

**DIE METALLOGENETISCHE ENTWICKLUNG  
DES KRIVOY ROG-EISENERZBEZIRKES  
IM UKRAINISCHEN SCHILD**

vorgelegt von  
Diplom-Ing. Geologe  
Germain Marie M. Mboudou  
aus Kamerun

Von der Fakultät VI – Bauingenieurwesen und  
Angewandte Geowissenschaften  
der Technischen Universität Berlin  
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften  
- Dr. rer. nat. -  
genehmigte Dissertation

Tag der wissenschaftlichen Absprache: 03. August 2001

Prüfungsausschuss:

Vorsitz:	Prof. Dr. Wolff
Berichter:	Prof. Dr. Germann
Berichter:	Prof. Dr. Halbach (FUB)
Berichter:	P.D. Dr. Matheis

Berlin 2001

D 83

## ZUSAMMENFASSUNG

Die Eisenerzprovinz Krivoy Rog im Zentrum des Ukrainischen Schildes repräsentiert ein etwa 120 km langes und 2 bis 10 km breites frühproterozoisches Becken, das sich innerhalb der submeridional-streichenden Krivoy Rog-Kremenchug-Zone (KRK) befindet. Diese Zone fällt durch ihre komplizierte Tektonik auf und trennt die proterozoische vulkanisch-sedimentäre Ingul-Inguletsk-Mikroplatte im Westen vom archaischen Dnjepropetrovsk-Block im Osten. Dieser Block hat sich aus einem Grüngesteinsgürtel entwickelt und wurde bereits im Archaikum konsolidiert.

Die struktur-geologische Analyse der KRK belegte die tektonische Entwicklung dieser Zone, die sich durch die Bildung von Störungszonen (primären, sekundären und tertiären) charakterisiert. Diese Entwicklung stand im Zusammenhang mit Einengungsvorgängen der Erdkruste und leitete die Struktur des Krivoy-Rog-Beckens ein.

Mit Hilfe von geochemischen Untersuchungen an den Gesteine der Krivoy Rog-Serie und insbesondere der " banded iron formation " (BIF) wurde versucht, neue Erkenntnisse zur Metallogene Krivoy Rogs zu gewinnen.

Die statistische Auswertung der geochemischen Daten in Kombination mit erzmikroskopischen und Dünnschliffuntersuchungen zeigen, daß die Krivoy Rog-BIF lithologisch in Cherts, Cherty BIF, Shales, Shaly BIF, alkalisch alterierte und verwitterte BIF unterteilt werden kann. Das ist auf eine laterale geochemische und erzmineralogische Fazies-Entwicklung zurückzuführen. Die Untersuchungen der Haupt- und Spurenelementverteilung sowie der SEE-Verteilungsmuster belegen, daß die Krivoy Rog-BIF aus Mischungen von submarinen, hydrothermalen Lösungen und Meerwasser gebildet wurden. Dabei stammen Fe und SiO<sub>2</sub> meistens aus hydrothermalen Fluiden.

Shales und Shaly BIF bildeten sich im Schelfbereich, wo die terrigene, klastische Zufuhr während der primären Sedimentationsphase intensiv war. Dagegen traten Cherts im Tiefenbereich auf.

Die Platznahme und die Entwicklung der Krivoy Rog-BIF erfolgte in vier Hauptphasen:

- In einer hydrothermal-sedimentären Phase, wurden die meist eisenreichen Sedimente, abhängig von transgressiven und regressiven Sedimentationsphasen, abgelagert.
- Während einer tektonisch-metamorphen Phase, wurde die Krivoy Rog-Serie und damit auch die BIF gefaltet, geschert und regional-metamorph überprägt. Dadurch entstanden Cherts und Shales. Eine zweite Metamorphose (Amphibolitfazies), parallel zur Bildung der sekundären Störungszonen, führte zur Rekristallisierung der tonigen und kieseligen Sedimente.
- Eine post-metamorphe Phase ist durch eine intensive hydrothermale Alkali-Metasomatose in den existierenden sekundären und neue gebildeten tertiären Störungszonen markiert. Dies führte zur Bildung alkalisch alterierter BIF, die Ägirin-Hämatit-Quarz oder Riebeckit-Magnetit-Quarz als Mineral-Paragenese führen.
- Eine Verwitterungsphase erzeugte tiefgreifende mineralogische Veränderungen an primären Störungen und in Oberflächennähe. Göthit- und Martit-reiche BIF sind auf diese Endphase der metallogenetischen Entwicklung der Krivoy Rog-BIF zurückzuführen.

Beim Vergleich der Krivoy Rog-Erzhorizonte mit präkambrischen Eisenformationen anderer Erzbezirke unter geochemischen, erzmineralogischen und strukturellen Gesichtspunkten, fallen ein höher Metamorphosegrad (Amphibolitfazies) bei den Krivoy Rog-Erzen und die starke Überprägung durch alkalische Metasomatose und Verwitterungsprozesse auf.

## ABSTRACT

The iron ore's Province Krivoy Rog in the central part of the Ukrainian Shield represents about 120 km long and 2 to 10 km large early Proterozoic basin within the submeridional striking Krivoy Rog-Kremenchug's zone (KRK). This zone is folded and thrust, separating the westerly Proterozoic volcanic sedimentary microplate Ingul-Inguletsk from the easterly situated Dnjepropetrovsk block. The Dnjepropetrovsk block, derived from green stone belts, was stabilised in latest Archean.

The geostructural analysis of the Krivoy Rog-Kremenchug zone revealed the tectonic evolution of this zone, through the emplacement of primary, secondary and tertiary fault systems. This evolution resulted from the compression of the earth crust and the following deformations lead to the Krivoy Rog structure.

The geochemical investigations of rocks units of the Krivoy Rog's Serie and particularly the banded iron formation (BIF) lead to a new metallogenetic approach of the Krivoy Rog basin.

The statistical interpretation of the geochemical data related to ores microscopy, thin section and lithological investigations revealed cherts, cherty BIF, shales, shaly BIF, alkaline and weathered BIF within Krivoy Rog-iron ores. These observations indicate lateral geochemical and mineralogical facies evolution.

The investigations based on major, trace elements distribution and REE patterns prove that the Krivoy Rog-BIF have a mixed origin of submarine hydrothermal with sea water. Most of the Fe and SiO<sub>2</sub> derived from hydrothermal fluids. Shales and shaly BIF were deposited and supplied by clastic and terrigenous inputs within the shelf during the primary sedimentation stage. Most cherts originated in deep areas.

