblendegitter eingebaut werden. Von einigem Interesse dürfte die Feststellung RÄUBER und SCHNEIDERS (1963) sein, die unterschiedliche Symmetrie der Zentren in Gallium bzw. Indium dotierten Zinkblenden fanden. Eventuell bestehen hier Zusammenhänge mit der allgemeinen Beobachtung, dass Zinkblenden mit hohen Indium-Gehalten meist geringe Gallium-Gehalte und umgekehrt aufweisen.

Die zitierten Untersuchungsergebnisse haben also den Nachweis erbracht, dass weder ein heterovalenter isomorpher Ersatz noch die Bildung fester Lösungen im Sinne BADALOVs (1961) unbedingt notwendig sind. Interessant ist in diesem Zusammenhang die Tatsache, dass mit steigender Temperatur die Fehlstellendichte zunimmt, d.h. jeder Kristall wird im Zustand des thermischen Gleichgewichtes durch eine für seine Temperatur eindeutig bestimmte Gitterfehlstellendichte charakterisiert (s. FINKELNBURG, 1962). Sollte es also einen engeren Zusammenhang zwischen der Fehlstellendichte und der Einbaumöglichkeit von Fremdionen (ähnliche Ionenradien vorausgesetzt) geben (was noch genau untersucht werden müsste), so würde man, abgesehen von später zu besprechenden Faktoren, einen bestimmten Spurenelementgehalt niemals der Bildungstemperatur des Minerals zuordnen dürfen, sondern immer der Temperatur, bei der das thermische Gleichgewicht unterbrochen wurde. Die Untersuchungsergebnisse, die von Seiten der Festkörperphysik zum Problem des Einbaus von Fremdelementen in das Gitter vorwiegend homöopolarer Bindungen geliefert wurden, weisen aber auch auf die Notwendigkeit hin, dass der größte Teil der Sulfide und insbesondere die Zinkblende als Halbleiter betrachtet werden müssen, wie dies bereits von ANDERSON (1953) angedeutet wurde. Für solche Minerale mit vorwiegend kovalenter Bindung gibt es dann gar nicht bei einer Substitution von Fremdelementen die gleichen Vorbehalte des elektrostatischen Ausgleichs, wie das für Kristalle mit vorwiegend heterovalenter Bindung notwendig erscheint. Pauschal gesehen ist man auf diese Weise zu einer recht plausiblen Erklärungsmöglichkeit gelangt. Gleichzeitig erscheinen aber auch eine ganze Reihe zurzeit noch ungelöster Probleme.

So sind z.B. keine Messungen der Hall-Spannung an natürlichen Zinkblenden bekannt, mit deren Hilfe aufgeklärt werden kann, ob Mangel- oder Überschusshalbleiter vorliegen. Da von Metalloxidhalbleitern bekannt ist, dass das Redox-Potential, welches bei der Vorbehandlung der Kristalle gewählt wurde, darüber entscheidet, ob Mangel- oder Überschusshalbleiter entstehen, scheinen solche Messungen auch für geochemische Fragestellungen große Bedeutung zu besitzen. Sollte das Redox-Potential Einfluss auf den Typ des Halbleiters haben, so besteht hier natürlich auch ein enger Zusammenhang mit den eingebauten Fremdelementen, da diese ebenfalls den Typ des Halbleiters bestimmen. Es scheint sich also auch von dieser Seite her der von geochemischer Seite bereits erkannte Zusammenhang zwischen Redox-Potential des Mineral bildenden Milieus und dem Spurenelementgehalt des Minerals zu ergeben. Leider fehlen aber auf diesem Gebiet noch jegliche Untersuchungen, so dass ein solcher Zusammenhang nur vermutet werden kann.

Wie am Beispiel der Problematik des Einbaus von Indium in das Gitter der Zinkblende gezeigt werden konnte, gibt es zurzeit keine allgemeine Theorie. Untersuchungen seitens der Festkörperphysik scheinen einer Klärung näher zu kommen, weisen aber auch eindringlich auf bestehende Schwierigkeiten hin. Als gesichertes Kriterium zeichnet sich lediglich nach wie vor die Bedeutung der Größe der Ionenradien ab.

Als weiteres wichtiges Ergebnis muss die Tatsache gewertet werden, dass keine kristallchemische Notwendigkeit eines heterovalenten isomorphen Ersatzes besteht. Das bedeutet aber: Das Auftreten eines bestimmten Elementes im Gitter der Zinkblende erfordert nicht das gleichzeitige Auftreten oder Nichtauftreten eines anderen Elementes. Darauf aufbauend wird postuliert, dass der in Zinkblenden fixierte Spurenelementgehalt im weitesten Sinne das Ergebnis des gemeinsamen Wirkens einer Summe genetischer Faktoren ist.

#### 10.3.1.2 Verteilung des Indiums in den Zinkblenden der kb- und fba-Formation

Im Rahmen dieser Arbeit wurden keine eigenen Indium-Analysen an Zinkblenden vorgenommen, sondern aus bereits vorliegenden Untersuchungen von BAUMANN (1958, 1964) und TÖLLE (1955) und aus unveröffentlichten Unterlagen des VEB Bergbau- und Hüttenkombinates Albert Funk, Freiberg und des Institutes für Mineralogie und Lagerstättenlehre der Bergakademie Freiberg eine Zusammenstellung aller Indium-Analysen an Zinkblenden durchgeführt. Von insgesamt 651 Werten entfallen auf die Zinkblenden der Formationen

    fba-Halsbrücke: 186,  
    kb-Brander Revier: 35,  
    kb-Freiburger Revier: 300,  
    kb-Kleinvoigtsberg: 130.

Generell gibt es in der Häufigkeitsverteilung der In-Gehalte in den Zinkblenden der kb-Formation einzelner Reviere keine wesentlichen Unterschiede (s.

Abb. 23); die Schwankungsbreite liegt zwischen 40 und 10.000 ppm mit einem Maximum zwischen 600 und 1000 ppm. Im Gegensatz dazu liegen die Indium-Gehalte der fba-Zinkblenden um eine Zehnerpotenz niedriger zwischen 60 und 100 ppm (s. Histogramm Abb. 22). Zwölf von BAUMANN (1958, 1964) untersuchte Zinkblenden der eb-Formation reihen sich entsprechend ihrer Indium-Gehalte zwischen 10 und maximal 10.000 ppm und einem durchschnittlichen Gehalt von 1100 ppm in die der kb-Formation ein, während zehn ZnS-Proben der „Edlen Geschicke“ mit Gehalten zwischen 1 und 10 ppm sich denen der fba-Formation anschließen. In diesem Zusammenhang sei vermerkt, dass MALACHOV (1966), der die Fe-, In-, Cd- und Ga-Gehalte von Zinkblenden sowjetischer Lagerstätten in Abhängigkeit von deren genetischer Stellung untersuchte, für Sphalerite aus der Paragenese Quarz–Sphalerit–Galenit hochtemperierter Lagerstätten ähnlich hohe Indium-Gehalte zwischen 300 und 1860 ppm feststellte, wie sie für die kb-Formation typisch sind. Für Sphalerite aus Baryt–Quarz–Sphalerit–Galenit- und Baryt–Quarz–Fluorit–Galenit–Paragenesen hingegen konnte dieser Autor vergleichbar niedrige Indium-Gehalte ermitteln, wie sie denen der Zinkblenden aus der fba-Formation Halsbrückes entsprechen. Damit deutet sich an, dass die charakteristische Häufigkeit des Indiums in Sphaleriten der kb- bzw. fba-Formation nicht das Ergebnis lokaler Besonderheiten darstellt, sondern eine Problematik von weltweiter Bedeutung für diese Paragenesen in sich birgt. Aus den Gehaltsangaben wird der signifikante Unterschied der Indium-Häufigkeit in den Zinkblenden aus Paragenesen des ersten metallogenetischen Zyklus und denen des zweiten deutlich ersichtlich. Die Ursache dieser Verhältnisse hat man wesentlich im unterschiedlichen Indium-Angebot durch die mineralisierenden Lösungen zu suchen. Sinnvolle Aussagen werden aber erst dann mit Sicherheit möglich, wenn der gesamte Lagerstätteninhalt untersucht wurde, wobei Wert auf die Minerale zu legen ist, die den mengenmäßig größten Anteil an der gesamten Paragenese ausmachen. Aus diesem Grund wurden insbesondere die Galenite der kb- und fba-Formation auf ihre Indium-Gehalte analysiert.

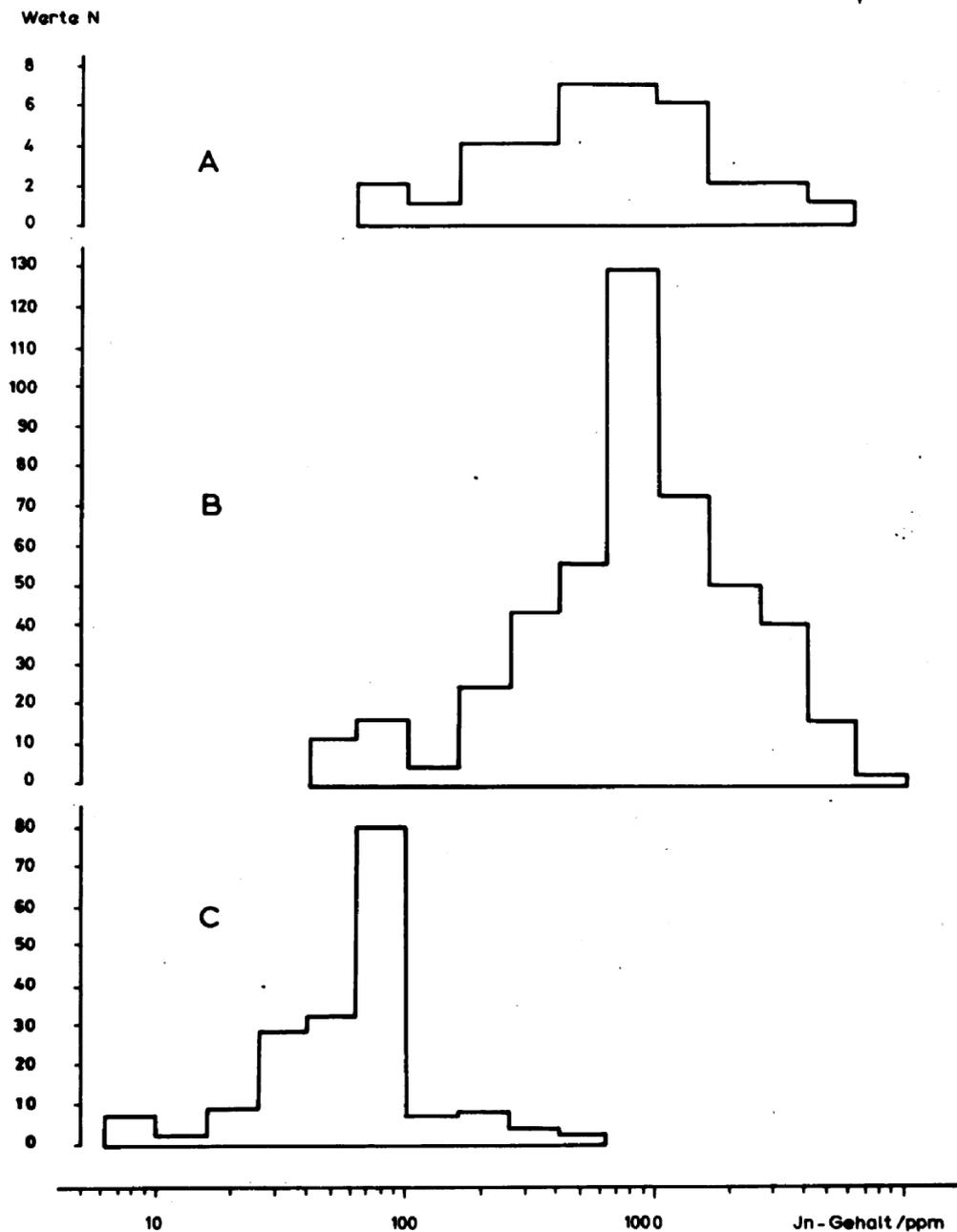


Abb. 22: Häufigkeitsverteilung des Indiums in Zinkblenden verschiedener Paragenesen

- A. Zinkblenden der Skarnlagerstätten des Erzgebirges (nach LANGE, 1966)
- B. Zinkblenden der kb-Formation (nach L. BAUMANN, 1958 u. 1964; H. TÖLLE, 1955 und unveröffentlichten Unterlagen)
- C. Zinkblenden der fba-Formation (nach unveröffentlichten Unterlagen des VEB Bergbau- und Hüttenkombinates „Albert Funk“, Freiberg und des Institutes für Mineralogie und Lagerstättenlehre der Bergakademie Freiberg)

