

WB Geochemie/Mineralogie, Sektion Geowissenschaften, Bergakademie Freiberg

Zur Geochemie der Metasomatose in Zinnlagerstätten des Typs Potosí, Bolivien¹⁾²⁾

The Geochemistry of Metasomatism in Tin Deposits of the Potosí Type, Bolivia

Von B. VOLAND, Freiberg

Mit 5 Abbildungen

Abstract

On the basis of systematically sampled specimens and the petrographical examination of the metasomatic altered rhyodacites of the tin deposit of Cerro Rico de Potosí, Bolivia, the distribution of the major elements (SiO_2 , TiO_2 , P_2O_5 , Al_2O_3 , $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$, MgO , CaO , Na_2O , K_2O) and trace elements (F, V, Ga, Be, B, Cu, Nb, Sr, Pb, Zr, Sn, Co, Ba) is investigated. As a result, a model of the genetical, temporal and spatial evolution of the elements and their concentration is presented. This model gives statements to the geochemistry of metasomatic processes as well as allusions to the exploration of deposits of similar type. A comparison with tin deposits of the "greisen" type shows some general and common conformities in the geochemistry of the formation of primary tin deposits.

Zusammenfassung

Auf der Grundlage einer systematischen Probenahme und der petrographischen Untersuchung des metasomatisch veränderten Rhyodazits der Zinnlagerstätte Cerro Rico de Potosí, Bolivien, wurde die Verteilung der Hauptelemente (SiO_2 , TiO_2 , P_2O_5 , Al_2O_3 , $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$, MgO , CaO , Na_2O , K_2O) und der Spurenelemente (F, V, Ga, Be, B, Cu, Nb, Sr, Pb, Zr, Sn, Co, Ba) untersucht. Im Ergebnis wird ein Modell der genetisch-zeitlich-räumlichen Evolution der Elementkonzentration vorgestellt. Das Modell erlaubt Aussagen zur Geochemie der metasomatischen Prozesse und gibt Hinweise für die Suche von Lagerstätten des entsprechenden Typs. Ein Vergleich mit Zinnlagerstätten des „Greisentyps“ weist auf einige allgemeine gemeinsame Züge in der Geochemie der endogenen Zinnlagerstättenbildung hin.

1. Zur Stellung der Zinnlagerstätte Cerro Rico de Potosí innerhalb der bolivianischen Zinnlagerstätten

Der metasomatisch beanspruchte Rhyodazit des Cerro Rico de Potosí enthält eine der bedeutendsten Zinnlagerstätten Boliviens. Diese Lagerstätte ist ein typischer Vertreter der im mittleren Abschnitt des bolivianischen Zinnrückens vorkommenden Zinnlagerstätten.

Der nördliche Teil des Zinnrückens, der durch die Fortsetzung der peruanischen Ostkordillere in der Cordillera Muñecas, der Cordillera Real und der Cordillera Quimsa Cruz auf über 350 km Länge auf bolivianischem Territorium geographisch umschrieben ist, stellt in tektonischer Hinsicht ein Gebiet dar, das im Pliozän, ins-

1) Meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. H. J. RÖSLER, zum 60. Geburtstag gewidmet.

2) Sektionsveröffentlichungs-Nr. 1338.

besondere an seiner Westflanke, stark epirogenetisch herausgehoben und in der Folgezeit durch Erosion tief angeschnitten wurde. Hier treten in einem schmalen Streifen plutonische Gesteine granitischen Typs auf, an die pegmatitisch-pneumatolytische und hydrothermale Zinnlagerstätten gebunden sind, die AHLFELD und SCHNEIDER-SCHERBINA (1964) als mesozoische Bildungen ansehen. Altersbestimmungen nach der K-Ar-Methode durch EVERNDEN (1961) ergaben Werte zwischen 180 und $190 \cdot 10^6$ Jahren. In diese Gruppe gehören so bekannte Zinnlagerstätten wie Mina Fabulosa mit ihren Pegmatitgängen, Viloco und Chacaltaya mit pneumatolytischen Bildungen im Kontaktbereich und La Chojlla mit Greisenbildungen in den obersten dachnahen Granitbereichen und hydrothermalen Gangfüllungen im paläozoischen Dach der Granite. Diese Zinnlagerstätten zeichnen sich ferner durch eine zum Teil erhebliche Wolframitführung aus.

Ganz anderer Natur sind die Zinnlagerstätten im Bereich südlich des Arica-Cochabamba-Santa Cruz-Lineamentes. Dieses Gebiet ist weniger stark tektonisch herausgehoben als die nördlichen Teile. Parallel zur Verbreitung der Kordillere verbreitert sich hier auch der Zinngürtel. Von E nach W lassen sich mehrere parallele Lagerstättenzüge aushalten, die im wesentlichen an die Hauptantiklinale gebunden sind. Tektonisch werden diese Lagerstätten durch NE-SW streichende Störungen kontrolliert (WOLF 1976).

Deutlich zeichnet sich als substantieller Faktor der Zusammenhang dieser Lagerstätten mit dem sauren tertiären Vulkanismus dazitischer, rhyodazitischer und rhyolithischer Natur ab. Diese vulkanischen bzw. meist subvulkanischen Gesteine nahmen ihren Aufstiegsweg auf NW-SE bzw. NNW-SSE streichenden Störungen. Sie sind meist im Kreuzungsbereich mit der flacher einfallenden Flanke der Antiklinalen anzutreffen.

AHLFELD und SCHNEIDER-SCHERBINA (1964) geben für diese Lagerstätten neotertiäres Alter (Miozän/Pliozän) an, wobei sie sich auf K-Ar-Altersangaben von 7,8 bis $19 \cdot 10^6$ Jahren stützen (s. auch WOLF 1968; WOLF und PILOT 1980).

Diese Lagerstätten der Kassiterit-Sulfid-Formation zeichnen sich durch ihre komplizierten Paragenesen mit hydrothermalen Kassiterit, Sulfiden und Sulfosalzen des Zinns, Silbers und Bleis aus. Sie sind in den meisten Fällen durch ein ausgeprägtes horizontales und vertikales Zoning charakterisiert. Zu diesen Typen gehören so berühmte Lagerstätten wie Oruro, Coriviri, Llallagua (Siglo XX), Colquechaca, Maragua, Porco, Ubina, Chorolque, Iscaïca, Chocaya und nicht zuletzt Potosí. Eine weitere Gemeinsamkeit besteht darin, daß alle diese tertiären Vulkanite, in denen die Lagerstätten auftreten, mehr oder weniger metasomatisch verändert sind.