The Krivoy Rog-BIF took place in four major phases:

- The hydrothermal sedimentary stage in which most of the iron rich sediments were deposited.
- During the tectonic-metamorphic stage, the Krivoy Rog-serie has been folded, thrust and regionally metamorphosed. Cherts and shales were emplaced. The second metamorphism stage (amphibolitic) in relation with the forming of E – W directed secondary fault systems permitted the crystallisation of clayed and silicious sediments.
- An alkaline hydrothermal activity within the existed secondary and new formed tertiary fault systems characterises the post metamorphic stage. It is interpreted as a metasomatic process which leads to the forming of alkaline altered BIF with new mineral paragenesis like aegirin-hematite-quartz or riebeckite-magnetite-quartz.
- The mineralogical changes through the deep weathering at primary fault systems and mineralised exposed zones allowed the formation of martite and goethite rich BIF which marked the final stage of the metallogenetic evolution of the Krivoy Rog-BIF.

The comparison of the Krivoy Rog-BIF with Precambrian iron formations elsewhere from a geochemical, ore mineralogical and structural point of view, showed a high grade metamorphism (amphibolitic grade), the evidence of alkaline metasomatic and weathering processes in Krivoy Rog.

## RESUME

La province riche en minerai de fer de Krivoy Rog située au centre du craton Ukrainien représente un bassin néoprotérozoïque d'environ 120 km de longueur et de 2 à 10 km de largeur, intercalé dans la zone de failles de Krivoy Rog-Kremenchug (KRK) qui s'étend selon la direction Nord, Nord-Est. Cette zone remarquable par sa structure allongée, sépare la microplaque volcanique-sédimentaire du protérozoïque Ingul-Inguletsk (à l'Ouest) du block de Dnjiopetrovsk (à l'Est). Ce block dérivant de la ceinture de roches vertes se stabilisa à l'Ere archéenne.

L'analyse géostructurale mit en évidence l'évolution tectonique de la zone de fracture de Krivoy Rog-Kremenchug (KRK), se traduisant par la présence de systèmes de failles primaire, secondaire et tertiaire. Cette évolution semble être en relation avec la compression de l'écorce terrestre. Les déformations relevantes de ce processus impliquèrent la structure de Krivoy Rog.

Une nouvelle approche métallogénétique du bassin de Krivoy Rog a été suggéré à l'aide de l'étude géochimique des roches de la série de Krivoy Rog et en particulier de la "banded iron formation" (BIF)

L'interprétation statistique des données géochimiques combinées à l'étude microscopique du minerai et des lames minces revèlent lithologiquement des minerais de type cherts, cherty BIF, shales, shaly BIF, des BIF marqués par une métasomatose alcaline et des BIF résultant d'une érosion profonde dans la formation ferrifère. Ces différents types traduisent une évolution des facies géochimique et minéralogique.

L'étude de la distribution des éléments majeurs et mineurs ainsi que celle des spectres de terres rares (REE) prouve que la Krivoy Rog-BIF tient sa source d'un mélange de fluides hydrothermaux et de l'eau de mer. Cependant le Fe et la SiO<sub>2</sub> proviennent en majorité des solutions hydrothermales.

Les shales et shaly BIF se formèrent dans la zone de shelf où ils furent contaminés par des apports détritiques pendant la phase initiale de sédimentation. Par contre les cherts relèvent des zones de sédimentation profondes.

La mise en place et l'évolution de la Krivoy Rog-BIF impliquent quatre phases principales:

- une phase hydrothermale sédimentaire pendant laquelle la plupart des sédiments contenant du Fe et de la SiO<sub>2</sub> se sont déposés, dépendants des mouvements de transgression et regression.
- Durant la phase tectonique-métamorphique, la série de Krivoy Rog se plissa, se fractura et fût affectée par un métamorphisme régional. Il en resulta la mise en place des cherts et shales. La deuxième étape métamorphique (degré amphibolitique) lié à la formation des zones de failles secondaires de direction Est-Ouest, permit la recristallisation des sédiments argileux et siliceux.
- Pendant la phase post-métamorphique se déclencha une activité hydrothermale de nature alcaline dans les failles secondaires existantes et surtout dans les failles tertiaires nouvellement formées. Celle-ci fut interprétée comme métasomatose entraînant la formation des BIF alcalins, d'où la présence de nouvelles paragenèses telles que l'augite-hématite et quartz ou alors ribeckite-magnetite-quartz.
- Les changements sur le point de vue minéralogique liés à une altération profonde le long des failles primaires ainsi que l'altération d'affleurements minéralisés aboutit à la formation des BIF riches en martite et goëthite, marquant ainsi la phase finale de l'évolution métallogénique de la Krivoy Rog-BIF.

La comparaison de la Krivoy Rog-BIF sous des aspects géochimique, microscopique et structural avec d'autres formations ferrifères du Précambrien la distingue de celles-ci par son degré de métamorphose élevé (facies amphibolitique), une métasomatose de nature alcaline et une altération chimique non négligeable.

## Vorwort

Die vorliegende Arbeit ist das Ergebnis geologischer und geochemischer Untersuchungen, die ich in Rahmen einer Hochschul-Zusammenarbeit zwischen der Technischen Universität Berlin, der Russian People's Friendship University Moscow und dem Geochemisch-mineralogischen Institut der Akademie der Wissenschaften der Ukraine durchgeführt habe.

Ich danke der Technischen Universität Berlin, Institut für Angewandte Geowissenschaften I für die finanzielle Unterstützung und die Bereitstellung technischer Geräte, Materialien und Räumlichkeiten. Mein Dank gilt auch unseren ukrainischen Kollegen der Firma Geoprognoz in Kiev, sowie den Partnern der Krivbass-Geologie für die fachliche und logistische Unterstützung bei der Vorbereitung und Durchführung der Geländearbeiten.

Insbesondere möchte ich mich bei Herrn Priv. Doz. Dr. G. Matheis bedanken, für die Anregung und Betreuung dieser Arbeit und dafür, daß er mir das Vertrauen entgegenbrachte, die durchzuführenden Forschungsarbeiten weitgehend selbstverantwortlich zu gestalten. Weiterhin danke ich Herrn Prof. Dr. K. Germann für die konstruktive Kritik bei der Fertigstellung dieser Arbeit.

Den Herren Prof. L. Galetsky (Kiev) und Prof. E. Dolginov (Moskau) danke ich, da ich durch deren große Erfahrung im Gelände und in vielen Diskussionen wichtige Erkenntnisse gewonnen habe, die in die vorliegende Dissertation eingeflossen sind.

Während meiner Geländeaufenthalte in Krivoy Rog und durch die nachfolgenden Diskussionen am Ort habe ich viel von den Kollegen der Krivbass-Geologie gelernt.

Aus diesem Grund möchte ich mich bei den Herren Prof. V. Rechetniak, Prof. V. Evtchov, Prof. I. Parahnko und Prof. L. Kurlov bedanken, deren Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat. Dabei möchte ich die Hilfsbereitschaft von Dr. A. Bilous und Dr. A. Plotnikov hervorheben, durch deren Grundkenntnisse des Arbeitsgebietes ich viel Zeit gespart habe.