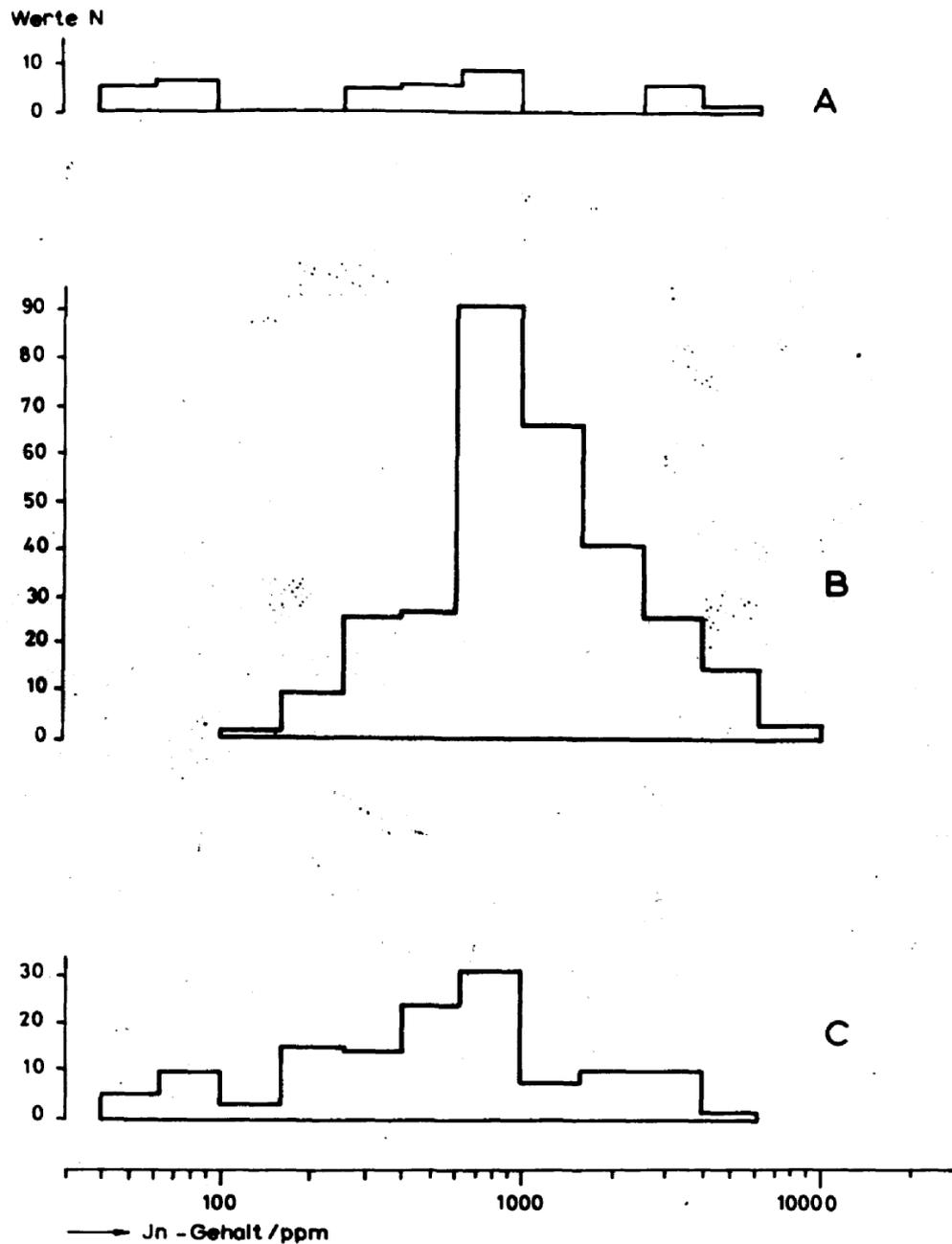


Abb. 23: Verteilung des Indiums in den Zinkblenden der kb-Formation der einzelnen Reviere

- A. Revier Branderbisdorf (35 Werte) nach L. BAUMANN
- B. Revier Freiberg (300 Werte) nach H. TÖLLE (1955), L. BAUMANN (1958) und unveröffentlichten Unterlagen
- C. Revier Kleinvoigtsberg (130 Werte) nach L. BAUMANN (1964) und unveröffentlichten Unterlagen

## 10.3.2 Indium in Galeniten

### 10.3.2.1 Bisher Bekanntes über Verteilung und Häufigkeit

Obwohl bereits einige Indiumanalysen an Galeniten ausländischer Lagerstätten in der Literatur vorliegen, sind die Gesetzmäßigkeiten der Indium-Verteilung in diesem Sulfid ungeklärt. Wie aus der folgenden Tabelle 60 zu ersehen ist, schwanken die Gehalte in bisher untersuchten Proben „zwischen nicht nachweisbar“ und 1000 ppm.

Tab. 60: Indium in Galeniten (Literaturdaten)

Lagerstätte, Typ	Proben	In-Gehalt in ppm	Autor
Sakkijärvi, Finnland	1	0,91	SHAW, 1952
Deputatsker Lgst., UdSSR, polymet. Lgst.	1	10	IVANOV u. ROZBIANSKAJA, 1961
Deputatsker Lgst., UdSSR, polymet. Lgst.	1	5	IVANOV u. ROZBIANSKAJA, 1961
Deputatsker Lgst., UdSSR, polyme. Lgst.	1	5	IVANOV u. ROZBIANSKAJA, 1961
Deputatsker Lgst., UdSSR, polymet. Lgst.	1	7	IVANOV u. ROZBIANSKAJA, 1961
Deputatsker Lgst., UdSSR, polyme. Lgst.	1	5	IVANOV u. ROZBIANSKAJA, 1961
Deputatsker Lgst., UdSSR, polymet. Lgst.	1	5	IVANOV u. ROZBIANSKAJA, 1961
Nerčinsk, östl. Transbaikalien, hydrothermale Pb-Ag-Zn-Lgst.	1	100	BADALOV, 1961
Nerčinsk, östl. Transbaikalien, hydrothermale Pb-Ag-Zn-Lgst.	1	100	BADALOV, 1961
Ekaterino-Blagodatskoe, östl. Transbaikalien	3	50	KULIKOVA, 1962
Malcevsko-Kolginskoe, polymet. Lgst., östl. Transbaikalien	3	n.n.	KULIKOVA, 1962
Ivanovskoje, polymet. Lgst., östl. Transbaikalien	3	100	KULIKOVA, 1962
Kličinsker Gebiet, polymet. Lgst., östl. Transbaikalien	5	1	KULIKOVA, 1962
Mittelasien, polymet. Sulfosalz-Lgst.	1	10	IVANOV u.a., 1960
Transbaikalien, SnO <sub>2</sub> -sulfidführende Lgst.	10	10-50	IVANOV u.a., 1960
Ferner Osten, zinnführende Sulfosalz-Lgst.	4	10-50	IVANOV u.a., 1960
Ferner Osten, Skarn-Lgst.	1	1000	IVANOV u.a., 1960
Ferner Osten, zinnführende Sulfosalz-Lgst.	4	10-100	IVANOV u.a., 1960
Östl. Transbaikalien, Kassiterit-Sulfid-Lgst.	10	10-50	IVANOV u.a., 1960
nördl. Fernost, zinnhaltige Pb-Zn-Lgst.	18	10-<10	IVANOV u.a., 1960
unbekannt, zinnhaltige Pb-Zn-Lgst.	2	<10	IVANOV u.a., 1960
unbekannt, zinnhaltige Skarne.	1	10	IVANOV u. LIZUNOV, 1960
unbekannt, kassiteritführende Sulfid-Lgst.	-	5-10	IVANOV u. LIZUNOV, 1960
unbekannt, Sn-Pb-Zn-Lgst.	-	<10-10	IVANOV u. LIZUNOV, 1960
unbekannt, Sn-polymet. Lgst.	-	10	IVANOV u. LIZUNOV, 1960

Des Weiteren zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit der Werte von der genetischen Stellung der Lagerstätten, so liegen z.B. die Gehalte für zinnführende Blei-Zink-Lagerstätten zwischen nicht nachweisbar und 10 ppm stets niedriger als in den anderen genannten Typen. Diese Tatsache ermutigte zu Untersuchungen an Galeniten der kiesigblendigen Bleierzformation Freibergs und der fluorbarytischen Bleierzformation Halsbrückes, zumal hier schon gut fundierte Untersuchungen in Hinsicht auf die Elemente Wismut und Silber (LEUTWEIN und HERRMANN, 1954; OELSNER und BAUMANN, 1957; BAUMANN, 1958) und Selen (TISCHENDORF, 1966) vorliegen.

### 10.3.2.2 Verteilung des Indiums im Galenit I der kb-Formation Freibergs

Die Gehalte im Galenit I der kb-Formation Freibergs schwanken zwischen 0,25 ppm und 13 ppm, wobei sich eine deutliche Abhängigkeit von der Teufe ergibt, wie aus den Histogrammen A, B und C in Abb.24 und dem Beispiel der Galenite des Schwarzen-Hirsch-Stehenden in Tab. 61 hervorgeht.

Auf Grund der bereits zitierten Arbeiten kann man eine derartige Verteilung des Indiums nur auf den Einfluss des Temperatureffektes zurückführen. Während der Indium-Gehalt im Galenit I der oberen Sohlen niedrig ist, steigt er im Bereich mittlerer Sohlen an und erreicht in den tiefsten Bereichen die höchsten Werte. Für die Temperatur ist ein ebensolches Ansteigen von oben nach unten anzunehmen, alle anderen Faktoren, die den Einbau von Spurenelementen stimulieren, sind in diesem Fall als konstant anzunehmen, so dass die Indium-Verteilung im Galenit I der kb-Formation Freibergs als Funktion der Bildungstemperatur angesehen werden muss.

Tab. 61: Indium in Galeniten der kb-Formation Freibergs

Probe	Gang	Sohle	In-Gehalt in ppm
164-Pb	Krieg und Frieden	2. Gezeug Strecke	0,17
170-Pb	Königsee-Stehender	1. Gezeug Strecke	0,25
167-Pb	Elisabeth-Stehender	5. Gezeug Strecke	6,50
169-Pb	Christian N.-Sthd.	11. Sohle	1,70
F-151	Schwarzer Hirsch Sthd.	Fürstenstoll.	0,35
F-154	Schwarzer Hirsch Sthd.	1. Sohle	1,30
F-157	Schwarzer Hirsch Sthd.	2. Sohle	9,00
F-158	Schwarzer Hirsch Sthd.	6. Sohle	0,85
F-164	Schwarzer Hirsch Sthd.	7. Sohle	3,25
F-169	Schwarzer Hirsch Sthd.	8. Sohle	4,50
F-173	Schwarzer Hirsch Sthd.	½ 11. Sohle	10,00
F-175	Schwarzer Hirsch Sthd.	11. Sohle	13,00

Gehalte vergleichbarer Größenordnungen wurden im Galenit der Grube „Gnade und Hilfe Gottes am Callenberg bei Ehrenfriedersdorf“ (Probe 223) mit 0,525 ppm und im Galenit der Grube Zinnwald, der sich in Paragenese mit Stannin befand, mit 8,5 ppm (Probe 228) ermittelt.

### 10.3.2.3 Verteilung des Indiums in den Galeniten der fba-Formation Halsbrückes

An Hand dieses Beispiels kann gezeigt werden, dass die Indium-Verteilung im Galenit nicht allein von der Bildungstemperatur abhängig ist, sondern gleichzeitig von der Vielzahl der für die Bildung der Galenite verantwortlichen Faktoren. Allerdings kann man auch innerhalb der fba-Galenite einen gewissen Einfluss der Temperatur auf die Indium-Verteilung erkennen. So liegen die Gehalte im Bereich der oberen Sohlen (25 m bis 300 m Sohle) um 0,050 ppm, für die 350 m Sohle ergibt sich ein Durchschnittswert von 0,21 ppm und für die 400 m Sohle 1,5 ppm. Es kann also wie am Beispiel der kb-Galenite auch für die fba-Galenite eine Zunahme der Indiumgehalte mit der Teufe beobachtet werden. Vergleicht man aber die absoluten Gehalte in Galeniten der kb- (0,17 – 13 ppm) und der fba-Formation (0,046 – 2,2 ppm) (vergl. Histogramm D und E in Abb. 24), so kann man die um eine Zehnerpotenz niedrigeren Gehalte der fba-Galenite nicht mehr einzig auf Temperaturunterschiede zurückführen. Hier zeigen sich vielmehr genetische Unterschiede in der Art der Mineral bildenden Lösungen im weitesten Sinne an.