Am häufigsten sind die Lagerstätten im Bereich starker Serizitisierung angeschnitten. In den tieferen Bereichen der Lagerstätten Oruro, Llallagua, Colquechaca, Chorolque, Iscaïca und Chocaya ist ferner eine mehr oder weniger starke Turmalinisierung zu beobachten. Gewöhnlich nimmt die Anzahl der erzführenden Gänge und die Mineralisation im Bereich der Turmalinisierung nach der Teufe schnell ab. Eine gewisse Ausnahme stellen die Lagerstätten Morococala und Tasna dar. In Morococala befindet sich die Vererzung in metasomatisch beanspruchten Arkosesandsteinen (Cancañiri-Sandsteine), die silifiziert und turmalinisiert und zum Teil serizitisiert vorliegen. In Tasna befindet sich die Vererzung in turmalinisierten ordovizischen Schiefen; die Gänge erreichen hier zum Teil nur eine Teufe bis 60 m.

Es steht außer Zweifel, daß die Genese der Zinnlagerstätten dieses Typs im engen Zusammenhang mit den metasomatischen Prozessen zu sehen ist, die in den Nebengesteinen zu außerordentlich starken Veränderungen führten und offensichtlich günstige Bedingungen für die Erzabscheidung schafften.

Um ein möglichst vollständiges Bild über die metasomatischen Prozesse zu erhalten, wurde der Cerro Rico de Potosí zur Untersuchung ausgewählt.

Auf dieser im Jahre 1545 durch den spanischen Kapitän VILLAROEL entdeckten Lagerstätte ist durch den seit dieser Zeit intensiv betriebenen Bergbau ein zwar verwirrendes, aber umfangreiches Grubengebäude entstanden, welches zu Aufschlußverhältnissen geführt hat, die heute einen Einblick in ein nahezu 1000 m tiefes Profil durch den gesamten metasomatisch veränderten Rhyodazitstock gewähren.

Der Cerro Rico wurde auch deshalb ausgewählt, weil von dieser Lagerstätte, die in der Vergangenheit der größte Silberproduzent der Erde war, eine moderne Bearbeitung lagerstättengenetischer Aspekte fehlte, deren Kenntnis aber gleichzeitig Voraussetzung für weitere gezielte Sucharbeiten ist.

LINDGREN und CREVELING (1928) haben sich in erster Linie mit der Mineralisation der Gänge befaßt. JASKOLSKI (1933) bearbeitete das Eruptivgestein des Cerro Rico petrographisch und teilte erste chemische Vollanalysen mit. EVANS (1940) befaßte sich mit den Strukturen der Gänge des Systems Pailaviri. AHLFELD (1935) studierte das vertikale und horizontale Zoning der Mineralisation. Die schließlich umfangreichste Bearbeitung der Lagerstätte nahm TURNEAURE (1947, 1960) vor. Neuere und zusammenfassendere Arbeiten wurden durch RIVAS und CARRASCO (1968) sowie MURILLO et al. (1968) vorgelegt.

2. Die geologische Situation des Cerro Rico de Potosí

Der Cerro Rico erhebt sich kegelförmig südöstlich der Stadt Potosí bis in eine Höhe von 4790 m über den Meeresspiegel. Wie das schematische Profil (Abb. 1) zeigt, befinden sich an der Basis ordovizische Sedimente, über denen auf einer Erosionsoberfläche das Pailaviri-Konglomerat liegt. Dieses geht in den oberen Teilen in die Caracoles-Tuffe über, die aus feinen Brekzien und feingeschichteten Tuffiten bestehen. (Aus diesen Tuffiten beschrieb BERRY 1937 die reichste tertiäre Flora ganz

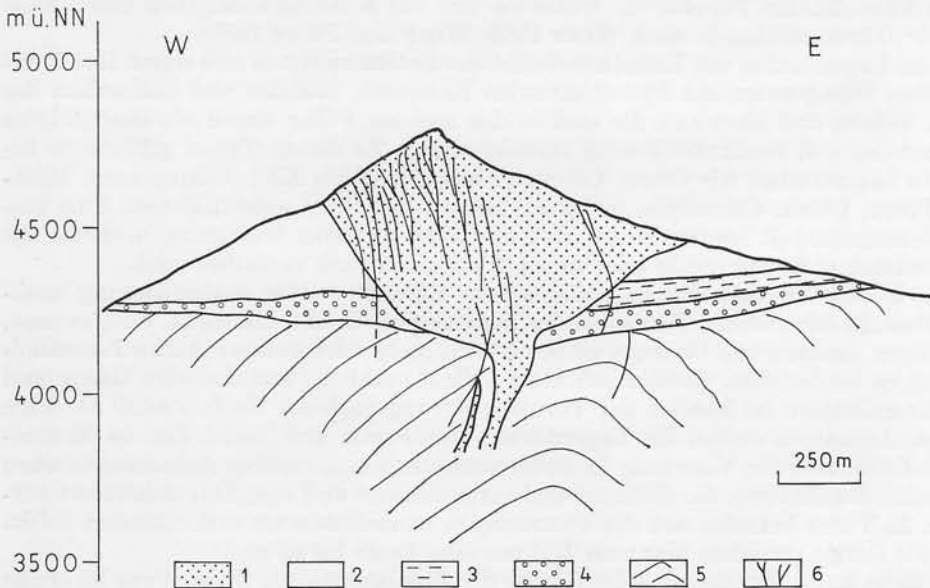


Abb. 1. Geologische Position des Rhyodazitstockes Cerro Rico de Potosí, Bolivien. 1 - Rhyodazit, 2 - Formation Caracoles (feingeschichtete Tuffe), 3 - Venus-Tuffe (andesitische Brekzien), 4 - Konglomerat Pailaviri, 5 - Ordovizium (undifferenzierte sandig-tonige Schiefer), 6 - Gangsysteme von W nach E: Bolivar, Animas, Zalle, San Antonio, Machumbre, Rica, Utne, Mendieta, Tajo Polo, Exaltacion.

Südamerikas mit nahezu 100 Spezies; er stellte diese Flora ins Pliozän. AHLFELD und BRANISA 1960 sprechen von miozänem Alter.)

Das gesamte Schichtpaket wurde durch den Rhyodazitstock durchschlagen. Durch die Erosion ist heute eine kegelförmige Spitze an der Oberfläche herausmodelliert worden. Die größte Ausdehnung des ovalen Stocks ist mit 1600 m in N-S-Richtung und 1200 m in E-W-Richtung beschrieben. Nach der Teufe verjüngt sich die trichterförmige Intrusion. In den tieferen Sohlen der Grube ist schließlich der Zufuhrkanal in Form eines flachgedrückten Schlauches aufgeschlossen.

Während LINDGREN und CREVELING (1928) den Cerro Rico als einen alten Vulkan ansehen, der durch die Erosion nicht mehr als 300 m abgetragen wurde, ist TURNEAURE (1960) der Auffassung, daß die Intrusion nicht die Oberfläche erreichte, also im subvulkanischen Bereich steckengeblieben ist. Die Intrusion hat offensichtlich miozänes Alter, wofür sich auch WOLF (1973) ausspricht.

Kontaktmetamorphe Beeinflussungen des Nebengesteins sind nur sehr schwach entwickelt. Im Meterbereich zum Kontakt finden sich vereinzelt Xenolithe des Nebengesteins im Intrusivkörper.