Den folgenden Wissenschaftlern, nämlich Dr. M. Bau vom Geoforschungszentrum in Potsdam und Frau Dr. M. Hallbach von der Freien Universität Berlin möchte ich danken, für die stete Diskussionsbereitschaft und die Beratung. Meinem Kollegen Dr. R. Bussert gilt mein besonderer Dank für Zeit und Mühe, die er für die Durchsicht des Manuskripts dieser Arbeit aufgewendet hat.

Bei den geochemischen Laborarbeiten und der statistischen Auswertung geochemischer Daten standen mir die Herren L. Domin, W. Becker, Frau A. Brown und Herr A. Siad hilfreich zur Seite.

Den Mitarbeitern der Institute für Mineralogie und Petrographie der Bergakademie Freiberg danke ich für die Anfertigung von Dünn- und Erzanschliffen. Meinen herzlichen Dank möchte ich den Wissenschaftlern und Laborkräften der ZELMI der TUB aussprechen. Zuletzt möchte ich allen namentlich nicht erwähnten Kollegen danken, die einen Beitrag zum Abschluß dieser Arbeit geleistet haben.

<b>1. EINLEITUNG.....</b>	<b>10</b>
1.1 Lage, Klima und Geographie des Arbeitsgebietes.....	10
1.2 Infrastruktur und Bevölkerung.....	12
1.3 Geschichte der geologischen Erforschung des Gebietes.....	12
1.4 Präkambrische sedimentäre Eisenerze.....	13
1.5 Problemstellung und Ziel der Arbeit.....	14
<b>2. ARBEITS- UND UNTERSUCHUNGSMETHODEN.....</b>	<b>16</b>
2.1 Literatur- und Kartenmaterial.....	16
2.2 Probennahme.....	16
2.3 Mikroskopie.....	18
2.3.1 Mikrosondenuntersuchungen.....	18
2.4 Laboruntersuchungen an der T U Berlin.....	18
2.4.1 Aufbereitung des Probenmaterials.....	18
2.4.1.1 Pulverpreßtabletten.....	19
2.4.1.2 Schmelztabletten.....	19
2.4.1.3 Probenaufbereitung für Seltenerd-Analysen.....	19
2.4.2 Geochemische Analysemethoden.....	20
2.4.3 Meßgenauigkeit.....	20
2.4.4 Röntgendiffraktometrie.....	20
2.4.5 Glühverlust.....	21
2.5 Untersuchungen in Kiev.....	21
2.5.1 Schwefel-Isotopen.....	22
2.5.2 Kohlen- und Sauerstoff- Isotopen.....	22
2.6 Statistische Arbeitsmethode.....	22
2.6.1 Deskriptive und komparative Statistik.....	22
2.6.2 Multivariate Statistik.....	22
<b>3. GEOLOGISCH- TEKTONISCHE SITUATION.....</b>	<b>24</b>
3.1 Regionale Geologie des Untersuchungsgebietes.....	24
3.2 Die Krivoy Rog-Kremenchug Zone (KRK).....	24
3.3 Die Krivoy Rog-Serie.....	26
3.4 Die Sakssagan-Abfolge (SA).....	26
3.5 Tektonische Analyse der KRK.....	28
3.5.1. Die KRK als primärer Tiefenbruch.....	30
3.5.2 Die KRK und ihre Beziehungen zu anderen strukturellen Einheiten.....	30
3.5.3 Innerer Aufbau der KRK.....	31
3.5.4 Entwicklung der KRK.....	35
3.5.5 Ergebnisse der tektonischen Analyse der KRK.....	35

<b>4. GEOCHEMISCHE CHARAKTERISIERUNG DER GESTEINE DER KRK.....</b>	<b>37</b>
4.1 Die Metavulkanite der Novokrivoyrog-Abfolge (NVAM).....	37
4.1.1 Klassifikation der NVA-Metavulkanite.....	37
4.1.2 Tektonomagmatische Diskriminierung der NVA-Metavulkanite.....	41
4.1.3 Seltenerd-Elemente (SEE) der NVA-Metavulkanite.....	43
4.2 Krivoy Rog-Erzhorizonte.....	45
4.2.1 Statistische Auswertung der geochemischen Daten.....	45
4.2.1.1 Häufigkeitsverteilung und Korrelationsanalyse.....	45
4.2.1.2 Cluster-Analyse.....	49
4.2.1.3 Statistische Ergebnisse und Interpretation.....	49
4.3 Hauptelemente.....	52
4.4 Spurenelemente.....	54
4.5 Seltene Erden (SEE).....	60
4.5.1 SEE und Normierungssystem.....	60
4.5.2 SEE-Analyse der Krivoy Rog-BIF.....	60
Shales und Shaly BIF.....	60
Alkalisches-metasomatische BIF.....	62
Cherts und Cherty BIF.....	62
<b>5. GENESE DER KRIVOY ROG-BIF.....</b>	<b>64</b>
5.1 Diskussion zur Herkunft der Krivoy Rog-BIF.....	64
5.1.1 Hydrothermale Lösungen und Meerwasser als Fe- und SiO <sub>2</sub> -Quellen.....	64
5.1.2 Die mikrobiologische Aktivität in der Krivoyojia.....	65
5.2 Syn- und epigenetische Prozesse in Krivoy Rog-Erzen.....	67
5.3 Die Krivoy Rog-BIF und anderen BIF der Welt.....	72
5.3.1 Mineralogische Aspekte des Vergleichs.....	72
5.3.2 Geochemische Aspekte des Vergleichs.....	73
5.3.2.1 Haupt- und Spurenelementvergleich.....	74
5.3.2.2 Seltenerdelemente.....	75
<b>6. METALLOGENETISCHE ENTWICKLUNG UND PLATZNAHME DER KRIVOY ROG-BIF.....</b>	<b>77</b>
6.1 Synthese der Ergebnisse und geodynamische Implikation.....	77
6.2 Geotektonische Evolution des Krivoy Rog-Beckens.....	77
6.3 Platznahme und Entwicklung der Krivoy Rog-BIF.....	79
6.3.1 Die hydrothermal-sedimentäre Phase.....	78
6.3.2 Die tektonisch-metamorphe Phase.....	78
6.3.3 Die postmetamorphe-Situation.....	80
6.3.4 Die Verwitterung.....	80



<b>7.</b>	<b>SCHLUßFOLGERUNGEN</b> .....	82
7.1	Lagerstätten-genetisches Modell.....	82
7.2	Ausblick.....	83
	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b> .....	85
	<b>ANHANG</b> .....	101

# **EINLEITUNG**

## **1.1 Lage, Klima und Geographie des Arbeitsgebietes**

Das Untersuchungsgebiet befindet sich im zentralen Bereich des Ukrainischen Schildes und umfaßt das frühproterozoische Krivoy Rog-Becken innerhalb der Krivoy Rog-Kremenchug Tiefenbruchzone (KRK), die sich von der südlichen Umgebung von Krivoy Rog aus nach Nordost bis in den Bereich des Dnjepr-Donetsk-Aulakogens (Abb.1) erstreckt.