Tab. 62: Indium in Galeniten der fba-Formation Halsbrückes

Probe	Gang	Sohle/m	In-Gehalt in ppm
157	Halsbrückener Spat	-	0,24
158	Halsbrückener Spat	-	0,10
162	Drei Prinzen Spat (w. Tr.)	-	0,27
173-Pb	Drei Prinzen Spat	25	0,050
H-39	Samuel Spat	3	0,052
H-116	Diagonal Trum I	250	0,046
H-128	Unverhofft Spat	250	0,056
H-145	Diagonal Trum	300	0,052
H-81	Halsbrückener Spat	350	0,060
H-89	Diagonal Trum	350	0,050
H-62	Halsbrückener Spat	350	0,14
H-168	Samuel Spat	350	0,60
H-100	Samuel Spat	400	2,2
H-107	Halsbrückener Spat	400	0,92

### 10.3.3 Bemerkungen zur Indiumführung der Paragenesen der kb- und fba-Formation

Die Untersuchung der Indium-Gehalte in den Haupterzmineralen Sphalerit und Galenit genannter metallogenetischer Gangformationen lassen Rückschlüsse auf das Indiumangebot in den mineralisierenden Lösungen zu. Sowohl der Sphalerit als auch die Galenite der kb-Formation enthalten Indiummengen, die jeweils eine Zehnerpotenz über denen der fba-Formation liegen. Das bedeutet aber gleichzeitig, dass die mineralisierenden Lösungen der kb-Formation zehnmal mehr Indium als diejenigen der fba-Formation bei der Mineralabscheidung abgegeben haben.

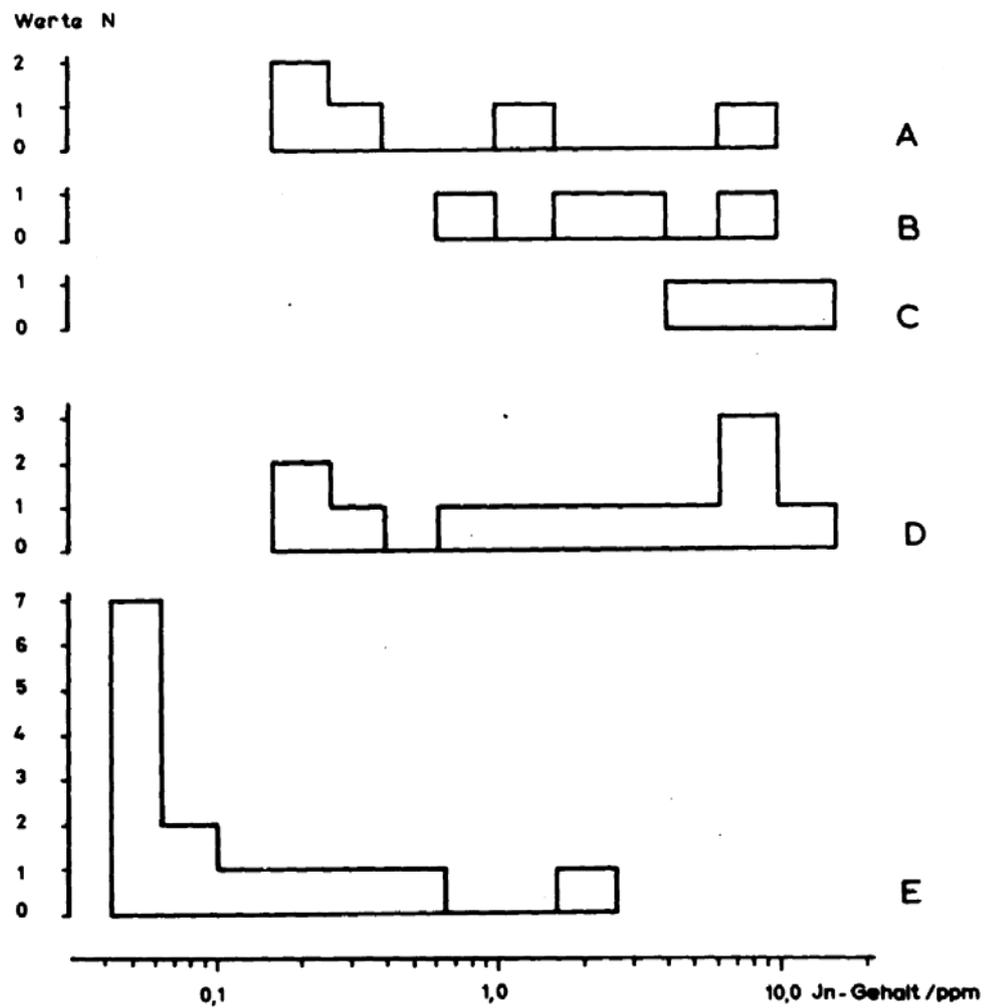


Abb. 24: Häufigkeitsverteilung des Indiums in Galeniten verschiedener Paragenesen

- A. kb-Formation, 1 – 2 Sohle, Freiberg
- B. kb-Formation, 5 – 7 Sohle, Freiberg
- C. kb-Formation, 8 – 11 Sohle, Freiberg
- D. kb-Formation, Freiberg, 12 Werte
- E. fba-Formation, Halsbrücke, 14 Werte

## 11. Zum Problem der Indiumprovinzen

Es konnte bereits nachgewiesen werden, dass die Hypothese ERÄMETSÄS (1939), wonach die Indium-Gehalte von Zinkblendenden Indikatoren für die Indium-Gehalte geologischer Formationen darstellen sollen, von falschen Voraussetzungen ausgeht.

SHAW (1952) greift dieses Problem erneut auf und lässt für die Deutung der hohen Indium-Gehalte in finnischen Graniten die Möglichkeit der Existenz von Provinzen unter gleichzeitigem Hinweis auf das eventuelle Vorhandensein von Sulfiden, die ebenfalls erhöhte Gehalte in den Gesteinen verantwortlich gemacht werden können, offen. Im Übrigen spricht sich SHAW gegen die Existenz solcher Provinzen aus. Bei einer erneuten Interpretation der von SHAW durchgeführten Indium-Analysen stößt man auf eine Reihe von Schwierigkeiten, wobei die Präzision der Analysenmethode eine wesentliche Rolle spielt. Ungeachtet dieser vermuteten systematischen Analysenfehler muss gegen die Art der von SHAW vorgenommenen Mittelwertbildung Stellung genommen werden. So gehen in den Mittelwert für Granite (0,22 ppm) lediglich drei Gehaltsangaben (2,0; 0,42; 0,14 ppm), aber weitere sieben Proben mit dem Gehalt „Null“ ein. Von 46 analysierten Magmatitgesteinsproben konnte dieser Autor lediglich für 14 eine Gehaltsangabe machen, von denen wiederum nur sieben in den mit 0,11 ppm angegebenen Clarke-Wert eingingen. Gegenüber den neueren Untersuchungen zeigt das Histogramm A in Abb. 26 der von SHAW für Magmatite angegebene Gehalt eine Verschiebung nach höheren Werten. Diese Tatsache kann wahrscheinlich nicht als Kriterium für die Existenz von Provinzen gewertet werden.

Neue Argumente für die Existenz von „Indium-Provinzen“ brachte IVANOV (1963) in die Diskussion, der für die Gesamtheit granitischer Gesteine aus Jakutien einen Mittelwert (arithmetisches Mittel) von 0,057 ppm errechnete. Diesem werden die unterschiedlichen Gehalte von Summenproben verschiedener Granitäreale der UdSSR (s. Tab. 18) mit der Bemerkung gegenübergestellt, dass der mittlere Indium-Gehalt in den Graniten Jakutiens wesentlich niedriger als in Graniten des Fernen Ostens, des östlichen Transbaikaliens, des Berg-Altai, des nördlichen Kaukasus, der Ukraine und besonders Ost-Kasachstans, aber gleichzeitig höher als in Graniten des Urals und des westlichen Tuva ist. Leider fehlen zurzeit immer noch detaillierte Untersuchungen dieser Gebiete, Summenproben können zwar einen ersten Überblick geben, dennoch muss ihr Wert für die geochemische Forschung angezweifelt werden.

Im Ergebnis der hier vorgelegten Arbeit kann die Existenz von „Indium-Provinzen“ im bisher bekannten Sinn nicht nachgewiesen werden. Für 137 untersuchte Proben granitischer Gesteine wurde ein Mittelwert von 0,053 ppm ermittelt. Die darin enthaltenen 8 Proben von Graniten und Granodiori-

ten der Mongolischen Volksrepublik weisen ebenfalls einen durchschnittlichen Gehalt von 0,053 ppm auf.

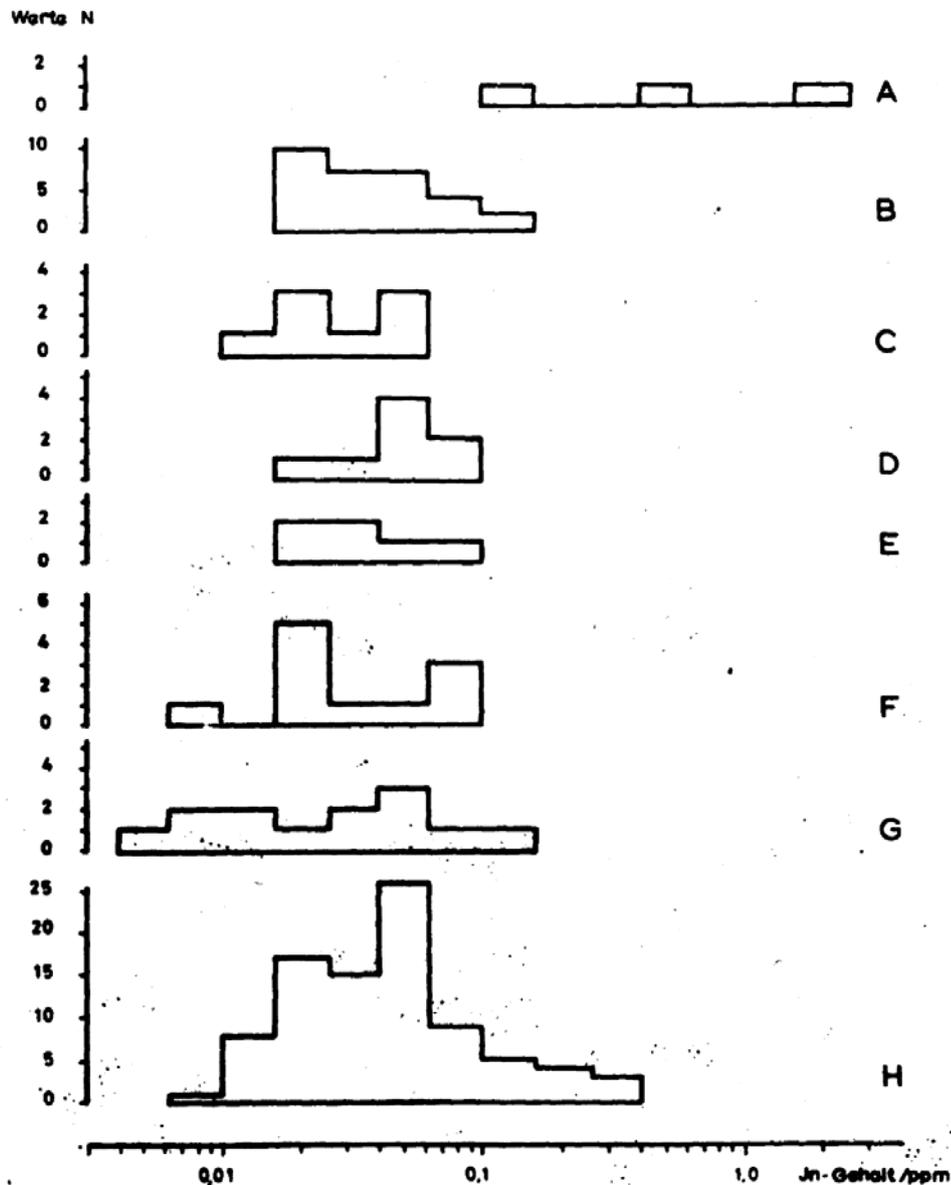


Abb. 25: Häufigkeitsverteilung des Indiums in granitischen Gesteinen verschiedener Regionen

- A. Finnland, 3 Werte (nach SHAW, 1952)
- B. Jakutien, 30 Werte (nach IVANOV, 1963)
- C. verschiedene Einzelproben aus Finnland, den USA (G-1), den Alpen und Deutschland, (8 Werte)
- D. Mongolische Volksrepublik, 8 Werte
- E. Lausitzer Massiv, 6 Werte
- F. Meißener Massiv, 11 Werte
- G. Thüringen, 13 Werte

## H. Erzgebirge, 88 Werte

Relativ eindeutig kommen die Verhältnisse durch die Histogramme in Abb. 25 zum Ausdruck. Innerhalb der Granitareale des Erzgebirges, Thüringens und des Meißener und Lausitzer Massivs bestehen in Hinsicht auf die Indium-Verteilung keine signifikanten Unterschiede. Die Tendenz zu höheren Gehalten in Thüringen und im Erzgebirge wird ausschließlich durch „Zinngranite“ verursacht, die eine gewisse genetische Sonderstellung einnehmen, aber nicht den Charakter einer „Indium-Provinz“ tragen. Es besteht ebenfalls Übereinstimmung der Indium-Verteilung mit den bisher untersuchten Granitarenalen außerhalb Europas, wie durch einige Analysen an Graniten der Mongolischen Volksrepublik und durch die IVANOVs an jakutischen Graniten gezeigt wird.