3. Zur petrographischen Zusammensetzung des Rhyodazites

Aussagen über das Edukt des heute in starker metasomatischer Überprägung vorliegenden Gesteins sind nicht ganz einfach. Das Gestein hat seine typische porphyrische Struktur und fluidale Textur erhalten. In der Literatur wurde es bisher als Quarzporphyr, Rhyodazit, Dazit und als Dazitoid beschrieben.

Lediglich die Quarzeinsprenglinge, die typische Korrosionserscheinungen, meist gerundete Formen, aber auch die Umrisse hexagonaler Bipyramiden des Hochquarzes zeigen, sind frisch erhalten. Als akzessorisches Mineral tritt im Quarz Zirkon auf, hin und wieder sind Flüssigkeitseinschlüsse zu beobachten. Die Menge der Quarzeinsprenglinge schwankt in den einzelnen Schliffen zwischen 1 und 25 Vol.-%, die durchschnittliche Häufigkeit liegt bei 4 Vol.-%. Die Größe der Quarzeinsprenglinge schwankt zwischen 1 und 7 mm; am häufigsten treten Quarze mit Korngrößen um 3 mm auf. Eine Teufenabhängigkeit der Quarzeinsprenglingsgehalte ließ sich nicht erkennen, so daß man von einer mehr oder weniger gleichmäßigen Verteilung der Quarzeinsprenglinge im Intrusivkörper sprechen kann.

Die Biotiteinsprenglinge sind in keinem Fall frisch erhalten, lediglich an der Form und Art ihrer Umwandlungsprodukte sind sie als solche noch zu identifizieren. Ihr Mengenanteil schwankt zwischen 1 und 6 Vol.-%, ihre durchschnittliche Häufigkeit liegt bei 3 Vol.-%. Auch für den Biotit konnte keine teufenabhängige Verteilung nachgewiesen werden.

Die Feldspäte sind ebenfalls vollständig verändert worden. Lediglich an der erhaltenen Form ihrer Negative bzw. Pseudomorphosen sind sie als solche ansprechbar. In der Hauptsache handelte es sich offensichtlich um Plagioklase. Einige wenige größere Einsprenglinge lassen die Vermutung zu, daß möglicherweise daneben auch Sanidin aufgetreten ist.

Die Feldspäte bildeten die häufigste Einsprenglingsart. In den Schliffen wurden zwischen 1 Vol.-% und maximal 32 Vol.-% durch Integration ermittelt. Die durchschnittliche Häufigkeit liegt bei 12 Vol.-%. Wie für Quarz und Biotit, ließ sich auch für die Feldspäte keine Teufenabhängigkeit hinsichtlich ihres Anteils an der Gesteinszusammensetzung feststellen. Akzessorisch treten Zirkon, Apatit und Kassiterit auf. Die Grundmasse wurde ursprünglich offensichtlich aus Quarz und Feldspat gebildet.

Auf der Grundlage von Messungen an 97 Dünnschliffen, die gemeinsam mit VILDOZO (1972) in Potosí ausgeführt wurden, kommen wir zu der Aussage, daß das Intrusivgestein des Cerro Rico vor der metasomatischen Beanspruchung einen mehr

oder weniger einheitlichen Körper darstellte, der sich aus etwa 20 Vol.-% Einsprenglingen und 80 Vol.-% Grundmasse zusammensetzte. (Durchschnittliche Häufigkeit der Einsprenglinge: Quarz: 4 Vol.-%, Biotit: 3 Vol.-%, Feldspäte: 12 Vol.-%.)

4. Die metasomatischen Veränderungen im Bereich des Intrusivkörpers des Cerro Rico

Die metasomatischen Prozesse im Bereich des Rhyodazitstockes haben zu einer ausgesprochen teufenabhängigen und starken Veränderung des gesamten Gesteinskörpers geführt.

Bereits in älteren Arbeiten weisen die Autoren (z. B. AHLFELD und SCHNEIDER-SCHERBINA 1964; WOLF 1973) auf eine starke Silifizierung in den obersten Bereichen, auf eine Serizitisierung in den mittleren Bereichen und eine zunehmende Propylitisierung in den tieferen Bereichen hin. In diesem Zusammenhang sei vermerkt, daß Prozesse der Chloritisierung keine Rolle gespielt haben.

Nach unseren mikroskopischen Untersuchungen und der Kartierung des gesamten Intrusivkörpers im Grubenbereich lassen sich 3 metasomatische Zonen oder Stockwerke unterscheiden (Abb. 2):

Zone der Silifizierung 4650 bis 4790 m ü. NN,

Zone der Serizitisierung 4200 bis 4650 m ü. NN,

Zone der Turmalinisierung 3800 bis 4200 m ü. NN.

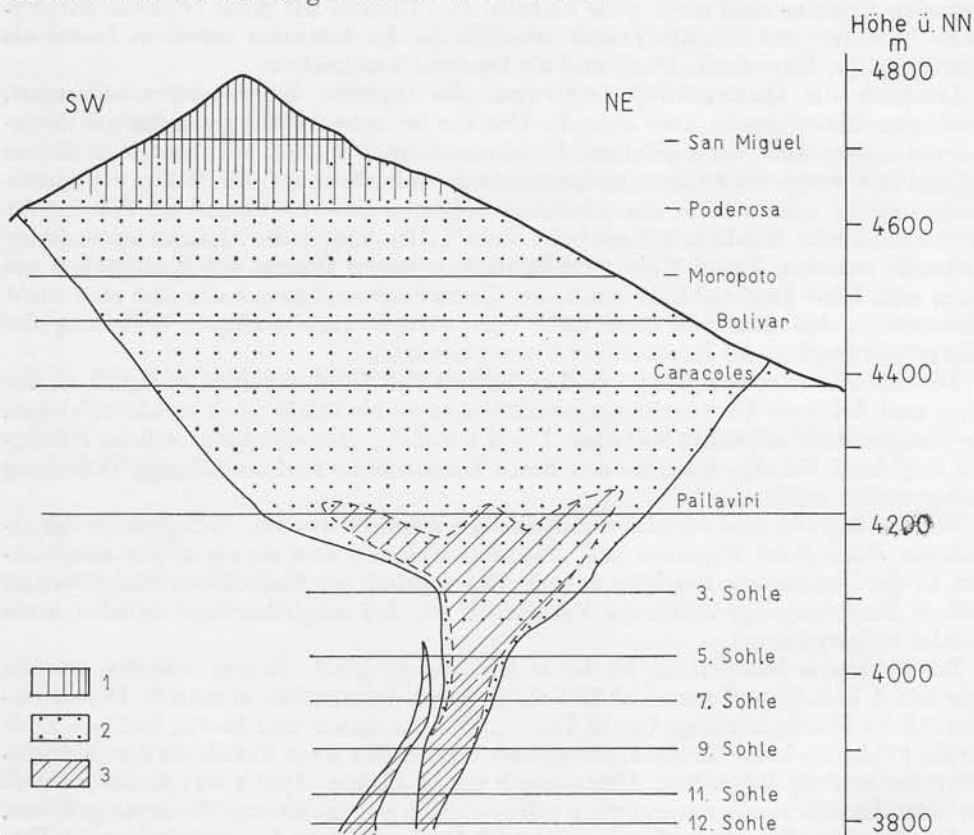


Abb. 2. Zonen der Metasomatose im Rhyodazitstock des Cerro Rico de Potosí, Bolivien. 1 - Silifizierung, 2 - Serizitisierung, 3 - Turmalinisierung.