Die Westgrenze des Arbeitsgebietes bilden die vulkanisch-sedimentären Ablagerungen von Ingul-Inguletsk, die zum Teil dem früh-proterozoischen Kirovogradblock zugeordnet werden. Nach Osten wird es durch den Grüngesteingürtel des archaischen Dnjepropetrovskblocks abgegrenzt. Die Südgrenze bildet die Senkungsstruktur der Schwarz Meer-Depression.

Das Arbeitsgebiet liegt zwischen 49°- 47° nördlicher Breite und 46° - 48° östlicher Länge, es umfaßt eine Gesamtfläche von ca 400 km<sup>2</sup>.

Das Untersuchungsgebiet liegt überwiegend in der Zentral-Ukrainischen Region,

die von einem Steppenklima beherrscht wird. Dieses Klima wird durch einen drei bis vier Monate anhaltenden sehr kalten Winter, durch einen heißen Sommer, einen milden Frühling und einen kühlen Herbst bestimmt. Die klimatischen Bedingungen im Arbeitsgebiet bieten gute Möglichkeiten zur Landwirtschaft.

Geomorphologisch zeichnet sich das Untersuchungsgebiet durch ein Hügelrelief aus.

Das Krivoy Rog-Becken bildet als geomorphologische Einheit den Übergangsbereich zwischen der Schwarz-Meer-Depression und dem Dnjepr-Donetsk-Aulakogen. Es erstreckt sich in submeridionaler Richtung auf einer Länge von circa 120 km. Dabei weist der exponierte Teil des Beckens eine Breite von etwa zwei bis zehn km auf. Dieses bandförmige Becken wurde durch tektonische Beanspruchung stark zerklüftet und besitzt ein tektonisch kontrolliertes Entwässerungssystem. Dieses Entwässerungssystem wird hauptsächlich von den Flüssen Inguletsk, Sakssagan und Djiolyt gebildet und führt über den Dnjepr ins Schwarze Meer.

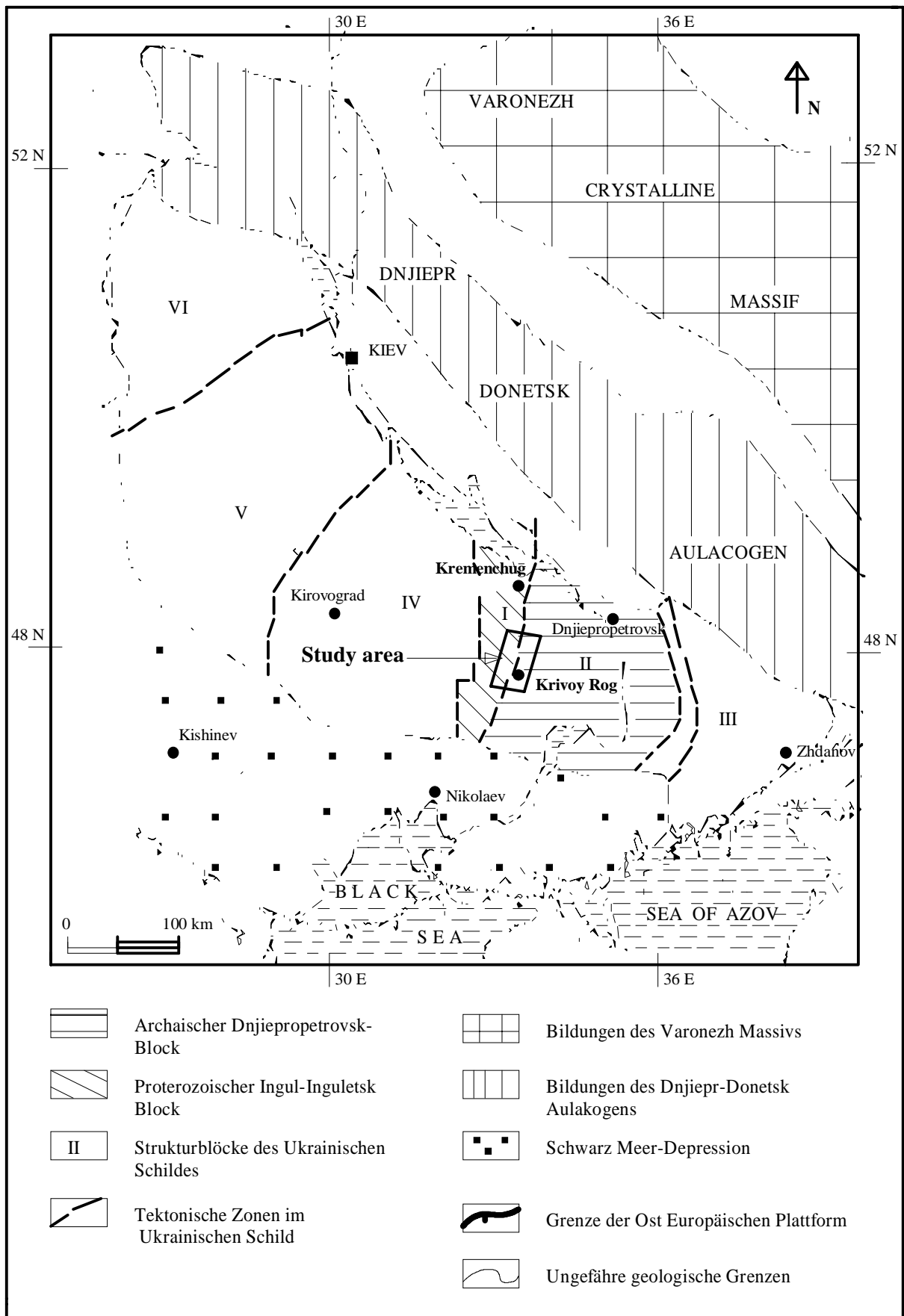


Abb. 1: Vereinfachte Karte des Arbeitsgebietes, umgezeichnet nach STORCHAK (1984).

## **1.2 Infrastruktur und Bevölkerung**

Das Krivoy Rog-Eisenerzrevier ist eine der eisenerz-reichsten Provinzen der Welt, in der Eisenerz seit über hundert Jahren abgebaut wird. Auf dieser Rohstoff-Grundlage wurden in der ehemaligen Sowjetunion die Infrastrukturen stark ausgebaut. Es handelt sich dabei um Landstraßen, Autobahnen, Eisenbahnen und Telekommunikationslinien zu anderen Städten der Ukraine oder ins Ausland. Die Hafenstadt Dnjepropetrovsk am Dnjepr gilt als industrielles Zentrum in der Region, von wo alle Schifffahrtslinien nach Europa gehen.