Gewisse graduelle Unterschiede in der Häufigkeitsverteilung innerhalb einzelner Gebiete sind zweifelsohne zu bemerken, sie dürften zum einen auf die geringe Probenzahl und zum anderen auf petrographische Unterschiede zurückzuführen sein, da petrologische Entwicklung und Indium-Gehalte der sauren Magmatite in gesetzmäßiger Beziehung stehen (s. Abschnitt 6.12).

Provinzielle Beziehungen, die, wie bisher angenommen wurde, lediglich durch Gehaltsdifferenzen der sauren Magmatite im Bereich einer oder mehrerer Zehnerpotenzen charakterisiert sein sollen, können durch die vorgelegten Ergebnisse nicht bestätigt werden.

Unter Bezugnahme auf hohe Indium-Gehalte in einigen lithostratigraphischen Gliedern der Glimmerschieferzone des Erzgebirges ergeben sich allerdings völlig neuartige Konsequenzen für das Problem der „Indium-Provinzen“. Diese Glimmerschiefer und Phyllite bilden eine relativ weit ausgedehnte Hülle um die stärker metamorph beanspruchten Gesteinsserien des Gneiskernes und reichen teilweise in diesen hinein. Erst in jüngerer Zeit (LORENZ und HOTH, 1966) wurde zum Beispiel die große Bedeutung dieser lithostratigraphisch gliederbaren Horizonte für die gesamte Suche und Erkundung von Skarnlagerstätten im Erzgebirge erkannt.

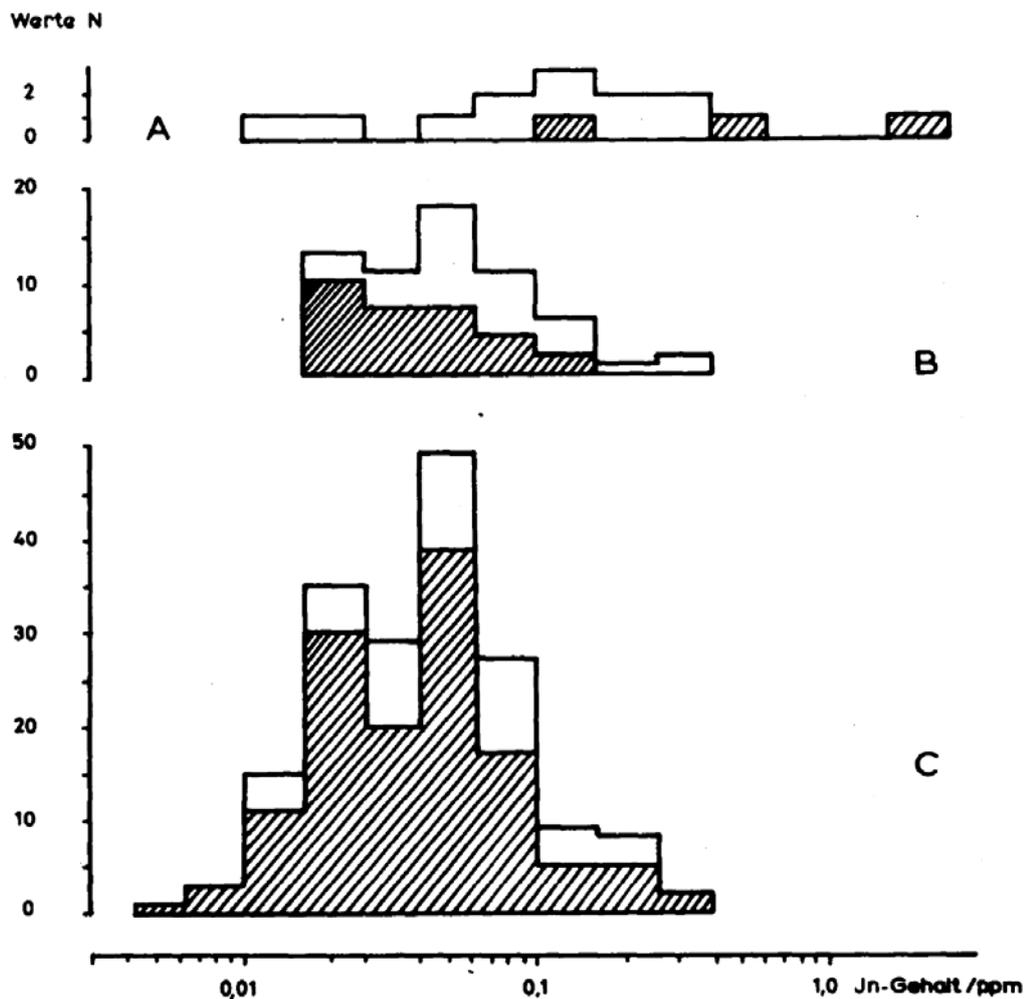


Abb. 26: Häufigkeitsverteilung des Indiums in sauren (schraffiert) und basischen Magmatiten

- A. nach D.M. SHAW(1952), 14 Werte
- B. nach V.V. IVANOV (1963), 62 Werte
- C. diese Arbeit, 179 Werte

Wie bereits im Abschnitt 5.7 und 10.2 gezeigt wurde, kann man auch die hohen Indium-Gehalte in den Skarngesteinen und den Zinkblenden der Skarnlagerstätten in ursächlichem Zusammenhang mit den hohen Gehalten einiger Glieder dieser paragenen Serie betrachten. Im Abschnitt 7.3 wurde ebenfalls darauf hingewiesen, dass eine Reihe von Lagerstätten in den Gesteinen der Glimmerschieferhülle assoziiert ist. Diese besondere Stellung kommt auch in den Indium-Gehalten zum Ausdruck, wie aus dem Histogramm E in Abb. 27 ersichtlich ist.

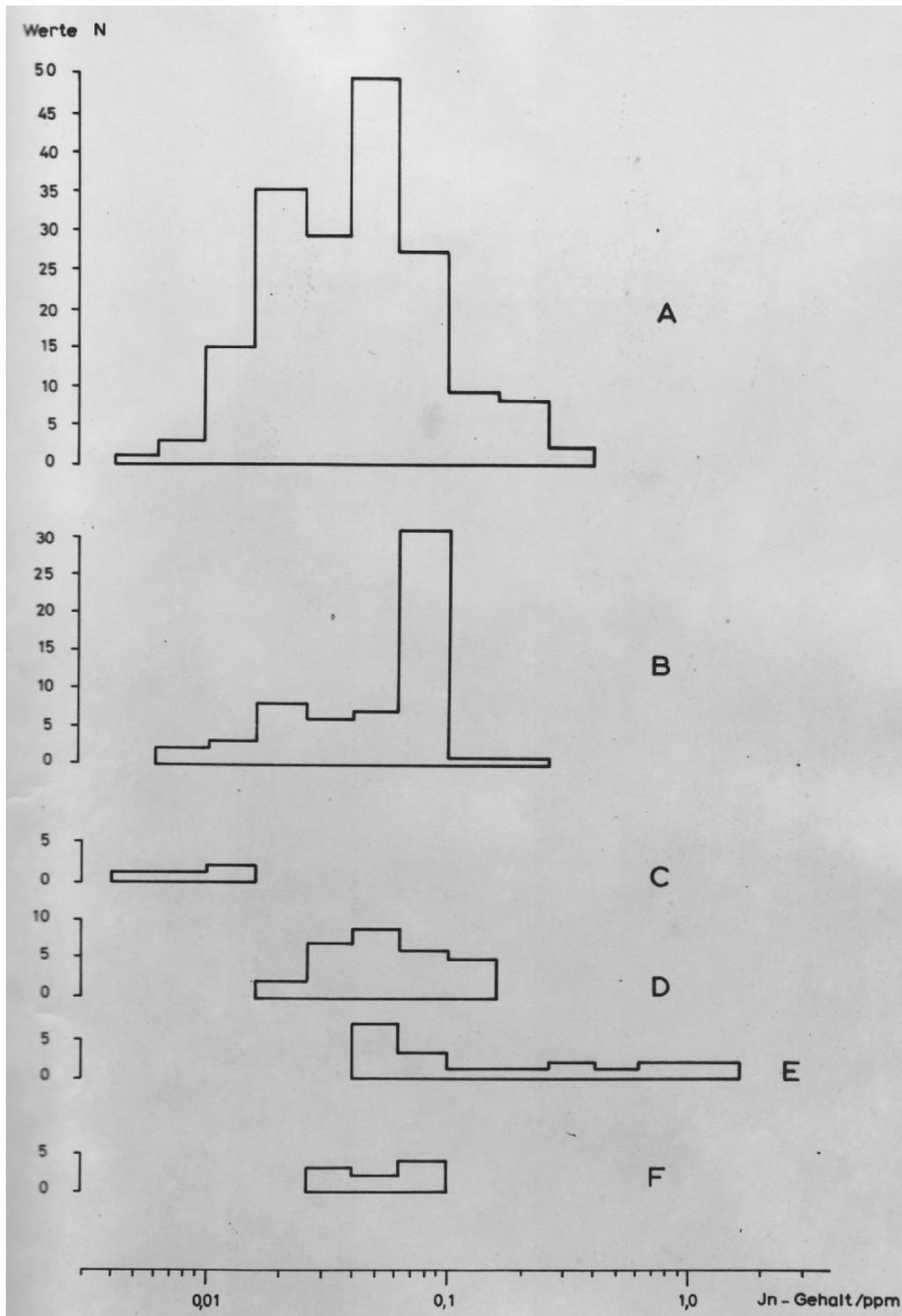


Abb. 27: Häufigkeitsverteilung des Indiums in Gesteinen

- A. Magmatite (179 Werte)
- B. Tonige Sedimente (58 Werte)
- C. Kalkige Sedimente (4 Werte)
- D. Paragneise des Erzgebirges (28 Werte)
- E. Glimmerschiefer und Phyllite des Erzgebirges (20 Werte)
- F. Orthogneise des Erzgebirges (9 Werte)

Der enorme Unterschied zu den Gehalten der Paragneise lässt auf einen grundlegenden Wechsel der Sedimentationsbedingungen zwischen Gneiskern und Glimmerschieferhülle schließen.

Die weiträumige Verbreitung dieser durch hohe Indium-Gehalte charakterisierten paragenen Serien im Erzgebirge zwingt zu einer Erweiterung der bisher relativ beschränkten Vorstellungen zum Problem der „Indium-Provinzen“.

Es ist leicht einzusehen, dass ein für das Erzgebirge gültiger „regionaler Clarke-Wert“ nicht nur auf der Basis der vertretenen Magmatite zu berechnen ist.

Allgemein stellt der Clarke-Wert den durchschnittlichen, relativen Gehalt eines Elementes in der gesamten – als homogenes Ganzes betrachteten – Erdkruste dar. In diesem Fall erscheint es berechtigt, zur Berechnung lediglich auf die Gehalte der Magmatite zurückzugreifen, da wir voraussetzen, dass alle Sedimente letztlich aus Magmatiten hervorgegangen sind. Die geologische Entwicklung hat aber zu einer Differentiation (im weitesten Sinne) der Erdkruste geführt. Die dabei entstandenen „Inhomogenitäten“, die selbstverständlich regionalen Charakter tragen und das Ergebnis des Wirkens verschiedenster Prozesse innerhalb des geologischen Geschehens darstellen und damit zeitlich bedingt sind, kann man natürlich nur unter Berücksichtigung aller, ein bestimmtes Gebiet charakterisierenden geologischen Bildungen, erfassen. Dabei ist es möglich, dass eine solche zeitlich begrenzte geologische Bildung den Charakter einer bestimmten Region weitestgehend prägt und nicht ohne Einfluss auf die gesamte weitere geologische Entwicklung bleibt. Unter diesem Gesichtspunkt erscheint es angebracht, einen „regionalen Clarke“ zu berechnen. In Anlehnung an den Clarke-Wert sollte dieser den durchschnittlichen relativen Gehalt eines Elementes in einem, in seiner geologischen Entwicklung als Gesamtheit zu betrachtenden, räumlich begrenzten Gebiet darstellen. Während also für die Berechnung des Clarke-Wertes die gesamte Erdkruste als homogen betrachtet wird, soll bei der Berechnung eines „regionalen Clarke-Wertes“ nur ein bestimmter Krustenteil als homogenes Ganzes aufgefasst werden. Der „regionale Clarke“ gestattet dann im Vergleich mit dem Clarke-Wert eine quantitative Aussage über den provinziellen Charakter eines Gebietes.

Im Folgenden soll der Versuch unternommen werden, den „regionalen Clarke“ für das Erzgebirge zu berechnen. Während bei der Berechnung des Clarke-Wertes von den relativen Häufigkeiten der verschiedenen Magmatite und deren unterschiedlichen Durchschnittsgehalte ausgegangen wird, muss für den „regionalen Clarke“ die Verbreitung aller wesentlichen Gesteinstypen in dem in Frage stehenden Gebiet und deren Durchschnittsgehalte für das betreffende Element bekannt sein. Hier liegt eine bedeutende Schwierigkeit, da man als Maß der Häufigkeit höchstens die Oberflächenanschnitte der verschiedenen Gesteine verwenden kann. Im vorliegenden Fall wurde auf die bei PIETZSCH (1962) gegebenen Zahlen über die Oberflächenanschnitte der einzelnen Einheiten des Erzgebirges zurückgegriffen.