4.1. Die Zone der Turmalinisierung

Im Bereich des Zufuhrkanals und in den untersten Teilen des Intrusivkörpers hat eine ausgesprochen starke Turmalinisierung stattgefunden. Zwischen 3814 m (der tiefsten zugänglichen Sohle) und etwa 4000 m ü. NN werden sowohl die Feldspäte als auch die Biotite und große Teile der Matrix nahezu vollständig durch Turmalin verdrängt. Der Turmalin füllt hier die ehemaligen Biotit- und Feldspateinsprenglinge mit feinen, zum Teil nadelförmigen Kristallen aus. Die optischen Daten (insbesondere der schwache Pleochroismus) des Turmalins sprechen für ein dem Dravit nahestehendes Glied.

Die oberen Teile der Zone der Turmalinisierung zwischen 4000 m und 4200 m ü. NN stellen bereits eine Übergangszone zur Zone der Serizitisierung dar. In dieser Übergangszone nimmt der Turmalin Gehalt ab. Turmalin ist nur noch als Sekundärprodukt in der Matrix des Gesteins zu beobachten, während die Biotit- und Feldspateinsprenglinge serizitisiert vorliegen. Verdrängungen des sekundären Turmalins durch Serizit konnten nicht beobachtet werden.

Offensichtlich erfolgte die Turmalinisierung in einer pneumatolytischen Phase der Metasomatose unter Borzufuhr.

4.2. Die Zone der Serizitisierung

Im Bereich zwischen 4200 m und 4650 m ü. NN unterlagen sowohl die Feldspäte als auch die Biotite und beträchtliche Teile der Matrix einer intensiven Serizitisierung.

In dem metasomatisch veränderten Biotit tritt neben Serizit teilweise sekundärer Quarz auf. Die ehemaligen Biotite sind meist stark durch Rutil, Leukoxen und nicht näher bestimmbar Oxide des Eisens getrübt. Nicht selten tritt gemeinsam mit diesen Sekundärprodukten Zinnstein auf. Lediglich der Zirkon ist in den beanspruchten Biotiten frisch erhalten.

Wie bereits erwähnt, sind die Feldspateinsprenglinge ebenfalls ohne Ausnahme verändert. Sie sind in der Zone der Serizitisierung vollständig serizitisiert, zum Teil mit sekundärem Quarz gefüllt bzw. durch Pyrit verdrängt.

Der Serizit wurde von uns röntgenographisch als 2M-Muskovit identifiziert. Etwaige Unterschiede zwischen Seriziten der Biotite, der Feldspäte oder der Grundmasse konnten nicht festgestellt werden.

4.3. Die Zone der Silifizierung

Die obersten Teile des Cerro Rico zwischen 4650 m und 4790 m ü. NN sind durch eine ausgesprochen starke Silifizierung charakterisiert. Das Gestein besteht hier nahezu vollständig aus Quarz, wobei die porphyrische Struktur noch gut zu erkennen ist. Die Sekundärprodukte in den ehemaligen Biotit- und Feldspateinsprenglingen sind nahezu vollständig (dort wo es sich nicht um sekundären Quarz handelt), offensichtlich durch die Einwirkung meteorischer Wässer, weggeführt, so daß sie als Hohlraum vorliegen. Die Grundmasse wird aus einem feinstkörnigen Quarzgefüge gebildet.

4.4. Die Pyritisierung

Während die Turmalinisierung, Serizitisierung und Silifizierung des Gesteins zu einer ausgesprochenen Stockwerksgliederung des gesamten Intrusivkörpers führten, hat die Pyritisierung (mit gewissen Einschränkungen für die zentralen Teile) das gesamte Gestein mehr oder weniger gleichmäßig erfaßt. Pyrit findet sich sowohl an Stelle der Biotit- und Feldspateinsprenglinge als auch in der Matrix. Er tritt sowohl in Form idiomorpher Kristalle als auch in Form feinsten Trümers auf. Lediglich die

zentralen Teile des Intrusivkörpers im Bereich um 4200 m ü. NN sind weniger stark von der Pyritisierung erfaßt. In den oberen Teilen des Cerro Rico ist der Pyrit oxydiert und liegt entweder als Goethit vor oder wurde als Sulfat gelöst.

5. Zur Verteilung der Hauptelemente im metasomatisch veränderten Rhyodazit

Die Verteilung der Hauptelemente (Tabelle 1) widerspiegelt deutlich die stockwerkartige Anordnung der Metasomatosezonen. Charakteristisch sind die hohen SiO_2 -Gehalte, die in der Zone der Silifizierung auf über 90 M-% ansteigen. Geht man davon aus, daß als Ausgangsgestein ein Rhyodazit mit 67 M-% SiO_2 (Durchschnitt für Rhyodazite nach TRÖGER 1930 in RÖSLER und LANGE 1975) vorlag, so kann man annehmen, daß im Prozeß der Metasomatose keine wesentlichen Mengen SiO_2 zugeführt wurden. Der hohe SiO_2 -Anteil in der obersten, silifizierten Zone ist als Ergebnis der Mobilisierung von SiO_2 aus den tieferen Bereichen des Intrusivkörpers zu erklären.

Tabelle 1. Chemismus des metasomatisch veränderten Rhyodazits des Cerro Rico de Potosí, Bolivien (in M-%)

Probe-Nr.	AQ 44	AQ 42	AQ 41	AQ 39	AQ 15	AQ 7	AQ 6	AQ 4	AQ 2
m ü. NN	4790	4700	4597	4518	4367	4205	4102	3974	3847
SiO_2	93,3	91,8	75,6	66,6	61,6	71,0	68,2	61,8	66,4
TiO_2	0,6	0,75	0,65	0,55	0,55	0,55	0,5	0,45	0,5
P_2O_5	0,07	0,26	0,21	0,31	0,30	0,14	0,34	0,22	0,64
Al_2O_3	1,9	2,2	12,3	11,8	12,6	12,3	12,6	12,2	13,6
Fe_2O_3	2,0	2,05	1,5	7,9	10,6	6,0	5,1	9,3	7,0
FeO	0,05	0,2	0,45	0,5	0,6	0,05	0,45	0,9	1,0
MgO	0,05	0,02	0,15	0,1	0,1	0,1	0,15	0,15	0,15
CaO	0,4	0,55	0,3	0,35	0,35	0,15	0,45	0,3	0,8
Na_2O	0,07	0,07	0,15	0,1	0,05	0,1	0,05	0,15	0,10
K_2O	0,05	0,10	2,9	2,9	2,9	3,1	3,3	1,8	2,2
GV	1,3	1,7	4,4	8,1	9,4	5,8	7,4	10,2	6,4
H_2O^-	0,1	0,10	0,4	0,30	0,35	0,3	0,9	0,9	0,4
	99,89	99,80	99,01	99,51	99,40	99,59	99,44	98,37	99,19

Ähnliches Verhalten weist das Titan auf, das ebenfalls in der silifizierten Zone leicht angereichert ist.