Für die schnellen Verbindungen verfügt diese Region über eine Anbindung an das weltweite Luftverkehrsnetz. Jedoch ist der heutige Zustand der genannten Infrastrukturen schlecht.

Die Bewohner des Arbeitsgebietes sind meistens gebürtige Ukrainer, sowie Ukrainer polnischer und russischer Abstammung. Sie sind hauptsächlich in der Landwirtschaft beschäftigt. Ein großer Teil der Bevölkerung im Arbeitsgebiet findet eine Beschäftigung im Bergbau. Die restliche Bevölkerung ist entweder bei der Armee tätig oder als Beamte. Die Zahl der Wissenschaftler wird wegen der katastrophalen wirtschaftlichen Lage immer geringer. Im Kontrast dazu nimmt die Zahl der Händler enorm zu, da dieser Beruf als illegal in

der UdSSR angesehen wurde und jetzt als einzige lukrative Aktivität gilt.

## **1.3 Geschichte der geologischen Erforschung des Arbeitsgebietes**

Die geologische Erforschung von Krivoy Rog begann im Jahr 1880 unter der Leitung von MICKALSKYI. Von dieser Expedition wurde die erste stratigraphische Gliederung des Krivoy Rog-Beckens aufgestellt. Diese aus drei stratigraphischen Einheiten bestehende Gliederung wurde nachfolgend über eine lange Zeitspanne und bis heute noch benutzt.

Die ersten stukturellen Hypothesen tauchten mit der Publikation von MICHALSKYI (1908) auf, wobei das Arbeitsgebiet als Synklinorium bezeichnet wurde und das Krivoy Rog-Becken als offene Synklinial-Struktur innerhalb dieses Synklinoriums verstanden wurde.

TANATAR (1916 und 1923) leitete magmatische Aspekte der Genese der Eisenerze in Krivoy Rog ab, was zur weitverbreiteten Verwirrung führte.

Dieses Mißverständnis wurde durch die auf petrographischen und erzmikroskopischen Analysen basierende Arbeit von SVITALSKY et al. (1932) abgelöst. Dabei wurden auch drei lithostratigraphische Einheiten innerhalb der Krivoy Rog-Serie differenziert, sowie eine überwiegend aus

Quarziten zusammengesetzte eisenreiche Schichtenfolge entdeckt.

Durch petrographische Untersuchungen an den Gesteinen des Arbeitsgebietes konnte KANIBOLOSKY (1946) zum ersten Mal den Einfluß metamorpher Prozesse auf die Fe-haltigen Gesteine in Krivoy Rog feststellen.

Nach MARTINENKO (1950) ist die aus zwei Quarzit- und zwei Schieferhorizonten bestehende Krivoy Rog-Eisenformation in das neue lithostratigraphische Gerüst des Krivoy Rog-Beckens eingegliedert.

Detaillierte geologische Karten des Krivoy Rog-Beckens und ein umfassendes lithostratigraphisches Schema der Eisenformation wurden durch die Forschungsarbeiten von BELEVTSSEV Y. (1957) erstellt. Er definierte jeweils sieben vererzte Quarzit- und Schieferhorizonte. Dieses Schema gilt bis heute als lithostratigraphisches Gliederungsmodell der Krivoy Rog-Eisenformation (BIF).

In der Periode von 1938 bis 1981 wurden strukturgeologische Arbeiten im Krivoy Rog-Becken durchgeführt. Auf der Basis dieser Arbeiten definierte SEMENENKO (1981) die tektonische Anlage des Arbeitsgebietes, das Faltungssystem, die Schieferung- und die Klüftungsbildung.

Genetische Fragen der Krivoy Rog-BIF wurden seit 1962 durch die Arbeiten von Y. BELEVTSSEV erforscht. Dabei analysierte er den geologischen Aufbau des

Krivoy Rog-Beckens und beschrieb im Detail verschiedene Lagerstätten des Arbeitsgebietes.

## **1.4 Präkambrische sedimentäre Eisenerze**

Sedimentäre Eisenerze sind als Eisenformationen (iron formations, IF) in vielen präkambrischen Gesteinsabfolgen anzutreffen. Nach der klassischen Definition handelt es sich um marine chemische Sedimente mit Eisen-Gehalten von mehr als 15 %. Diese IF liegen zum Teil als " banded iron formation " oder BIF vor, deren Bänderung durch eine Wechsellagerung eisenreicher Minerale und eisenarmer Chert- oder Quarz-Lagen entsteht. Der Mineralbestand wurde meistens diagenetisch und metamorph überprägt und entspricht selten dem primären Fällungsprodukt. Jedoch wurde die Spurenelement- und insbesondere Lanthanidencharakteristik der Eisenformationen in vielen Fällen von diesen Veränderungen nicht beeinflusst. Da die Fällung der verschiedenen Eisenverbindungen an bestimmte Umweltbedingungen geknüpft ist, sind in diesen chemischen Sedimenten Informationen über den Sauerstoff- und den Kohlendioxid-Partialdruck der Atmosphäre sowie den pH-Wert, den Sulfatgehalt und das Redoxniveau der Ozeane gespeichert. Insbesondere die Lanthaniden oder Seltenerd-Elemente (SEE) können als geo-

chemische Sonden genutzt werden, um die Bildungsbedingungen der präkambrischen IF näher zu definieren (BAU & MÖLLER, 1994).

Aus diesem Grund wurde an 15 grünschiefermetamorphen Proben ( $\approx 40\%$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) der Krivoy Rog-BIF die Gehalte der Seltenen Erden bestimmt, um genetisch relevante Fragen zu beantworten.

## 1.5 Problemstellung und Ziel der Arbeit

Die Nord-Nordost-streichende Krivoy Rog-Kremenchug Zone (KRK) schließt im zentralen Bereich des Ukrainischen Schildes eine ökonomisch bedeutende Eisenformation ein, nämlich die Krivoy Rog-BIF.

Die KRK liegt unmittelbar zwischen zwei unterschiedlichen Erdkrustenniveaus, nämlich dem frühproterozoischen Ingul-Inguletsk-Block im Westen und dem aus Grünschiefergesteinen zusammengesetzten archaischen Dnjepropetrovsk-Block im Osten (Abb.1). Die genannte Zone zeichnet sich durch eine starke tektonische Überprägung, wiederholte Reaktivierungsprozesse im Spätarchaikum und eine signifikante metallogenetische Akkumulation im Frühproterozoikum aus.

Wegen des Eisenerzreichtums wurde das Präkambrium des Ukrainischen Schildes und insbesondere die Krivoy Rog-Kremen-

chug Zone von vielen Geologen untersucht, vor allem zur Erweiterung der Eisenerzbasis. Die Ergebnisse beruhen auf lithostratigraphischen, strukturellen, geophysikalischen, petrographischen und geochemischen Untersuchungen einschließlich Kernbohrungsarbeiten.