Tab. 63: Berechnung des „regionalen Clarkes“ für das Erzgebirge

	Oberfläche	Anteil am Gesamtgebiet	zur Mittelwertbildung benutzte Analysenanzahl	durchschnittlicher In-Gehalt	In-Anteil am regionalen Clarke
Gesteinsserie	km <sup>2</sup>	%	N	ppm	ppm
Untere Graugneise	620	14	6	0,110	0,0154
Obere Graugneise	770	17	12	0,048	0,0082
Rote Gneise	830	18	9	0,056	0,0101
Schiefergneise+Glimmerschiefer	1000	22	21	0,320	0,0705
Phyllite	650	14	10	0,065	0,0091
Jüngere Granite+Porphyre	270	6	53	0,080	0,0048
Bergener Granit	29	0,5	4	0,030	0,0001
Kirchberger Granit	111	2	12	0,049	0,0009
Eibenstocker Granit	280	6	5	0,040	0,0024
Bobritzscher Granit	25	0,5	4	0,030	0,0001
Summe	4585	100	136		0,1216

Auf der Basis der in Tabelle 63 gegebenen Werte errechnet man für das Gebiet des Erzgebirges einen „regionalen Indium-Clarke“ von 0,120 ppm. Im Vergleich zum Clarke-Wert (s. Abschnitt 12) der mit 0,056 ppm neu berechnet wurde, liegt eine Erhöhung um den Faktor 2 vor. Das Gebiet des Erzgebirges stellt somit in Hinsicht auf die Indium-Häufigkeit eine Inhomogenität der Erdkruste mit erhöhten Gehalten dar. In diesem Sinne kann man auch von einer „Indium-Provinz“ sprechen, wobei die Angabe des „regionalen Clarkes“ eine präzisere Aussage ermöglicht, da der Begriff „Provinz“ nicht nur für Gebiete mit Durchschnittsgehalten über dem Clarke-Wert, sondern auch für solche mit niedrigeren Durchschnittsgehalten anwendbar sein muss. Somit wird der „regionale Clarke“ zur Maßzahl für den provinziellen Charakter eines Gebietes in Hinsicht auf das in Frage kommende Element.

Weiteren Untersuchungen wird es vorbehalten sein, die Zusammenhänge aufzuklären, die zwischen bestimmten „metallogenetischen Provinzen“ und den Gebieten mit erhöhten „regionalen Clarke“ für die betreffenden Elemente besteht. Im Bereich des Erzgebirges liegt eine relativ enge Anhäufung von verschiedenen Lagerstätten-Typen mit beträchtlichen Indium-Gehalten einzelner Erzminerale vor (s. Abschnitte 10.1, 10.2, 5.7), und es scheint nahe liegend, darin eine Beziehung zum erhöhten „regionalen Clarke“ zu sehen.

## 12. Vorschlag eines neuen Clarke-Wertes

Die bisher für das Element Indium angegebenen Clarke-Werte (Tab. 64) sind nach Kenntnis der Grundlagen ihrer Berechnung korrekturbedürftig. Während alle Angaben vor 1952 lediglich auf einzelne übersichtsmässige Bestimmungen an Summenproben zurückgehen, greifen außer IVANOV (1964) in neuerer Zeit alle Autoren auf die Daten von SHAW (1952) zurück.

Bei der hier neu angefertigten Berechnung wurde auf die Angaben SHAWs und aller anderen Autoren vor dem Jahr 1952 verzichtet, keine Berücksichtigung fanden ebenfalls die Angaben für Summenproben. Die Mittelwertbildung greift auf 51 Einzelanalysen basischer Gesteine (6 Werte: WAGER u.a., 1958; 10 Werte: IVANOV, 1963; 1 Wert: BROOKS u. AHRENS, 1961; 137 Werte: diese Arbeit) zurück (s. auch Abb. 26). Danach berechnet man für basische Gesteine 0,062 ppm und für saure 0,053 ppm als arithmetisches Mittel. Bei Anwendung der Methode VINOGRADOVs (1962) (saure : basische = 2 : 1) führt das zu einem Clarke-Wert von 0,056 ppm, während nach der Methode SMITHs (s. FLEISCHER und CHAO, 1960) 0,059 ppm berechnet werden kann.

Da die von VINOGRADOV bekannt gegebenen Clarke-Werte weiteste Verbreitung gefunden haben und besonders für die kontinentalen Gebiete der Erdkruste zutreffen, wird für die weitere Verwendung der nach dieser Methode ermittelte Clarke-Wert von 0,056 ppm für das Element Indium vorgeschlagen. In diesem Zusammenhang sei vermerkt, dass der vorgeschlagene Clarke-Wert, im Gegensatz zu den bisherigen, in Übereinstimmung mit der ODDO-HARKIN-Regel für das Indium mit der ungeraden Ordnungszahl 49 niedriger liegt als der der benachbarten Elemente Kadmium (0,13 ppm) und Zinn (2,5 ppm) mit gerader Ordnungszahl.

Tab. 64: Entwicklung des Indium-Clarke-Wertes

Indium-Clarke in ppm	Autor	Jahr
0,1 -0,01	CLARKE und WASHINGTON	1924
0,1	NODDAKs	1930
0,08	NODDAKs	1934
0,1	GOLDSCHMIDT	1937/1954
0,1	RANKAMA und SAHAMA	1950
0,11	SHAW	1952/1957
0,25	VINOGRADOV	1962
0,14	IVANOV	1964
0,1	TAYLOR	1964
0,056	diese Arbeit	1967

### 13. Zusammenfassung

Wissenschaftliche Tradition und Verpflichtung machten Untersuchungen zur Geochemie des Indiums notwendig. Umfangreiche Arbeiten scheiterten bisher an ungenügend gelösten Problemen der Analysetechnik.

Auf der Grundlage eines neu entwickelten, kombiniert chemisch-spektralanalytischen Verfahrens wurden die Voraussetzungen geschaffen, absolute Indium-Gehalte im Bereich von 0,01 µg und 3,0 µg zu bestimmen; eine Überprüfung der Methode erfolgte u.a. an den internationalen Standard-Gesteinsproben Granit G-1 und Diabas W-1.

Indium-Analysen an 540 Gesteins- und Mineralproben, die vorwiegend aus dem sächsischen Raum stammen, erlauben nicht nur Aussagen über die gesetzmäßige Verteilung des Indiums in diesen, sondern lassen auch genetische Rückschlüsse zu.

Während in ultrabasischen, basischen und sauren Magmatiten funktionale Zusammenhänge der Indium-Gehalte zu den FeO-Gehalten erkannt wurden, nimmt Indium im sedimentären Bereich einen anderen geochemischen Charakter an und zeigt funktionale Beziehungen zu den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalten.

Das unterschiedliche Verhalten von Indium während der Differentiation basischer bzw. saurer Gesteine wird als wichtiges Kriterium für die genetische Petrologie herausgestellt und findet Anwendung bei der Beurteilung der Indium-Gehalte in den Lamprophyren, Metabasiten und Skarngesteinen.

Innerhalb der Granite werden auf Grund der FeO/In-Beziehungen solche einer so genannten „normalen“ und die einer „anormalen“ Entwicklung unterschieden, wobei die „Zinngranite“ des Erzgebirges ausschließlich zu der letzteren gehören.

Die Verteilung und Häufigkeit des Indiums in den metamorphen Gesteinen weist weitestgehende Stoffkonstanz bei regionalmetamorphen Prozessen hin.

Allgemein reichert sich Indium in sauren Differentiaten basischer Gesteine, in den basischen Gliedern meist hybrider granitischer Gesteine und in tonigen Sedimenten an.

Im Gebiet des Erzgebirges werden „Zinngranite“, Greisenbildungen, Skarngesteine und einige lithostratigraphische Einheiten der Glimmerschieferzone als besonders Indium reich charakterisiert. Daraus schlussfolgernd können Hinweise auf Indium-Anreicherungen von möglicherweise ökonomischem Interesse im Zinnstein der Zinnlagerstätten und den Zinkblenden der Skarnlagerstätten gegeben werden.

Eine gesonderte Studie zur Verteilung des Indiums in den Zinkblenden und Galeniten der kiesig-blendigen und fluorbarytischen Bleierzformation Freibergs weist darauf hin, dass die mineralisierenden Lösungen der kb-Formation etwa um eine Zehnerpotenz mehr Indium zur Abscheidung gebracht haben als die der fba-Formation.

Ausgehend von dem Nachweis hoher Indium-Gehalte in bestimmten paragenen Serien des Erzgebirges wird das Problem so genannter „Indium-Provinzen“ auf einer breiteren Basis unter neuen Gesichtspunkten erörtert. In diesem Zusammenhang erscheint der „regionale Clarke-Wert“ als Maßzahl für den provinziellen Charakter eines Gebietes in Hinsicht auf das in Frage stehende Element. Durch Ermittlung des „regionalen Clarkes“ und dessen Vergleich mit dem neu berechneten Clarke-Wert konnte das Erzgebirge als Krustenbereich mit erhöhter Indium-Führung ausgewiesen werden.

## 14. Literatur und Quellen

- ABDULAJEV, A.A., E.M. LOBANOV, A.P. NOVIKOV, M.M. ROMANOV und A.A. CHAIDAROV: Opređenje sodersčanija indija v sfalertach metodom radioaktivacionnogo analiza. – Šurnal analitičeskoj chimii – Tom XV (1960) 701 – 705
- ADAM, H.: Die petrographischen Faziestypen des Felsithorizontes und vorhandene Analogien im erzgebirgischen Raum. Diplomarbeit am Institut für Mineralogie und Lagerstättenlehre der Bergakademie Freiberg, Maschinenschrift. 1957
- AHRENS, L.H.: The use of ionization potentials. I. Ionic radii of the elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2 (1952) 155-169
- AHRENS, L.H. und LIEBENBERG, W.R.: Tin and indium in mica. *Amer. Mineral.* 35 (1950) 571-578
- AMELANG-ZORN, R.: Geochemische Untersuchungen am Schellerhauer Granit. Diplomarbeit am Institut für Mineralogie und Lagerstättenlehre der Bergakademie Freiberg, Maschinenschrift. 1959
- ANDERSON, J.S.: Observations on the geochemistry of indium. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 10 (1961) 225-240
- BADALOV, S.T.: Die geochemischen Beziehungen zwischen Indium und Silber in Zink-Silber-Bleilagerstätten. *Geochimija* 11 (1961) 907-910
- BADALOV, S.T. und A.V. RABINOVIČ: K geochimii indija i tallija v karamazarskom rudnom regione (Uz.SSR i Tad.SSR). *Geochimija* 11 (1966) 1368-1372
- BAUMANN, L.: Die Erzlagerstätten der Freiburger Randgebiete. Habilitationsschrift, Bergakademie Freiberg 1964
- BAUMANN, L.: Zur Frage der varistischen und postvaristischen Mineralisation im Erzgebirge. *Freiberger Forschungsheft C* 209, Leipzig 1966
- BAUMANN, L.: Tektonik und Genesis der Erzlagerstätten von Freiberg (Zentralteil). *Freiberger Forschungsheft C* 46, Berlin 1958
- BAUMANN, L. und WEINHOLD, G.: Zum Neuaufschluß des sogn. „Felsithorizontes“ von Halsbrücke. *Z.f.angew. Geologie* 9 (1963)7, 338-345
- BAUMANN, L. DONATH, E. und KRETZSCHMAR, E.: Beiträge zur Tektonik und Paragenese der Wolframitlagerstätte Pechtelsgrün i.V.. *Freiberger Forschungsheft C* 181, 1964
- BECK, G.: Der Nachweis von Indium mit Morin und von einigen Schwermetallen mit Kakothelin. *Microchim. Acta* 2(1937) 287-290