Die Al_2O_3 -Gehalte liegen in der Zone der Turmalinisierung und Serizitisierung mit etwa 12 M-% unter dem Durchschnitt für Rhyodazite (14,86 M-%; TRÖGER 1930 in RÖSLER und LANGE 1975).

Eine außerordentlich starke Abfuhr des Aluminiums fand in der Zone der Silifizierung statt. Hier sinken die Gehalte auf etwa 2 M-% ab. Eisen liegt hauptsächlich in der dreiwertigen Form vor. Generell kann festgestellt werden, daß die Eisengehalte von unten nach oben abnehmen.

Magnesium und Kalzium liegen mit ihren Gehalten deutlich niedriger als der Durchschnitt für Rhyodazite. Man muß also damit rechnen, daß sie während der Metasomatose abgeführt wurden. Das trifft auch für die niedrigen Na_2O -Gehalte zu, die sich leicht gegenläufig zum Kalium verhalten. Das Maximum der K_2O -Gehalte bei durchschnittlich 3 M-% widerspiegelt deutlich die Zone der Serizitisierung. Die Phosphorgehalte sinken systematisch im Profil von unten nach oben.

Wie aus den Angaben der Tabelle 1 ersichtlich ist, unterliegen die Gehalte der Hauptelemente bestimmten Schwankungen. Um die eventuelle Gesetzmäßigkeit dieser Schwankungen zu untersuchen, wurden für die Datenkollektive eines jeden Ele-

mentes die Streuung und Varianz im Gesamtprofil berechnet. Dabei zeigt sich, daß zwischen Streuung und Ionenradius im vorliegenden Fall ein möglicher gesetzmäßiger Zusammenhang der Art besteht, daß Ionen mit relativ kleinen und solche mit relativ großen Ionenradien die größte Streuung bzw. Varianz aufweisen (Abb. 3). Diese Tatsache wird als Ausdruck dafür gewertet, daß für die vollständige Entwicklung der metasomatischen Prozesse genügend Raum und Zeit zur Verfügung stand.

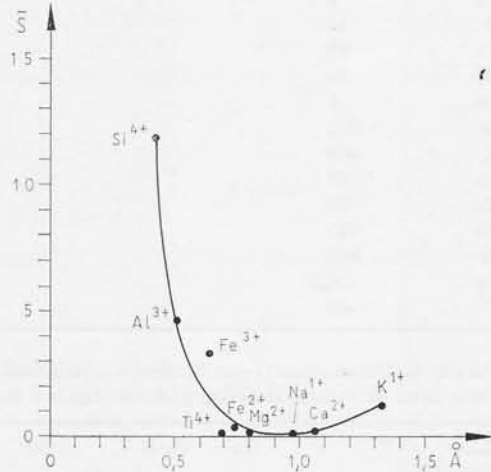


Abb. 3. Streuung und Ionenradius der Hauptelemente im metasomatisch veränderten Rhyodazit, Zinnlagerstätte Cerro Rico de Potosí, Bolivien.

6. Zur Verteilung der Spurenelemente im metasomatisch veränderten Rhyodazit des Cerro Rico

Die Spurenelementverteilung wurde an 43 ausgewählten Proben für 13 Elemente untersucht. Zur allgemeinen geochemischen Charakterisierung des metasomatisch veränderten Rhyodazits seien hier die Mittelwerte der Gehalte dem Durchschnitt für saure Gesteine (VINOGRADOV 1962 in RÖSLER und LANGE 1975) gegenübergestellt (Tabelle 2).

Es kann festgestellt werden, daß der Intrusivkörper im Gefolge metasomatischer Prozesse gegenüber den Clarke-Werten für saure Gesteine eine Anreicherung für eine Reihe von Elementen erfahren hat. Während V möglicherweise abgeführt wurde und Be in der Höhe des Clarke-Wertes liegt, weisen die Elemente Zr, Ba, Ga, Cu, F, Sr, Co, Nb, Pb, B und Sn eine in dieser Reihenfolge steigende Anreicherung auf.

Ohne auf weitere Einzelheiten einzugehen, soll zunächst festgestellt werden, daß der metasomatisch veränderte Rhyodazit durch eine ausgesprochene Fluor-, Bor- und Zinnspezialisierung charakterisiert ist.

Eine weitere Präzisierung der geochemischen Verhältnisse ergibt die profilmäßige Untersuchung der Spurenelementverteilung. (Die Durchschnittsgehalte sind in Tabelle 3 angegeben.) Hinsichtlich ihres allgemeinen Verhaltens sind deutlich 2 Gruppen zu unterscheiden. Die 1. Gruppe mit den Elementen F, V, Ga, Be, B und Cu weist eine allgemeine Abnahme der Gehalte von den tieferen nach den höheren Metasomatosezonen auf. Generell kann gesagt werden, daß für sie die Zone der Turmalinisierung und Serizitisierung eine Anreicherungszone und die Zone der Silifizierung eine Auslaugungszone darstellen.

Tabelle 2. Durchschnittsgehalte (in ppm) und Anreicherungsfaktoren zur geochemischen Charakteristik des metasomatisch veränderten Rhyodazits des Cerro Rico de Potosí, Bolivien

Element	Durchschnittsgehalt für saure Gesteine (VINOGRADOV 1962 in RÖSLER und LANGE 1975)	Durchschnittsgehalt im metasomatisch veränderten Rhyodazit	Anreicherungs- faktor
Sn	3	599	200
B	15	616	41
Pb	20	210	10,5
Nb	20	166	8,3
Co	5	36	7,2
Sr	300	1343	4,48
F	800	2216	2,77
Cu	20	43	2,15
Ga	20	34	1,7
Ba	830	1328	1,6
Zr	200	276	1,38
Be	5,5	5,8	1
V	40	26	0,65

Tabelle 3. Durchschnittliche Spurenelementgehalte im metasomatisch veränderten Rhyodazit des Cerro Rico de Potosí, Bolivien (Gehaltsangaben in ppm; n. b. = nicht analysiert)