In den letzten 20 Jahren wurden auch zahlreichen Hypothesen zur geodynamischen Situation im Zentrum des Ukrainischen Schildes (KRK) aufgestellt.

Einerseits betrachtet KALYAEV (1981) den Kirovograd Stukturblock als Lithosphärenplatte im Sinne einer Inselbogenentwicklung, die vom archaischen Dnjepropetrovskblock durch die KRK (als umgewandelte Benioff-Zone) getrennt ist. Diese Arbeit gilt als Basis für die These von PASTUKHOV (1983). Nach dessen Meinung entspricht der "green stone belt" innerhalb des Dnjepropetrovsk-Blockes einem Inselbogensystem im Archaikum, wobei die vorwiegend vulkanisch-sedimentären Ablagerungen Kirovograds und die Krivoy Rog Eisenformation gemeinsam ein "back arc basin" bilden.

Die beiden Interpretationen blieben nicht unumstritten. RECHETNIAK (1989) entwickelte auf der Grundlage seismotektonischer Untersuchungen und Kernbohrungsdaten eine neue Vorstellung von der Entstehung der KRK. Seine Theorie besagt, daß das Krivoy Rog-Becken Ähnlichkeiten mit einem Paleorift-Fragment zwischen

den Kirovograd- und Dnjepropetrovsk-Blöcken aufweist.

Diese Hypothesen wurden als Grundlage für die eigenen Beiträge zur Aufklärung der geodynamischen Situation in der KRK genutzt.

Im Rahmen einer Universität-Kooperation mit Kollegen aus der Ukraine und Rußland wurde die vorliegende Arbeit durchgeführt, mit dem Ziel, geodynamische Fragen zur Genese und metallogenetischen Entwicklung des Krivoy Rog-Beckens zu beantworten und ein entsprechendes Modell zu definieren. In diesen Zusammenhang wird auch die Entwicklung der KRK miteinbezogen, die als wichtige Voraussetzung zur Aufklärung der geodynamischen Situation im Zentrum des Ukrainischen Schildes gilt. Zur Klärung der metallogenetischen Entwicklung des Krivoy Rog-Beckens wurde ein breites Spektrum petrographischer, erzmineralogischer und geochemischer Untersuchungen auf die Metavulkanite der Novokrivoyrog-Abfolge (NVA) und insbesondere auf die Krivoy Rog-BIF angewendet. Die Untersuchungen der NVA Metavulkanite dienen der Interpretation ihrer Platznahme in Krivoy Rog und ihrem Zusammenhang mit der Eisenerzbildung.

An der Kooperation waren folgende Partner beteiligt:

- 1- Technische Universität Berlin,  
Fachgebiet Lagerstättenforschung / Angewandte Geochemie
- 2- Russian People's Friendship University  
Moskau, Fachgebiet Geologie und Tektonik.
- 3- Ukrainische Wissenschaftliche Akademie, Abteilung: Metallogenie, Geochemie und Mineralogie.

## **2. ARBEITS- UND UNTERSUCHUNGS- METHODEN**

Zur Vorbereitung der ersten Geländekampagne in Juli/August 1994 diente vor allem das Literatur- und Kartenmaterial, das von Kollegen des Mineralogisch-geochemischen Institutes **Geoprognos** in Kiev bereit gestellt wurde. Neben diesem Arbeitsmaterial wurden zusätzlich 12 Eisenerz- und 11 Gesteinsproben aus dem Perzanskoe-Komplex im westlichen Teil des Ukrainischen Schildes von BILOUS (Wissenschaftliche Akademie) bereitgestellt, die im Geochemischen Gemeinschaftslabor der Technischen Universität Berlin auf Haupt- und Spurenelement-Konzentrationen analysiert wurden.

### **2.1 Literatur- und Kartenmaterial**

Folgende Karten standen für die Auswertung zur Verfügung:

- 1- Geologische Karte der Ukraine.  
Maßstab 1:1.000.000  
Publ. Nauka, 1988, Kiev
- 2- Metallogenetische Karte des Zentral-  
Ukrainischen Schildes  
Maßstab 1:100.000  
Publ. Krivbasgeo., 1990, Krivoy Rog

- 3- Geologisch-tektonische Karte des  
Ukrainischen Schildes  
Maßstab 1: 500.000  
Publ. Geoprognos, 1991, Kiev.

- 4- Geologische Karte der Krivorojia  
(Krivoy Rog-Region)  
Maßstab 1: 100.000  
Publ. Krivbasgeo., 1989, Krivoy Rog.

- 5- Geologische Karte der Krivoy Rog-  
Kremenchug Struktur (KRK)  
Maßstab 1: 50.000  
Publ. N. C. KURLOV ; V. L. DJUK,  
1990, Krivoy Rog

### **2.2 Probennahme**

Während der ersten Geländereise in Juli/August 1994 konzentrierte sich die Probennahme zunächst auf das Eisenerz und die Nebengesteine der Krivoy Rog-BIF. Dabei wurden Erz- und Nebengesteinsproben der gesamten Krivoy Rog-Serie aus den Tagebauen Inguletsk und Jjug, wie auch aus Bohrkernen der Untertagebaue Pervomai und Frunze entnommen.

Zwei zusätzliche Bohrlöcher wurden mehrfach beprobt: es handelt sich um die Bohrung 17752, die die Sakssagan-Eisenformation vollständig durchteuft und dadurch die Beprobung der vererzten Horizonte ermöglichte. Aus der Tiefbohrung cr-8 wur-