- BEHR, H.-J.: Beiträge zur petrographischen und tektonischen Analyse des sächsischen Granulitgebirges. Freiburger Forschungsheft C 119, 1961
- BERGT, W.: Über Gabbros im sächsischen Erzgebirge. Neues Jb.f.Min. I. (1913) 56
- BERGT, W.: Die kontaktmetamorphen Gesteine der Lunzenauer Schieferhalbinsel im sächsischen Granulitgebirge, insbesondere der Cordieritgneis. Neues Jb.f.Min. 51 (1924) 48-72
- BEUS, A.A.: Geochemie der Greisenlagerstätten und die Gesetzmäßigkeiten bei der Verteilung seltener Elemente. Sammelwerk: Geochim. cikly, (1960) 52-64 (russ.)
- BLANCK, E. und R. MELVILLE: Untersuchungen über rezente und fossile Verwitterung der Gesteine innerhalb Deutschlands. Zugleich ein Beitrag zur Kenntnis der alten Landoberflächenbildung der deutschen Mittelgebirgsländer. Teil I. Chemie der Erde 13 (1941) 99-191
- BOCK, R. und HACKSTEIN, K.-G.: Die Bestimmung sehr kleiner Mengen von Indium. Z. f. analyt. Chemie 138 (1953) 337-339
- BOCK, R.H., KUSCHE, H. und BOCK, E.: Die Verteilung von Metallbromiden zwischen wässrigen bromwasserstoffsauren Lösungen und Diäthyläther. Z. f. anal. Chem. 138 (1953) 167 ff.
- BOKIJ, G.B. und CHODAŠEVA, T.S.: Kristallochimija india. Min. sb. L'vovsk, geol. Ob-va (1959) Nr.13
- BOLDUAN, H.: Genetische Untersuchungen der Wolframitlagerstätte Pechtelsgrün/V. unter besonderer Berücksichtigung der Verteilung des H/F-Koeffizienten und der Spurenelemente Niob und Tantal im Wolframit. Freiburger Forschungsheft C 10 (1956) 46-61
- BOROVIK, S.A.: Indium v porodach i mineralach. Fondy In-ta geol. Rudn. Mestorožd. Petrograf., miner., i geochim. AN SSSR 1940
- BOROVIK, S.A., PROKOPENKO, N.M. und POKROVSKAJA, T.L.: Die Verteilung von Indium in Gesteinen. Dokl. AN SSSR 25 (1939) 618 (russ.)
- BROOKS, R.R.: The determination of indium and thallium in silicate rocks by a combined solvent extraction and spectrochemical technique. Anal. Chim. Acta 24 (1961) 456-462
- BROOKS, R.R. and AHRENS, L.H.: The determination of indium and thallium in G-1 and W-1 and other silicate rocks by a new technique. Geochim. et Cosmochim. Acta 23 (1961) 145-147

- BROWN, R. and WOLSTENHOLME, W.A.: Analysis of geological samples by spark source mass spectrometry. *Nature*, London 201 (1964) 598
- BUSEV, A.I. und SKROBOT, E.P.: Zur Frage der Bestimmung von Indium und Gallium mit Morin. *Vest. Mosko. Univ., Ser. Mat.Mech.Astron.Fiz. i Chim.*, Moskau 14 (1959) 199-206 (russ.)
- BUSEV, A.I., ZOLONDKOVSKAJA, T.N., KUZNETKOVA, S.N.: Die Trennung von Indium und Gallium nach der Diäthylthiocarbamid-Methode. *Šurnal anal. Chimii* 15 (1960) 49-56 (russ.)
- CHAPAM jr. F.W., MARVIN, G.G. and TYREE jr. S.Y.: Volatilization of elements from perchloric and hydrofluoric acid solutions. *Anal. Chem.* 21 (1949) 700-701
- CLARKE, F.W. and WASHINGTON, H.S.: The composition of the Earth's crust. U.S. Dep. Interior, geol. Surv., Profess. Paper 127 (1924)
- COLLINS, jr. T.A. and KANZELMEYER, J.H.: Spectrophotometric determination of indium in zinc and zinc oxide. *Anal.Chem.* 33 (1961) 245-247
- De SESA, M.A.: Analytical chemistry of indium. Dissertation Massachusetts Institut of Technology, June 1953, 107 S.
- DALMER, K.: Erläuterungen zur Geologischen Karte, Blatt 145, 2. Auflage (1915)
- DÖRNFELD, G. und KRAFT, M.: Über die primären Goldlagerstätten im Chentejgebirge nordwestlich von Ulan-Bator. *Z. f. angew. Geologie* 10 (1964) 523-530
- EBERT, H.: Das granitische Grundgebirge der östlichen Lausitz. *Preisschr. Fürstl. Jablonowsk. Ges.*, Leipzig (1943) Bd. 58
- EBERT, H.: Hornfelsbildung und Anatexis im Lausitzer Massiv. *Z. Deutsch. Geol. Ges.* 87 (1935) 129-147
- EIGENFELD, R.: Über die mineralfazielle Stellung der Pyroxengranulite. *Geologische Rundschau* 52 (1962) 65-94
- EREMÄTSÄ, O.: Über die Verbreitung des Indiums in finnischen Mineralen und über seine Trennung von anderen Metallen. *Ann. Acad. Sci. Fenn. Ser. A*, Tom 51 No. 1 (1939) 1-92
- FANDRICH, K.: Zur vulkanologischen und petrologischen Analyse des oberdevonischen Initialmagmatismus der Elbtalzone und der nördlichen Schieferhülle des Granulitgebirges. Dissertation, Bergakademie Freiberg 1965, Maschinenschrift

- FIALA, F.: The Quartz Porphyry of Teplice in the Area between Krupka, Cínovec, Dubí and Mikulov and Associated Rocks. Sborník UUG Prag 16 (1959) 1, 445-494
- FIEDLER, A.: Über Verflößungserscheinungen von Amphiboliten mit diatektischen Lösungen im östlichen Erzgebirge. Min. Petr. Mitt. 47 (1936) 470-516
- FINKELNBURG, W.: Einführung in die Atomphysik. 7. und 8. Auflage, Springer Verlag (1962)
- FLEISCHER, M.: Summary of new data on rock samples G-1 and W-1, 1962 – 1965. Geochimica et Cosmochimica Acta 29 (1965) 1263-1283
- FLEISCHER, M. und CHAO, E.C.T.: Some problems in the estimation of abundance of elements in the Earth's crust. Rep. XXI Sess. Nord, Kopenhagen 1960, 1
- FRITZSCHE, E.: Beitrag zur petrographischen Kenntnis der erzgebirgischen Granitmassive. Neues Jb. Min. 58, Beilageband Abt. A, Stuttgart (1928)
- FRITZSCHE, H.: Relikte magmatischer Schichtung in Serpentiniten untersucht unter Einbeziehung magnetischer und petrophysikalischer Messungen. Ingenieurarbeit, Univ. Leipzig, 1961, Maschinenschrift
- GAVRILOV, V.S. und ŠUTILOV, V.A.: Elektronyj paramagnitnyj rezonans v nestechiometričeskich monokristallach ZnS. Fiz. Tverd. Tela 8 (1962) 2, 621-623
- GENKIN, A.D. und MURAVÉVA, N.V.: Indit i Džalindit – novye mineraly indija. Zapiski Vsesojuznogo mineralogičeskogo obščestva 4 (1963) 444-457
- GLOESZ, W.: Der Glimmerschiefer von Langenstriegeis und sein Verhältnis zum Erzgebirge. Dissertation, Leipzig 1925, Maschinenschrift
- GLOYNA-GOTTESMANN, E.: Mineralogisch-petrographische Untersuchung des Sn- und Li-führenden Greisen von Altenberg. Diplomarbeit 1960. Min.-Petr. Inst. d. Humboldt Universität, Berlin
- GOLDSCHMIDT, V.M.: Geochemische Verteilungsgesetze und kosmische Häufigkeit der Elemente. Naturwissenschaften 47-49 (1930) 999-1013
- GOLDSCHMIDT, V.M.: The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks. J. Chem. Soc., London (1937a) 655-673
- GOLDSCHMIDT, V.M.: Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente IX. Die Mengenverhältnisse der Elemente und der Atomarten. Skrift.

Norsk. Videnskaps. Akad. Oslo, Mat.-nat. Klasse (1937b) Nr.4, S. 148

GOLDSCHMIDT, V.M.: Geochemistry. Oxford University Press 1954

GOTTE, W.: Ein Beitrag zur Kenntnis der Freiburger Gneiskuppel. Stille Festschrift, Stuttgart 1956, 371-378

GRADE, G.: Mineralogische und petrographische Untersuchungen am Serpentin vom Kiefernberg bei Hohenstein-Ernstthal. Dissertation, Berlin 1951, unveröffentl. Diss. Univ. Heidelberg 1951

GRASSMANN, H.: Die Standardgesteinsproben des ZGI. Ergebnisse der chemischen Analysierung auf Hauptkomponenten. Z. f. angew. Geologie 12 (1966) 7, 368-378

GRATON, L.C. und HARCOURT, G.A.: Spectrographic evidence on origin of ores of Mississippi Valley type. Econ. Geol. 30 (1935), 800

GRIESSMANN, P.: Untersuchung der Kieslager im Raum Freiberg. Diplomarbeit am Institut für Mineralogie und Lagerstättenlehre der Bergakademie Freiberg, 1963

GROMOV, V.B.: Osaždenie gidrookisej v gidrometallurgii cinka. Cvetnye metallu 3 (1948)

HAHN, H. und KLINGER, W.: Über die Kristallstruktur des  $\text{In}_2\text{S}_3$  und  $\text{In}_2\text{Te}$ . Zeitschr. anorg. Chem. 260 (1949) 97-109

HARTKAMP, H. und SPECKER, H.: Die Trennung von Indium und Gallium durch Lösungsmittel-extraktion. Angew. Chem. 68 (1056) 21, 678

HAZARD, D.: Erläuterungen zur Geologischen Spezialkarte, Blatt: Zöblitz (129), 1883

HEMPEL, S.: Geochemische Untersuchungen des Niederbobritzscher Granits. Diplomarbeit am Institut für Mineralogie und Lagerstättenlehre der Bergakademie Freiberg, 1959

HERRE, R.: Petrographische und chemische Untersuchung junger Eruptivgesteine in der Umgebung von Oberwiesenthal im Erzgebirge. Chemie der Erde 4 (1930) 632-665

HIBSCH, J.E.: Erläuterungen zur geologischen Karte des böhmischen Mittelgebirges. Blatt II. (Rongstock-Bodenbach). Tschermaks mineralogische und petrographische Mitteilungen 19 (1900) 1-101

HIBSCH, J.E.: Über die Quarz- und Granitporphyre von Teplitz in Nordböhmen. Min. u. Petr. Mitt. Bd. 39 (1928) 5/6, 320

- HIRSCHMANN, G.: Assynthetische und variszische Baueinheiten im Grundgebirge der Oberlausitz (unter spezieller Berücksichtigung der Geologie des östlichen Görlitzer Schiefergebirges). Freiburger Forschungsheft C 212, Leipzig 1966
- HOFMANN, J.: Zur Petrotektonik des Graugneiskomplexes von Freiberg. Freiburger Forschungsheft C 191, Leipzig 1965
- HOPPE, G.: Akzessorische Zirkone aus dem Granitkomplex der Lausitz (Sachsen). Freiburger Forschungsheft C 129, Berlin 1962, 35-50
- HÖSEL, G. und PFEIFFER, L.: Geologie, Petrographie und Genese der Skarnlagerstätte Pöhla (Erzgebirge). Z. f. angew. Geologie 11 (1965) 4, 169-180
- HOYER, D.: Quantitative mineralogisch-petrographische Untersuchungen am Serpentin von Zöblitz in Sachsen. Diplomarbeit, Berlin 1959. Maschinenschrift
- ICIKSON, M.I. und RUSANOV, A.K.: Indij v olovorudnych mestoroždenijach Dal'nego Vostoka. Doklady A.N. SSSR T. 53 (1946a) 7
- IRVING, H.M., ROSSOTTI, F.J.C. und DRYSDALE, J.G.: Solvent extraction of indium. Nature 169 (1952) 4302, 619-620
- IRVING, H.M. and ROSSOTTI, F.J.C.: Solvent extraction in Gp III metal halides. Analyst 77 (1954) 801
- IRVING, H.M. and ROSSOTTI, F.J.C.: Die Extraktion von Indium aus bromwasserstoffsaurer Lösung in Isobutylmethylketon. Journ. chem. Soc. London, Juni 1955, (1955a) 1927-1946
- IRVING, H.M. and ROSSOTTI, F.J.C.: Die Extraktion der Indiumhalogenide in organischen Lösungsmitteln. Journ. chem. Soc. London, Juni 1955, (1955b) 1946-1966
- IRVING, H.M. and ROSSOTTI, F.J.C.: Die Extraktion des Indiums aus bromwasserstoffsaurer Lösung in Lösungsmittelgemische. Journ. chem. Soc. London, Juni 1956, 2475-2477
- IRVING, H.M.; SMIT, J.van R. and SALMON, L.: Determination of indium in cylindrite by neutron radioactivation analysis and other methods. Analyst 82 (1957) 549-558
- IVANOV, V.V. und LIZUNOV, N.V.: Indium in einigen Zinnlagerstätten Jakutiens. Geochimija 4 (1959) 336-345 (russ.)
- IVANOV, V.V. und LIZUNOV, N.V.: O nekotorych osobennostjach rasprostraneniya indija v endogennyh rudach. Geochimija 1 (1960) 45-54