Höhe über NN in m	F	V	Ga	Be	B	Cu	Nb	Sr	Pb	Zr	Sn	Co	Ba
4792	360	1	1	3	38	10	120	200	80	535	2000	80	6250
4700	440	10	4	4	33	7	66	1820	310	490	3000	58	5230
4597	2080	26	18	5	91	34	320	3000	660	490	1000	32	700
4518	3225	36	35	6	161	50	150	2700	640	240	100	24	760
4457	2200	17	29	5	490	16	166	2400	350	270	150	19	750
4367	2590	34	40	6	196	45	200	1900	420	220	196	26	410
4205	3120	36	63	9	1000	49	90	530	16	240	193	20	650
4102	3090	39	43	7	>1000	75	183	900	22	210	260	21	660
4035	n. b.	34	42	7	>1000	100	183	850	43	150	186	27	650
3974	2660	31	49	8	>1000	24	190	930	31	170	263	30	600
3915	n. b.	25	52	6	>1000	60	146	770	55	220	130	40	200
3847	2400	26	44	6	>1000	19	163	675	58	160	146	41	200
3814	n. b.	21	23	3	>1000	75	180	780	47	200	160	47	200

Die 2. Gruppe mit den Elementen Sr, Pb, Sn, Co, Zr und Ba weist eine allgemeine Zunahme der Gehalte von den tieferen nach den höheren Metasomatosezonen auf. Während Sr und Pb ihr Maximum in der Zone der Serizitisierung aufweisen, sind insbesondere Sn, Zr und Ba in der Zone der Silifizierung extrem angereichert. Wie in einem Chromatogramm zeigen sie die Zonen maximaler Anreicherung im Gefolge einer aufsteigenden Metasomatosefront an.

Für die Datenkollektive eines jeden untersuchten Spurenelementes wurden wiederum die Streuung und die Varianz berechnet. Auch in diesem Fall zeigt sich der schon erwähnte Zusammenhang, daß Elemente mit relativ kleinem Ionenradius, wie z. B. das Bor, und diejenigen mit relativ großen Radien, wie z. B. Sr, F und Ba, die größte Streuung der Gehalte im Profil aufweisen (Abb. 4). Diese Tatsache wird ebenfalls als Ausdruck für eine relativ vollständige Entwicklung der metasomatischen

Prozesse in Raum und Zeit bewertet. Lediglich Zinn(IV) weicht von diesem offensichtlich gesetzmäßigen Zusammenhang etwas ab. Geht man aber davon aus, daß Zinn unter solchen Bedingungen, wie sie hier vorliegen, gewöhnlich in Form des wesentlich größeren Fluorhydroxostannat-Komplexes mobil ist, so folgt es zwanglos dieser Gesetzmäßigkeit.

Ordnet man die Elemente nach den berechneten Variationskoeffizienten, so erhält man vom niedrigsten zum höchsten folgende Reihe: Be-V-Co-Cu-Nb-Ga-Zr-Pb-B-Sn-F-Sr-Ba.

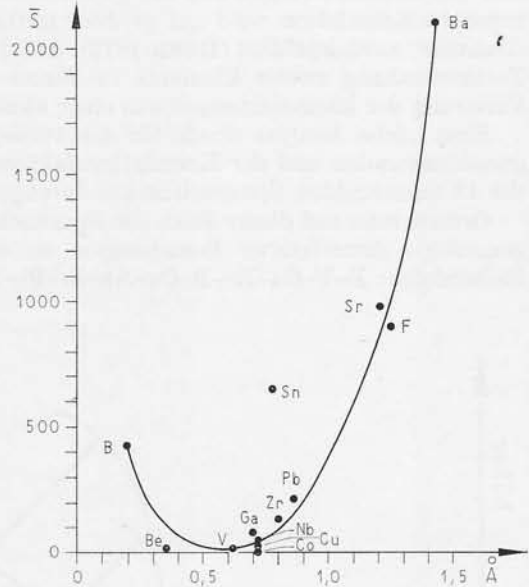


Abb. 4. Streuung und Ionenradius der Spurenelemente im metasomatisch veränderten Rhyodazit, Zinnlagerstätte Cerro Rico de Potosí, Bolivien.

Überträgt man nun die von GINSBURG (1963), RUNDKVIST (1966), GRIGORJAN und JANIŠEVSKIJ (1968) und DAHM (1972) bei der Behandlung primärer Dispersionsaureolen gewonnenen Erkenntnisse, so kann auch für den hier untersuchten Fall angenommen werden, daß die Variation in der Elementverteilung die Bedeutung von Diffusions- und Infiltrationsvorgängen bei der Entstehung der Metasomatosezonen anzeigt. Danach würde eine gleichmäßigere Elementverteilung auf eine stärkere Wirksamkeit der Diffusion und eine größere Ungleichmäßigkeit in der Verteilung der Elemente auf ein Überwiegen der Infiltration bei der Migration hinweisen (DAHM 1972).

Wird die obengenannte Variationsreihe im Sinne einer „Diffusions-Infiltrationsreihe“ gedeutet, so kommt man zu folgender Aussage: vom Be bis zum Ba nimmt die Wirksamkeit der Diffusion ab und die der Infiltration zu. Für die Elemente Be, V, Co, Cu und Nb scheint auf Grund ihrer relativ niedrigen Streuung bzw. Varianz der Vorgang der Diffusion von Bedeutung gewesen zu sein. Für die Elemente Ga, Zr und Pb gewannen hingegen die Infiltration an Bedeutung, die bei den Elementen B, Sn, F, Sr und Ba stark ausgeprägt war.

Zur Untersuchung des Prozesses der Metasomatose lassen sich eine Reihe weiterer Erkenntnisse, die bei der Bearbeitung primärer Aureolen gewonnen wurden, über-

tragen. Das betrifft insbesondere die Klärung der zeitlich unterschiedlichen Entwicklung einzelner Elementaureolen des geochemischen Hofes durch entsprechende Auswertung korrelativer Beziehungen zwischen den Elementen.

GRIGORJAN und KABLUKOV (1967) haben diese Methode zur Unterscheidung von Aureolen zeitlich verschiedener Vererzungen angewandt. DAHM (1972) übertrug sie auf die Analyse primärer Dispersionsaureolen erzgebirgischer Zinnlagerstätten.

Die von diesen Autoren ausgearbeitete Methode geht davon aus, daß „eine starke positive Korrelation zweier Elemente auf einen mehr oder weniger gleichzeitigen Absatz der Elementmengen aus der gleichen elementführenden Lösung deutet . . . Eine negative Korrelation wird auf größere zeitliche Differenzen der Elemente bzw. des Absatzes“ zurückgeführt (DAHM 1972). Auf diese Art wird also der genetisch-zeitliche Zusammenhang zweier Elemente im Sinne einer mehr oder weniger gleichzeitigen Fixierung der Elementmengen aus einer elementführenden Lösung verstanden.

Eine solche Analyse wurde für den vorliegenden Fall durch Berechnung der Regressionsgeraden und der Korrelationsfaktoren für die 78 möglichen Kombinationen der 13 untersuchten Spurenelemente durchgeführt (Tabelle 4).