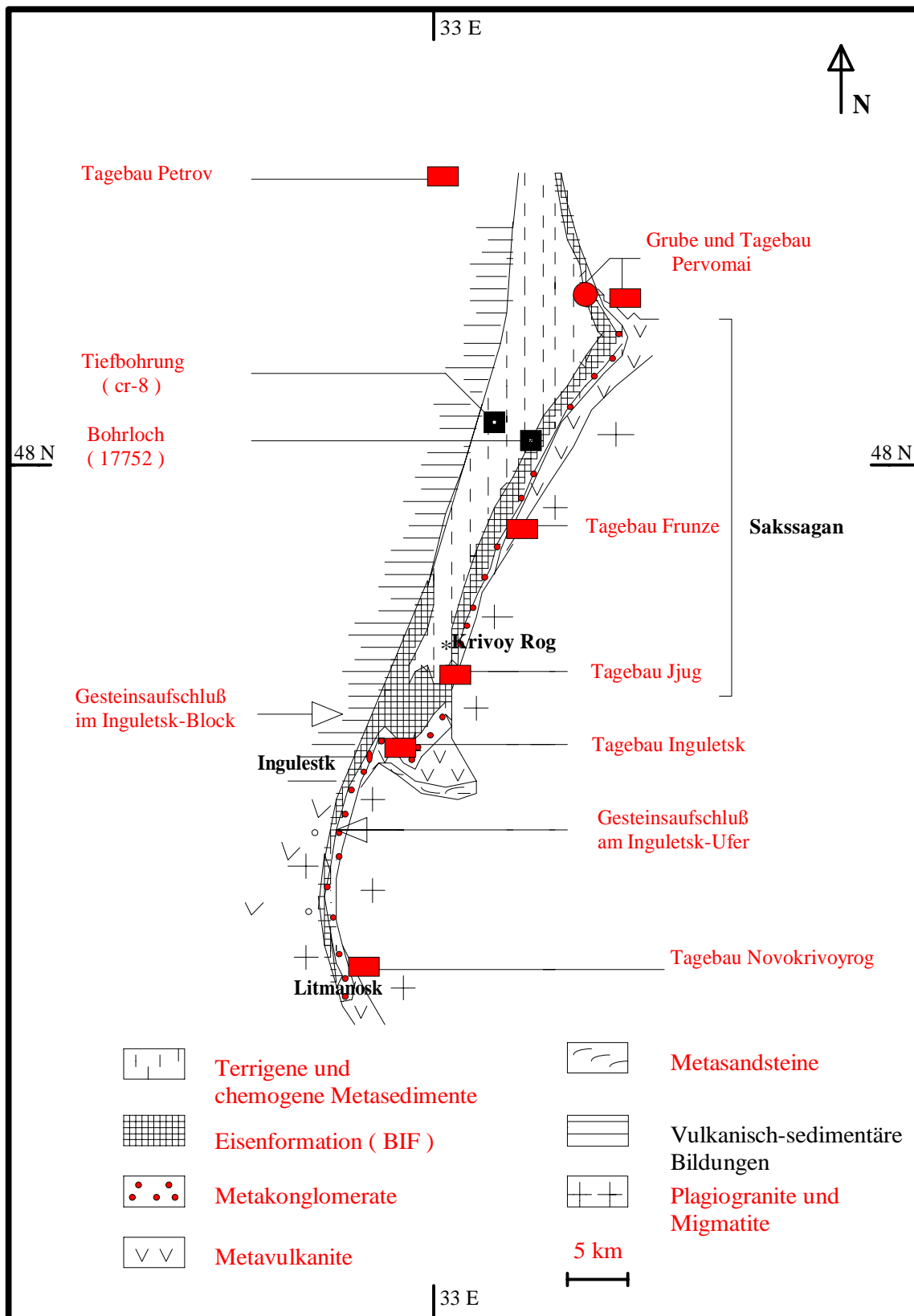


Abb. 2: Geologisches Schema des Krivoy Rog-Beckens (KULIK und POKALYUK., 1990); die Probennahmepunkte sind hervorgehoben.

den weiterhin Gesteinsproben über die gesamte Krivoy Rog-Serie und aus dem archaischen Dnjepropetrovsk-Block entnommen.

Es standen insgesamt 130 Erz- und Gesteinsproben für geochemische, petrographische und erzmineralogische Untersuchungen zur Verfügung.

Die zweite Geländekampagne fand in Mai 1996 statt, mit dem Ziel einer regionalen Beprobung der Metavulkanite der Novokrivojrog-Abfolge, deren Platznahme für die Aufklärung der Entwicklung der Krivoy Rog Eisenformation genutzt werden kann. Zudem wurden einige Proben in alterierten Horizonten entnommen: insbesondere wurden alkalisch alterierte und verwitterte Zonen beprobt, um die Ausprägung der Metasomatose und der Verwitterung innerhalb der BIF einzuschätzen.

## **2.3 Mikroskopie**

Die mikroskopischen Untersuchungen beschränken sich auf Erzanschliff- und Dünnschliff-Analysen. Es wurden fünfzig Dünnschliffe im Labor des Geologischen Instituts der Bergakademie Freiberg angefertigt, mit dem Ziel, das vorhandene Schliffmaterial mineralogisch und petrographisch zu beschreiben, den Alterationsgrad der Proben festzustellen und kleine Einsprenglinge sowie Kontaminationseffekte zu definieren.

Aus frischen Erzproben wurden zwanzig Erzanschliffe angefertigt und unter dem Mikroskop zur Beschreibung von Erzmineralen und Erzmineralen-Paragenesen sowie deren Verhältnis zueinander und zur Beobachtung von Mikroorganismenspuren untersucht.

Die Ergebnisse dieser mikroskopischen Untersuchungen sollten zunächst die in der Literatur beschriebenen Beobachtungen bestätigen und danach als Vergleichsbasis für die geochemischen Analysen dienen.

### **2.3.1 Mikrosonde-Untersuchungen**

Die Durchführung der Mikrosonden-Untersuchungen zur Bestimmung der Elementverteilungen von Fe, Au und S fand an der Zentraleinrichtung für Elektronenmikroskopie (ZELMI) der TUB statt, wo Elektronenbilder von einigen Erzanschliffen erzeugt und photographiert wurden.

## **2.4 Laboruntersuchungen an der TU Berlin**

### **2.4.1 Aufbereitung des Probenmaterials**

Generell wurden an den Gesteins- und Erzproben folgende Arbeitsschritte durchgeführt:

- 1- Die Gesteins- und Erzproben wurden zunächst gewaschen, um Kontaminationen

zu vermeiden. Danach wurden sie in einem staubfreien Raum getrocknet.

2- Die Proben wurden im Backenbrecher zerkleinert und anschließend in einer Scheibenschwingmühle (Wolframcarbid-Ausführung) analysenfein ( $< 50 \mu\text{m}$ ) gemahlen

#### **2.4.1.1 Pulverpreßtabletten**

Pulverpreßtabletten der Gesteins- und Erzproben wurden für die Bestimmung von Spurenelementen hergestellt und mit Hilfe einer wellenlängen dispersiven RFA-Anlage im Geochemischen Gemeinschaftslabor der Technischen Universität Berlin analysiert.

Bei diesem Analysenverfahren werden zunächst 3,8 g des Probenpulvers mit 1,2 g C-Wachs gemischt, homogenisiert und anschließend mit 10 Tonnen Druck einer hydraulischer Presse in Aluminium-Gefäße gepreßt.

Diese Methode stellt ein Standardverfahren für die Spurenanalytik in Gesteinen dar, wobei eine schnelle Aufbereitung und niedrige Nachweisgrenzen möglich sind. Der Nachteil besteht im möglichen Auftreten von Textur- und Matrixeffekten bei der Bestimmung der Hauptelemente.

#### **2.4.1.2 Schmelztabletten**

Schmelztabletten eignen sich hauptsächlich für die Bestimmung von Haupt- und Ne-

benelementen in Silikatgesteinen; Voraussetzungen sind Schwefelgehalte kleiner als 0,1 Gew-%.

0,6 g des Probenpulvers wird mit 3,6 g von Lithium-Metaborat gemischt, homogenisiert und bei  $1000^\circ\text{C}$  in einem Platintiegel 6 Minuten geschmolzen. Danach wird die erhaltene Schmelze in eine Platingußform überführt, wo sie zur einen Glastablette erstarrt.