- IVANOV, V.V. und VOLGIN, V.JU.: Novye dannye o prirodnykh koncentracijach indija. Doklady A.N. SSSR 130 (1960) 2, 412-415
- IVANOV, V.V., VOLGIN, V.JU. und LIZUNOV, N.V.: Gesetzmäßigkeiten der Indiumkonzentration. Sammelwerk: Sakonomernosti rasmeščen. Polesn. Iskopajemych 3 (1960) 550-587
- IVANOV, V.V. und ROZBIANSKAJA, A.A.: Geochimija indija v kassiterit-silikatno-sulfidnych rudach. Geochimija 1 (1961) 60-71
- IVANOV, V.V.: Indii v nekotorych izveržennykh porodach SSSR. Geochimija 12 (1963) 1101-1110
- IVANOV, V.V.: Indij. Sammelwerk: Geochimija, mineralogija i genetičeski tipi mestoroždenij redkich elementov. Tom I, Nauka, 1964
- IVANOV, V.V. und CHOLODOV, V.N.: Indij. Sammelwerk: Metally v osadočnych tolščach. Nauka, Moskva 1966, 187-205
- JASKÓLSKA, H. und MINCZEWSKI, J.: Determination of gallium and indium by neutron-activation method. Acta Cim. Acad. Sci. Hungary 32 (1962) 9-18
- JENTSCH, D.; FROTSCHER, I., SCHWERDTFEGGER, G. und SARFERT, G.: Quantitative Analyse auf Indium. Zeitschr. analyt. Chem. 8 (1955) 144
- JUBELT, R.: Petrographie und Petrogenese der „Metabasite“ im Sächsischen Granulitgebirge: Ber. geol. Ges. DDR 10 (1965) 5, 523-565
- KADA, M.O. and KAMEMOTO, Y.: Rapid microdetermination of indium by neutronen activation. Nature 19 (1963) 279
- KAISER, H.: Über die verschiedenen Verfahren zur Auswertung der Spektren bei quantitativen spektrochemischen Analysen. Spectrochimica Acta 2 (1941) 1
- KALKOWSKY, G.: Das Glimmerschiefergebiet von Zschopau im sächsischen Erzgebirge. Zs. Deut. Geol. Ges. 28 (1876) 682-749
- KAPPER, D. und FREYER, J.R.: The use of dithizon-cellulose acetate columns of increased capacity in the determination of indium by Pirce and Peck's neutronen-activation method. Analyst 87 (1962), 297
- KASAI, P.H.: Electron Spin Resonance of a Center in Fluorin-Doped Zinc-Sulfid. Journ. Of chemical physics 43 (1965) 11, 4143-4149
- KASPER, W.: Geochemische Untersuchungen am Felsithorizont. Diplomarbeit am Institut für Mineralogie und Lagerstättenlehre der Bergakademie Freiberg, 1965

- KNITZSCHKE, G.: Zur Erzmineralisation, Petrographie, Hauptmetall- und Spurenelementführung des Kupferschiefers im SE-Harzvorland. Freiburger Forschungsheft C 207, Leipzig 1966
- KOCH, O.G. und KOCH-DEDIC, G.A.: Handbuch der Spurenanalyse. Springer Verlag 1964
- KOMAROV, G.N. und NOVOROSOVA, L.E.: O povedenii olova i indija v kolomorfnyh mestoroždenija na Malom Chingane. Geochimija 8 (1959) 716-720
- KOMAROV, G.N. und NOVOROSOVA, L.E.: Indij v kolomorfnom kassiterite. Trudy, vyp.18 (1963), Eksperimental'no-metodičeskie issledovanija v oblasti mineralogii i geochimii redkich elementov.
- KORENMANN, I.M. u.a.: Untersuchung einiger Azofarbstoffe als Reagenzien für den Indiumnachweis. Zurnal analit. Chimii 12 (1957) 476-480
- KOSTA, L. und HOSTE, J.: Die Trennung sehr kleiner Indiummengen von Zink durch flüssig-flüssig Extraktion. Mikrochim. Acta (Wien) 1956, 790-796
- KRAMER, W.: Petrographische und geochemische Untersuchung der Porphyrgänge des Freiburger Raumes. Diplomarbeit am Institut für Mineralogie und Lagerstättenlehre der Bergakademie Freiberg, 1962
- KULIKOVA, M.F.: K geochimii gallija i indija v zone okislenija svinčovinkovyh mestoroždenij srednej azii. Geochimija 10 (1966) 1233-1246
- LANGE, H.: Genetische Probleme der Skarnlagerstätten im Erzgebirge. Z. Bergakademie 2 (1962) 65-68
- LANGE, H.: Zur Genese der Metabasite im Sächsischen Erzgebirge. Ein Beitrag zur Petrographie und Geochemie eklogitischer und amphibolitischer Gesteine. Freiburger Forschungsheft C 177, Leipzig 1965
- LANGE, H.: Geochemische Untersuchungen an Zinkblenden aus Skarnen. Vortrag: gehalten auf dem 41. Treffen des Fachverbandes Mineralogie der DGGW. Aue/Erzgebirge 13. Okt. 1966
- LAUBE, G.C.: Geologie die böhmischen Erzgebirges. 1. Teil, Geologie des westlichen Erzgebirges. Arch. Natureiss. Landesdurchforschung Böhmens 3, 3, Prag 1876, 208 Seiten
- LEHMANN, J.: Erläuterungen zur geologischen Karte. Blatt 95, Hohenstein-Limbach 1901

- LENTSCHIG, S.: Abriß der Geologie des Tharandt-Grillenburger Waldes. Wissenschaftl. Zeitschrift der TU Dresden 11 (1962) 5
- LEUTWEIN, F. und HERRMANN, G.: Kristallchemische und geochemische Untersuchungen über Vorkommen und Verteilung des Wismuts im Bleiglanz der kiesig-blendigen Formation des Freiburger Gangrevieres. Z. Geologie 3 (1954) 1039-1056
- LORENZ, W. und HOTH, K.: Die lithostratigraphische Gliederung des kristallinen Vorsilurs in der Fichtelgebirgisch-erzgebirgischen Antiklinalzone. Z. Geologie, Beiheft 44 (1964) 1 - 44
- LORENZ, W. und HOTH, K.: Die skarnhöflichen Horizonte des westlichen Erzgebirges. (Geologische Fragen der Skarnprognose im Erzgebirge, Teil 1). Z. Geologie 15 (1966) 7, 769-799
- MALACHOV, A.A.: O tipochimičeskich elementov v mineralach (na primere sfalerita). Geochimija 5 (1966) 556-566
- MANNKOPF und PETERS: Über quantitative Spektralanalyse mit Hilfe der negativen Glimmschicht im Lichtbogen. Zeitschr. f. Phys. 67 (1931) 444
- MARKS G.W. and JONES, B.M.: Method for the spectrochemical determination of beryllium, cadmium, zinc and indium in ore samples. Bureau of Mines Report (1948) 4363
- MARTENS, I.: Die Verteilung des Indiums aus bromwasserstoffsaurer Lösung. Forschungsbericht Nr. FE 285 am Institut für NE-Metalle Freiberg, 20.07.1962
- MATTHES, S.: Biotitführende Metabasiteinschaltungen im Serpentinivorkommen des sächsisch-fichtelgebirgischen Kristallins und ihre Ableitung. Min. petr. Mitt. 52 (1940)
- MEINEL, G.: Über lagerstättenkundliche Ergebnisse und Methodik der Erkundung von Erzvorkommen des spätvaristischen Magmatismus im Ostthüringer Schiefergebirge. Ber. D. Geol. Ges. der DDR 7 (1962) 2, 206-217
- MINCER, E.F.: Kristallochimičeskije kriterii izomorfizma v suščestvenno kovalentnych soedinenijach na primere sfalerita. Geochimika 4 (1964) 340-347
- MINCZEWSKI, J.; STOLRCZYK, U. und MARCENKO, Z.: Colorimetric determination of traces of indium in silicate minerals with dithizone and 5,7-dibromo-8-hydroxyquinolin. Chem. Anal. Warszawa (1961) 6, 51-62

- MOENKE, H.: Leitspurenelemente in variskischen und prävariskischen deutschen Graniten. Eine spektrochemische Analyse altersverschiedener Gesteine. *Chemie der Erde* 20 (1960) 227-300
- MOESTA, G.: Brüche und Porphyreffusionen im östlichen Erzgebirge. *Z. Deut. Geol. Ges. A, Abh.* 80 (1928)  $\frac{3}{4}$ , 343-401
- MÖBUS, G.: Petrographisch-tektonische Untersuchungen im Lausitzer Granitmassiv. *Abh. Deut. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Chemie, Geol. Biol., Jhrg.* 1955, Nr.8, *Abh. Z. Geotekt.* Nr.7, Berlin 1956
- MÖBUS, G.: Der Hornblendegranodiorit von Wiesa bei Görlitz, eine randliche Ausbildung des Lausitzer Granodioritmassivs. *Z. Geologie* 11 (1962) 509-528
- MÖBUS, G.: Beobachtungen im Grenzbereich Rumburger Granit – Lausitzer Granodiorit. *Mon. Ber. Deut. Akad. Wiss. Berlin* 6 (1964) 754-764
- NĚMEC, D.: Spurenelemente West-Moravischer Skarne als genetische Indikatoren. *Geochimija* 3 (1964) 219-229
- NĚMEC, D.: Beitrag zur geochemischen Typisierung vorvaristischer Skarngesteine der Böhmisches Masse. *Chemie der Erde* 25 (1966) 126-141
- NODDACK, I. und NODDACK, W.: Die Häufigkeit der chemischen Elemente. *Naturwissenschaften* 18 (1930) 757-764
- NODDACK, I. und NODDACK, W.: Die geochemischen Verteilungskoeffizienten der Elemente. *Svensk. Kemisk. Tidskrift* 46 (1934) 173-201
- NODDACK, I.: Über die Allgegenwart der chemischen Elemente. *Angew. Chemie* 49 (1936) 835-841
- NOVÁK, F.; TAČL, A. und BLÜML, A.: Distribuce india na Rejské žile u Kutné Hory. *Sb. Geol. Véd., sv. 2* (1962) 107-154
- OELSNER, O.W.: Die Abhängigkeit der Paragenesen erzgebirgischer Lagerstättenbezirke vom Intrusionsalter der zugehörigen Granite. *Freiberger Forschungsheft C* 3 (1952)
- OELSNER, O.W.: Die pegmatitisch-pneumatolytischen Lagerstätten des Erzgebirges mit Ausnahme der Kontaktlagerstätten. *Freiberger Forschungsheft C* 9, Ausgabe C 4, März 1952
- OELSNER, O.W. und TISCHENDORF, G.: Über einige Mineralvorkommen im Pyroxengranulit von Hartmannsdorf bei Karl-Marx-Stadt. *Z. Geologie* 6 (1957) 3, 278-288

- OELSNER, O.W. und BAUMANN, L.: Über die Konstruktion von Isothermflächen in einem Lagerstättenbezirk als Hilfsmittel zur Abschätzung möglicher Erzvorräte. Z. Neue Hütte 2 (1957) 205-213
- OSSENKOPF, P.: Petrographie des Felsithorizontes bei Freiberg. Diplomarbeit am Institut für Mineralogie und Lagerstättenlehre der Bergakademie Freiberg, 1964
- OWENS, E.E.: Radiochemische Überprüfung der Extraktion von Indium bei hoher Indiumkonzentration. Analytic. Chem. 32 (1960) 10, 1366-1367
- PAULING, L.: Die Natur der chemischen Bindung. 2. Auflage Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1964
- PAVLENKO, L.I. und DAVYDOVA, Z.M.: Die quantitative spektralanalytische Bestimmung kleiner Mengen von Ge, In, Tl in Silikatgesteinen. Žurnal analitičeskoj chimii 17 (1962) 2, 199-201
- PÄLCHEN, W.: Ein Beitrag zur Petrochemie saurer Magmatite des Osterzgebirges. Vortrag zum 39. Treffen des Fachverbandes Mineralogie am 21. und 22.10.1966 in Rostock
- PFEIFFER, L.: Beiträge zur Petrologie des Meißener Massivs. Freiburger Forschungsheft C 179, Leipzig 1964
- PHILIPSBORN, H.v. :Zur chemisch-analytischen Erfassung der isomorphen Variationen gesteinsbildender Minerale. Die Mineralkomponenten des Pyroxengranulits von Hartmannsdorf (Sa.). Chemie der Erde 6 (1930) 233-253
- PICOT, P. und PIERROT, R.: La roquesit, premier minéral d'indium:  $\text{CuInS}_2$ . Bull. Soc. Fr. Miner. Crist. 86 (1963) 580-584
- PIERCE, T.B. and PECK, P.F.: A rapid method for determining indium by neutron activation. Analyst 86 (1961) 580-584
- PIETZSCH, K.: Die Gneise des Sächsischen Erzgebirges. Z. Geologie 3 (1954) 391-412
- PIETZSCH, K.: Geologie von Sachsen. Berlin 1962
- PREUSS, E.: Beiträge zur spektralanalytischen Methodik. II. Bestimmung von Zn, Cd, Hg, In, Ge, Sn, Pb, Sb und Bi durch fraktionierte Destillation. Z. angew. Mineralogie 3 (1941) 8-20
- QUEISSER, W.: Methodische Untersuchungen zur geochemischen Zinnprospektion. Diplomarbeit am Institut für Mineralogie und Lagerstättenlehre der Bergakademie Freiberg, 1965