Ordnet man auf dieser Basis die Spurenelemente hinsichtlich der Stärke ihrer gegenseitigen korrelativen Beziehungen, so erhält man folgende genetisch-zeitliche Reihenfolge: F-V-Ga-Be-B-Cu-Nb-Sr-Pb-Zr-Sn-Co-Ba. Die in dieser genetisch-

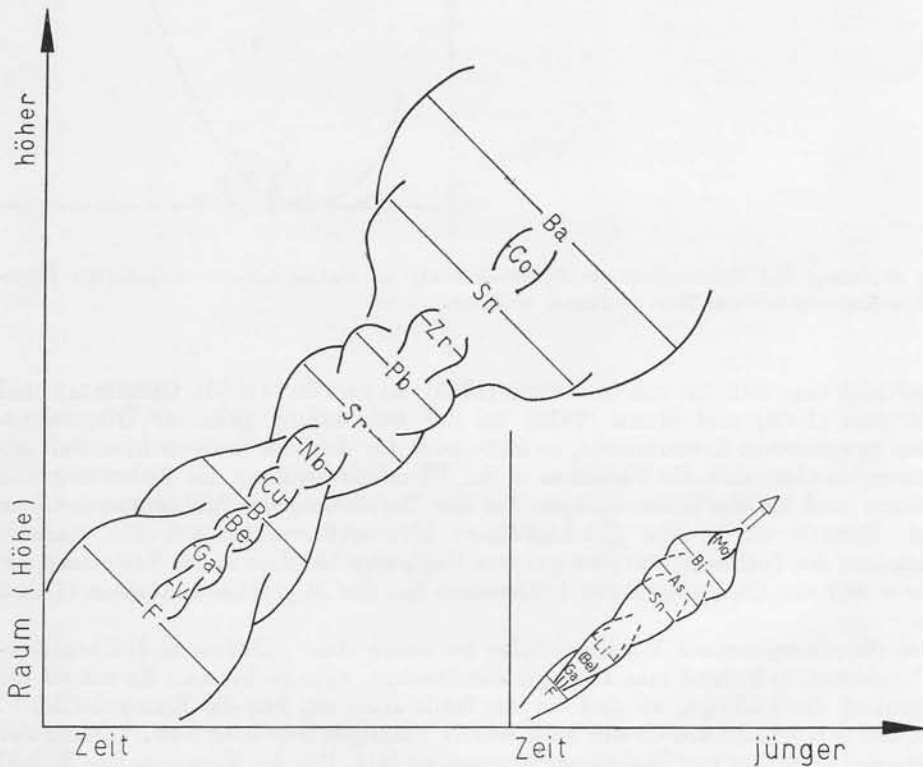


Abb. 5. Schema der zeitlichen und räumlichen Evolution von Elementkonzentrationen in der Zinnlagerstätte Cerro Rico de Potosí. Zum Vergleich (rechts unten) das von DAHM (1972) entwickelte Schema der zeitlichen und räumlichen Evolution einiger wichtiger Elementkonzentrationen in den erzgebirgischen Zinngrisenlagerstätten und ihren endogenen Aureolen.

Tabelle 4. Korrelationsfaktoren und genetisch-zeitliche Reihenfolge der Spurenelemente im metasomatisch veränderten Rhyodazit, Zinnlagerstätte Cerro Rico de Potosí, Bolivien

	F	V	Ga	Be	B	Cu	Nb	Sr	Pb	Zr	Sn	Co	Ba
F													
V	0,94												
Ga	0,88	0,80											
Be	0,82	0,79	0,87										
B	0,59	0,47	0,73	0,49									
Cu	0,82	0,61	0,44	0,29	0,54								
Nb	0,43	0,40	0,15	0,06	0,13	0,34							
Sr	0,12	0,08	-0,25	-0,14	-0,61	-0,20	0,30						
Pb	0,02	0,02	-0,03	-0,23	-0,75	-0,25	0,23	0,94					
Zr	-0,82	-0,71	-0,81	-0,58	-0,78	-0,57	-0,32	0,26	0,39				
Sn	-0,83	-0,72	-0,74	-0,53	-0,67	-0,55	-0,55	0,05	0,13	0,85			
Co	-0,90	-0,14	-0,71	-0,72	-0,36	-0,41	-0,40	-0,37	-0,19	0,63	0,72		
Ba	-0,91	-0,79	-0,75	-0,44	-0,60	-0,53	-0,60	-0,14	-0,003	0,79	0,91	0,80	

zeitlichen Reihenfolge links stehenden Elemente wurden im Prozeß der Metasomatose früher fixiert als die rechts stehenden.

Da uns gleichzeitig die räumliche Lage der Bereiche im metasomatisch veränderten Rhyodazit bekannt ist, in denen die Hauptmenge der untersuchten Elemente fixiert ist, läßt sich ein ähnliches Schema der zeitlichen und räumlichen Evolution der Elementkonzentrationen entwickeln, wie dies DAHM (1972) für erzgebirgische Zinnreisenlagerstätten zeigte (Abb. 5).

Vergleicht man die Ergebnisse, so kann man zumindest für die Elemente F, Ga, Be und Sn ein übereinstimmendes Verhalten in ihrer zeitlich-genetischen Evolution sowohl in den erzgebirgischen Zinnlagerstätten vom Greisentyp als auch den bolivianischen Zinnlagerstätten vom Typ Potosí feststellen.

7. Schlußbemerkungen

1. Aus den Untersuchungsergebnissen lassen sich einige wesentliche Suchkriterien für die Lagerstätten des Typs Potosí ableiten, die mit der genetisch-stofflichen Entwicklung im Zusammenhang stehen. Danach erscheinen alle jene subvulkanischen jungen Intrusionen im zentralbolivianischen Bergland zinnlagerstättenperspektivisch, die einer Metasomatose unterlagen. Innerhalb dieses Typs ist eine weitere Differenzierung hinsichtlich der Höflichkeit möglich. Bei Anschnitten im Bereich der Zone der Silifizierung dürften sehr gute perspektivische Aussichten, bei Anschnitten im Bereich der Zone der Serizitisierung gute und bei Anschnitten im Bereich der Zone der Turmalinisierung reduzierte Aussichten für das Vorhandensein von Zinnmineralisationen vorliegen.

Für eine Erweiterung der Prognosekriterien sind vor allem Untersuchungen der strukturellen Faktoren und Untersuchungen der metasomatisch beanspruchten feldspatführenden Sedimentite notwendig.

2. Stellt man auf der Basis dieser Untersuchungsergebnisse die allgemeinen Züge übereinstimmender geochemischer Prozesse heraus, die zur Bildung endogener Zinnlagerstätten des Greisentyps und des Typs Potosí führten, so kann man folgende Feststellungen treffen:

Voraussetzung für die Bildung endogener Zinnlagerstätten des Typs Potosí ist die Abspaltung wäßriger Restlösungen aus einem tiefer gelegenen Herd am Ende der intrusiven Aktivität. Diese Restlösungen müssen bereits einige geochemische Besonderheiten aufgewiesen haben, um während und nach ihrem Aufstieg auf vorgezeichneten tektonischen Wegen (Zufuhrkanal des Rhyodazitstockes) intensive metasomatische Wechselwirkungen auslösen und vollziehen zu können.