- RADKEVIČ, R.C.; KLINCOVA, A.P. und KOTEL'NIKOVA, L.L.: K geochimii sfaleritof sadonskogo mestoroždenija (severnyj kavkaz). Geochimija 5 (1963) 460-469
- RÄUBER, A. und SCHNEIDER, J.: Paramagnetische Resonanz von Fe<sup>3+</sup> Ionen in synthetischen kubischen ZnS-Kristallen. Z. Naturforsch. 17a (1962) 266-270
- RÄUBER, A. und SCHNEIDER, J.: Electron spin resonance of a luminescent center in aluminium-activated cubic ZnS single crystals. Physics Letters 3 (1963) 230-231
- REICH, F. und RICHTER, Th.: Vorläufige Notiz über ein neues Metall. J. f. prakt. Chemie 89 (1863) H.1, und 2., 441-442
- REINISCH, R.: Erläuterungen zur Geologischen Spezialkarte. Blatt 135, 2. Auflage, 1915
- REINISCH, R.: Erläuterungen zur Geologischen Spezialkarte. Blatt 143, 2. Auflage, 1924
- REINISCH, R.: Erläuterungen zur Geologischen Karte von Sachsen. Blatt Nr.72, Löbau-Herrenhut, 2. Auflage, Leipzig 1925
- ROSENBUSCH, H.: Elemente der Gesteinslehre. Stuttgart 1910
- RÖSLER, H.J.: Petrographisch-geochemische Untersuchungen des Niederbobritzscher Granits. Diplomarbeit am Institut für Mineralogie und Lagerstättenlehre der Bergakademie Freiberg, 1951
- RÖSLER, H.J.: Über die Hybridität der Granite. Freiburger Forschungsheft C 5 (1953) 63-67
- RÖSLER, H.J. und VOLAND, B.: Raspredelenie mineralov i rassejannych elementov v differncirovannom dolerite iz Gjuneberga (Tjuringiskij Les). Problemy geochimii, Nauka, Mosva 1965, 407-409
- RÖSLER, H.J. und LANGE, H.: Geochemische Tabellen. Leipzig 1965
- RÖSLER, H.J.: Kriterien und Methoden zur genetischen Unterscheidung varistischer und postvaristischer Lagerstätten. Freiburger Forschungsheft C 209, Leipzig 1966
- ROST, F.: Zur Stellung der Granatultrabasite des Sächsischen Granulitgebirges. Freiburger Forschungsheft C 119, 1961, 212-234
- ROZBIANSKAJA, A.A.: Die Bestimmung des Indiums in Kassiterit. Trudy inst. Min. geochim. i kristallochim. Redk. Elementov. Akad. Nauk SSSR, 1961, 138-141

- RUBESKA, I.: Spektrographische Bestimmung von Indium in mineralischen Stoffen. Acta geol. et geogr. Univ. Comenianae 6 (1961) 393-400
- RUSANOV, A.K. und ALEKSEEVA, V.M.: Methoden zur quantitativen Spektralanalyse von Mineralen und Lösungen. VII. Direkte Bestimmung von Tl, In, Ga in Zinkblenden. Zavodskaja Laboratorija 9 (1940) 66 (russ.)
- RUSANOV, A.K.; KHITROV, V.G. und BATOVA, N.T.: Direktspektrographische Bestimmung von Rubidium, Cäsium, Thallium und Indium in Silikaten. Žurnal anal. Chim. 14 (1959) 534-541
- SASTRY, A.V.R.: Qualitative und quantitative Untersuchungen an den gesteinsbildenden Mineralen der Metagabbrogesteine des Sächsischen Granulitgebirges. Dissertation, Univ. Leipzig, 1962 (unveröffentlicht.)
- SATTRAN, V.: Chemismus krušnohorských metamorfitu, předtercierních magmatitu a jejich vztah k metallogenezi. Rozpr. Českos. Akad. věd. R. mat. přír. věd 73 (1963) 11, 56 S.
- SAVARIZKI, A.N.: Einführung in die Petrochemie der Eruptivgesteine, Akademie Verlag, Berlin 1954
- SEIM, R.: Geologisch petrographische Bearbeitung des Schellerhauer Granitmassivs. Diplomarbeit, Bergakademie Freiberg, 1953
- SCHALCH, F.: Erläuterungen zur Geologischen Spezialkarte. Blatt Nr. 139, Annaberg, (Leipzig 1881)
- SCHARBERT, G.: Zur Nomenklatur der Gesteine im Granulitfazies. Tschermarks Min. Petr. Mitt. 8 (1963) 4, 591-598
- SCHEUMANN, K.H.: Über die petrogenetische Ableitung des roten Erzgebirgsgneises. Min. Petr. Mitt. 42 (1932) 413-454
- SCHEUMANN, K.H.: Über die petrographische und chemische Substanzbestimmung der Gesteinsgruppen der roten Gneise des Sächsischen Erzgebirges und der angrenzenden Räume. Min. Petr. Mitt. 50 (1938) 391-440
- SCHEUMANN, K.H.: Bemerkungen zur Genese der Gesteins- und Mineralfazies der Granulite. Z. Geologie 3 (1954) 99
- SCHEUMANN, K.H.: Die metatektisch veränderten Granulite des westlichen Granulitgebirges und ihr Mineralbestand. Ber. Geol. Ges. DDR 1 (1955)

- SCHEUMANN, K.H.: Über die Gneise des Erzgebirges – einige Bemerkungen zum Aufsatz von K. Pietzsch (1954). Z. Geologie 6 (1957) 3-40
- SCHEUMANN, K.H.: Das Kornerupingestein von Waldheim in seinem genetischen Zusammenhang. Abh. d. Sächs. Akad. Wiss. Z. Leipzig, math.-naturw. Kl. Bd. 47, H.2, Berlin, 1960
- SCHEUMANN, K.H. und HUCKENHOLZ, G.: Die Cordieritgneise und Granitgneise des Sächsischen Granulitgebirges. Neues Jb. Min. Abh. 96 /1961) 2/3, 131-161, (1961a)
- SCHEUMANN, K.H.: Über die Genesis des Sächsischen Granulits. Neues Jb. Min. Abh. 96 /1961) 2/3, 162-171, (1961b)
- SCHMIDT, K.: Zum Altersverhältnis der Rot- und Graugneisgruppe des erzgebirgischen Gneiskerns. Z. Geologie 7 (1958)
- SCHMIDT, K.: Zur tektonischen Analyse des sächsischen Erzgebirges. Abh. Deutsch. Akad. Wiss. Kl. Chem. Biol. Geol., Jg. 1958, Nr.2 (Abhandlungen zur Geotektonik Nr.18), Berlin 1959
- SCHNEIDER, J.; HOLTON, W.C.; ESTLE, T.L. und RÄUBER, A.: Electron Spin Resonance in selv-activated ZnS-crystals. Phys. Letters 5 (1963) 312-315
- SCHRÖCKE, H.: Sächsische Zinnlagerstätten, ihre Paragenesen und Altersstellung. Freiburger Forschungsheft C 3 (1962) 19-24
- SCHRÖCKE, H.: Zur Geochemie erzgebirgischer Zinnlagerstätten. Neues Jahrbuch Min. 87 (1955) 416-456
- SCHRÖN, W.: Die emissionsspektralanalytische Bestimmung von Germanium in Gesteinen und Mineralen. Bergakademie 7 (1966) 391-394
- SCHUCK, F.: Tektonisch-petrographische Studien am Mittweidaer Granitkörper. Abh. Sächs. Akad. Wiss. Zu Leipzig, Math. Phys. Kl. 39 (1927)
- SCHULZ, H.: Zur Petrographie und Geochemie des Lederschiefers im Gerauer Vorsprung (Ostthüringen). Dissertation, Bergakademie Freiberg 1967
- SCHULZE, H.: Petrographisch-geochemische Untersuchungen der Tharandter Porphyre. Diplomarbeit am am Institut für Mineralogie und Lagerstättenlehre der Bergakademie Freiberg, 1963
- SCHULZE, W.: Zur Methodik von Analysen durch Neutronenaktivierung. Zeitschrift für Elektrochemie 64 (1960) 1083-1088

- SCHUST, F.: Zu den Granitvarietäten des Eibenstocker Zinnreviers im West-  
erzgebirge. Z. angew. Geologie 11 (1965) 1, 4-11
- SCHÜTZEL, H.; KUTSCHKE, D. und WILDNER, G.: Zur Problematik der  
Genese der „Grauen Gneis“ des sächsischen Erzgebirges. (Zir-  
konstatistische Untersuchungen). Freiburger Forschungsheft C  
159, 1963
- SCHWEITZER, G. und COE, G.R.: Studies of the solvent extraction of in-  
dium oxinate. Analytica chim. Acta 24 (1961) 311-315
- SHAW, D.M.: The geochemistry of indium. Geochim. et Cosmochim. Acta 2  
(1952) 185-206
- SHAW, D.M.: The geochemistry of Ga, In, Tl. A Review. Phys. A. Chemistry  
of the Earth 11 (1957) 164
- SMALES, A.A.; SMIT, R. van and IRVING, H.: Determination of indium in  
rocks and minerals. Analyst 82 (1957) 539-549
- STECIAK, T.: Direct spectrographic determination of traces of indium and  
thallium in silicate ores. Chem. Anal. Warsawa 7 (1962) 503-508
- SVOBODA, J. u.a.: Regional Geology of Czechoslovakia, Part I, The Bohe-  
mian Massiv, Tertiary Volcanites. (Prag 1966) 554-581
- SZÁDECZKY-KARDOSS, E.: Über Migrationserscheinungen magmatischer  
und metamorpher Gesteinsbildungsprozesse. Freiburger For-  
schungsheft C 58, Berlin 1959
- TAYLOR, S.R.: Geochemical application of spark source mass spectrometry.  
Natur, London 205 (1965) 34-36 (1965a)
- TAYLOR, S.R.: Geochemical analysis by spark source mass spectrography.  
Geochimica et Cosmochimica Acta 29 (1965) 1243-1261-(1965b)
- TAYLOR, S.R.: Australites, Henbury impact glass and subgreywacke: a  
comparasion of the abundances of 51 elements. Geochimica et  
Cosmochimica Acta 30 (1966) 1121-1136
- TEUSCHER, E.O.: Quantitative Kennzeichnung der westerzgebirgischen  
Granite. N.Jb.Min. Beil. Bd. 69, Abt.A, Stuttgart 1935
- TISCHENDORF, G.: Zur Verteilung des Selens in Sulfiden. Freiburger For-  
schungsheft C 208, Leipzig 1966
- TÖLLE, H.: Lagerstättengenetische und geochemische Untersuchungen der  
schwarzen Zinkblende der Grube Himmelfahrt. Diplomarbeit am  
am Institut für Mineralogie und Lagerstättenlehre der Bergakade-  
mie Freiberg, 1955

- TROŠIN, JU.P.: O gallij-indijevom otnošeniji v sfaleritach Zabajkalja. *Geochimia* 4 (1962) 330-336
- TUREKIAN, K.K. und WEDEPOHL, K.H.: Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, Vol. 72 (1961) 2, 175-191
- VINOGRADOV, A.P.: Srednie sodržanija chimičeskich elementov v glavnyh tipach izveržennyh gornych porod zemnoj kory. *Geochimija* 7 (1962) 555-570
- VOLAND, B.: Differentiationserscheinungen am olivinführenden Dolerit der Höhen-Berge im Thüringer Wald (Bohrung Schnellbach 1/62). Teil I. Die petrographische Gliederung des Dolerits. *Geologie* 14 (1965) 1077-1101
- WAGER, L.R.; SMIT, J.R. van; IRVING, H.: Indium content of rocks and minerals from the Skaergaard intrusion. *Geochim. Et Cosmochim. Acta* 13 (1958) 81-86
- WAHLER, W.: Mechanische und chemische Aufbereitung von Mineralen und Gesteinen für geochemische Spurenanalysen. *N. Jb. Miner. Abh.* 101 (1964) 109-126
- WASTERNAK, J.: Ergebnisse tektonischer Untersuchungen in der Phyllithülle des sächsischen Erzgebirges. *Z. Geologie* 7 (1958) 3-6, 484-493
- WATZNAUER, A.: Die erzgebirgischen Granitintrusionen. *Z. Geologie* 3 (1954) 688-706
- WEBER, W.: Tektonische und petrographische Untersuchungen an den Graniten von Dsuun-Mod/Boroo im südwestlichen Chenteij Gebirge (MVR). Diplomarbeit am Geologischen Institut der Bergakademie Freiberg, 1966
- WIEDEMANN, F.: Zur Kenntnis der erzgebirgischen Rotgneise. *Z. Bergakademie* 3 (1963) 189-193
- WIEDEMANN, F.: Zum Kalium-Natrium-Haushalt im Kristallin des Erzgebirges. *Freiberger Forschungsheft C* 192 (1965)
- WOLF, J.: Zur Kenntnis der Porphyre des Teplitzer Beckens. *Sprechsaal* 63, Coburg 1930, 135-138
- ZIEGLER, M.: Die Trennung des Indiums von Aluminium durch Extraktion als Dibutylammonium-indium-sulfid. *Z. analyt. Chem.* 180 (1961) 348-350