Die Untersuchung der Spurenelementverteilung im metasomatisch beanspruchten Rhyodazit lassen darauf schließen, daß die geochemischen Besonderheiten insbesondere in einer hohen Fluoraktivität begründet sein müssen. Neben Fluor war die Restlösung ferner durch eine hohe Boraktivität charakterisiert. Sie lösten eine intensive Metasomatose des gesamten Rhyodazitkörpers aus, in deren Ergebnis insbesondere die Biotite und die Feldspäte beansprucht wurden. Im Gefolge einer aufsteigenden Metasomatosefront sind die Stockwerke der Turmalinisierung, der Muskovitisierung und der Silifizierung entstanden. Ähnlich wie im Falle der postmagmatisch-metasomatischen Prozesse bei der „Vergreisung“ verlief dieser Vorgang unter ständigem Wechsel des pH -Regimes und führte zu einer zonalen Auslaugung und Anreicherung der Elemente.

Es kann somit festgestellt werden, daß die allgemeinen Züge des Modells der Genese endogener Zinnlagerstätten, wie es von TISCHENDORF (1968, 1969, 1971) für die Lagerstätten des „Greisentyps“ ausgearbeitet wurde, in bestimmtem Umfang auch ihre Gültigkeit für die Genese von Zinnlagerstätten des Typs Potosí haben.

Literatur

- AHLFELD, F., Neue Beobachtungen am Cerro von Potosí. *Z. prakt. Geol.* **43** (1935), 167-171.
- Die zonale Anordnung der Erzlagerstätten in der bolivianischen Mineralprovinz. *N. Jb. Miner., Abh.* **91** (1957), 329-350.
- BRANISA, L., *Geologia de Bolivia*. La Paz 1960.
- SCHNEIDER-SCHERBINA, A., Los yacimientos minerales y de hidrocarburos de Bolivia. Ministerio de Minas y Petroleo, Departamento Nacional de Geologia, Boletín No. 5 (Especial). La Paz 1964.
- BERRY, E. W., The fossil flora of Potosí, Bolivia. The John Hopkins University, Studies in Geology No. 13 (1937), 9-67.
- DAHM, K.-P., Fortschritte der Metallogenie im Erzgebirge. Gesetzmäßigkeiten in der Ausbildung der primären Dispersionshöfe von Zinnlagerstätten im Erzgebirge. *Geologie* **21** (1972) 4/5, 521-535.
- EVANS, D., Structure and mineral zoning of the Pailaviri section, Potosí, Bolivia. *Econ. Geol.* **35** (1940), 737-750.
- EVERNDEN, I. F., Edades absolutas de algunas rocas igneas en Bolivia por el metodo Potasio-Argon. *Soc. Geol. Bol. Noticiero* No. 2, La Paz 1961.
- GINSBURG, I. I., Grundlagen und Verfahren geochemischer Sucharbeiten auf Lagerstätten der Buntmetalle und seltener Metalle. Akademie Verlag, Berlin 1963.
- GRIGORJAN, S. V., und KABLUKOV, A. D., Die Verwendung der Korrelationsanalysen bei der Interpretation geochemischer Bemusterungen. *Z. angew. Geol.* **13** (1967) 1, 16-19.
- JANIŠEVSKIJ, I. M., Endogene geochemische Aureolen von Erzlagerstätten und ihre Verwendung bei der Suche verborgener Vererzungen. *Izd-vo Nedra, Moskva* 1968 [russisch].
- JASKOLSKI, S., Les gisements argento-stanniferes de Potosí e Bolivie. *Arch. Min. Soc. Sci., Warschau* **9** (1933), 47-92.
- LINDGREN, W., und CREVELING, I. C., The ores of Potosí, Bolivia. *Econ. Geol.* **23** (1928), 233-262.
- MURILLO, J., CORDERO, G., und BUSTOS, A., Geologia y yacimientos minerales de la región de Potosí. Tomo II - Parte Minera Servicio Geologica de Bolivia. Boletín No. 11 (1968) Junio, 1-187.
- RIVAS, S., und CARRASCO, S., Geologia y yacimientos minerales de la región de Potosí. Tomo I - Parte Geologia Servicio Geologico de Bolivia. Boletín No. 11 (1968), 1-95.
- RÖSLER, H. J., und LANGE, H., *Geochemische Tabellen*. 2. Aufl. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1975.
- RUNDKVIST, D. V., Über den Einfluß der Verteilung der Temperaturen der Gesteine auf die Vorgänge der metasomatischen hydrothermalen Mineralbildung. *Zap. vses. miner. obšč.* **95** (1966) 5, 509-525 [russisch].
- TISCHENDORF, G., Das System der metallogenetischen Faktoren und Indikatoren bei der Prognose und Suche endogener Zinnlagerstätten. *Z. angew. Geol.* **14** (1968) 8, 393-405.
- Über die kausalen Beziehungen zwischen Granitoiden und endogenen Zinnlagerstätten. Fakten und Modellvorstellungen. *Z. angew. Geol.* **15** (1969) 7, 333-343.
- Zu Problemen der Metallogenie in der Deutschen Demokratischen Republik. III. Das System metallogenetischer Faktoren und Indikatoren als Grundlage für die Prognose endogener-epigenetischer Zinnlagerstätten im Erzgebirge und der Versuch der Ableitung eines allgemeinen metallogenetischen Wirkprinzips. *Z. angew. Geol.* **17** (1971) 3, 81-88.
- TURNEAURE, F. S., Estudio comparativo de los mayores depositos minerales de Bolivia Central. *Econ. Geol.* **55** (1960) 2, 217-251 und 574-604.
- MARVIN, T. C., Notas preliminares sobre la geologia del distrito Potosí. *Mineria Boliviana* **4** (1947), No. 36.
- VILDOZO, W., Petrografia y Genesis del Stock del Cerro Rico de Potosí. Ingenieurarbeit, Universidad „Tomás Frías“, Potosí 1972 (unveröffentlicht).
- WOLF, M., Die bolivianischen Zinnlagerstätten und einige neue Aspekte ihrer genetischen Deutung. *Bergakademie* **20** (1968) 6, 319-323.

- Zum Magmatismus der Cordillera de Potosí in Bolivien. Freibg. Forsch.-H. **C 275** (1973).
- Zur Metallogenie und Lagerstättenhoffigkeit der Cordillera de Potosí in Bolivien. Freibg. Forsch.-H. **C 294** (1975).
- NE-SW gerichtete Bruchsysteme des Zentralbolivianischen Berglandes und ihre metallogene-tische Bedeutung. Freibg. Forsch.-H. **C 315** (1976), 7-38.
- PILOT, J., Physikalische Alter einiger magmatischer Gesteinskomplexe des Departements Po-tosí, Bolivien. Z. geol. Wiss. **8** (1980) 6, 709-726.

Anschrift des Verfassers: Dr. rer. nat. BERND VOLAND, WB Geochemie/Mineralogie, Sektion Geowissenschaften, Bergakademie Freiberg, DDR - 9200 Freiberg (Sa.), Brennhausgasse 14.