Das Schmelz-Verfahren schließt Matrix- und Textureffekte weitgehend aus. Sein Nachteil liegt darin, daß die Nachweisgrenzen höher als bei den Pulvertabletten liegen (vgl. Anhang I-A).

#### **2.4.1.3 Probenaufbereitung für Seltenerd-Elemente**

Die Bestimmung der Seltenerd-Elemente (SEE), sowie von Scandium, Yttrium und Hafnium mit der **ICP-AES**-Methode ("inductively coupled plasma atomic emission spectrometry") wurde im Geochemischen Gemeinschaftslabor der Technischen Universität Berlin durchgeführt.

Das Probenmaterial wurde in folgenden Schritten aufbereitet:

##### **1) Probenauflösung**

500 mg Probensubstanz und 1500 mg  $\text{LiBO}_2$  wurden in einem Platintiegel gemischt und bei  $1000^\circ\text{C}$  eine halbe Stunde lang erhitzt. Die Schmelze wurde anschlie-

ßend mit 70 ml 2n HCl in einem 200 ml-Glasbecher gemischt. Nach zwei Stunden war die Schmelze total aufgelöst.

#### 2) Ionen-Abtrennung

Aus der Lösung wurden die Seltenerd-Elemente durch Ionenaustausch-Chromatographie mit sulfonisiertem Polystyrenharz (je 100 ml 6n HNO<sub>3</sub> + Oxalsäure und 100 ml 8n HNO<sub>3</sub>) abgetrennt und angereichert.

### 2.4.2 Geochemische

#### Analysenmethoden

Für die geochemische Analyse standen am Geochemischen Gemeinschaftslabor der TU Berlin die wellenlängen-dispersive Röntgenfluoreszenz-Analyse (WD-RFA), die für die Bestimmung der Haupt- und Spurenelemente geeignet ist, und die ICP-AES für die Elemente der Seltenen Erden zur Verfügung.

Für die RFA-Messungen wurden die Messprogramme "Powder 1" für die Preßtabletten und "Oxiquant" für die Schmelzanalysen an einem Gerät PHILIPS PW 1450 benutzt.

Für die Bestimmung der SEE und Hf wurde ein ICP-AES 5500 PERKIN ELMER eingesetzt.

#### 2.4.3 Meßgenauigkeit

Die Kalibrierung der Röntgenfluoreszenz-Meßprogramme basiert auf maximal 97 in-

ternationalen Geostandards (vgl. Anlage ). Die daraus resultierenden Eichkurven sind RFA-intern gespeichert und dienen den zu messenden Proben als Vergleichsstandards. Die Qualität der Meßwerte der Gesteins- und Erzproben orientiert sich an der Summe der prozentualen Anteile der gemessenen Elemente plus der zu ermittelnden Glühverluste. Die Summenwerte liegen zwischen 98,5 % und 101,5 % und entsprechen damit den Standards.

Bestimmungsgrenzen und Meßbereiche sind für die verschiedenen Elemente im Anhang I angegeben.

#### 2.4.4 Röntgendiffraktometrie

Grundlage der mineralogischen Bestimmungen mittels Röntgen-Diffraktometrie ist die Auswertung der Lage und Intensität mineralspezifischer "Reflexe", die Beugungsmaxima bei Röntgenbestrahlung einer Mineralprobe unter verschiedenen Winkeln ( $2\Theta$ ) infolge Beugung am Kristallgitter gemessen werden können. Die Analyse von Pulverpräparaten und Texturpräparaten ermöglicht dabei Aussage über den gesamten Mineralbestand.

Die qualitative und semiquantitative Mineralphase-Analyse mittels Röntgendiffraktometrie ist auf die Identifikation der Hauptmineralphasen beschränkt. Akzessorisch auftretende Minerale lassen sich nur sehr bedingt identifizieren und können, wenn

mehrere Phasen geringerer Intensität auftreten, das Resultat der semiquantitativen Bestimmung beeinträchtigen.

Die Analysen zu qualitativen und semiquantitativen Bestimmung der Hauptmineralphasen an Pulverpräparaten von 15 ausgewählten BIF-Proben erfolgten an einem PHILIPS-Röntgendiffraktometer PW 1729, mit Cu-Röntgenröhre am Institut für Angewandte Geowissenschaften II der Technischen Universität Berlin. Im Mittelpunkt standen die Erfassung und die Definition von verwitterungsderivaten Eisenmineralen.

Die Analysen erfolgten über den Bereich  $0-75^\circ (2\Theta)$  mit einer Geschwindigkeit von  $0,1^\circ/\text{s}$ ; die Beugungsmaxima als Funktion von  $(2\Theta)$  wurden numerisch und graphisch ausgegeben. Die Identifikation der Minerale erfolgte nach dem Vergleich der gemessenen Beugungsspektren mit denjenigen bekannter Minerale.

#### **2.4.5 Glühverlust**

Der Glühverlust wurde durch den gravimetrischen Vergleich der Proben vor und nach dem Erhitzen auf  $1000^\circ\text{C}$  ermittelt; er setzt sich aus den flüchtigen Komponenten wie  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  zusammen.

Die Bestimmung wurde folgendermaßen durchgeführt:

- 1- 2 bis 3 g von Probensubstanz jeweils in einen Porzellantiegel einwiegen.
- 2- Eine Stunde bei  $1000^\circ\text{C}$  im Müffelofen glühen und in einem Exsikkator zwei Stunden lang abkühlen lassen.
- 3- Die Proben nach der Abkühlung erneut unter Raumtemperatur wiegen.
- 4- Den Glühverlust in Masse-% berechnen.

#### **2.5 Untersuchungen in Kiev**

Entsprechend der Zusammenarbeit mit den vorher genannten Hochschulen aus der ehemaligen UdSSR konnten sowohl frühere Untersuchungen über die Krivoy Rog-BIF ausgewertet, wie auch neue Untersuchung auf der Basis gemeinsamer Beprobung im Sommer 1994 durch des Geochemischen Institut der Akademie der Wissenschaften in Kiev durchgeführt werden. Es handelt sich dabei um Schwefel ( $\delta^{34}\text{S}$ )-, Kohlenstoff ( $\delta^{13}\text{C}$ )- und Sauerstoff ( $\delta^{18}\text{O}$ )-Isotopenuntersuchungen. Dadurch sollte festgestellt werden, ob mikrobiologische Aktivitäten in dieser Periode der Erdgeschichte (Präkambrium) zur Fe-Anreicherung beigetragen haben beziehungsweise ob Mikroorganismen das Redox-System im Bildungsraum der Erze im Sinne von VARGAS et al. (1998) beeinflusst haben könnten.

## 2.5.1 Schwefel-Isotopen

Vergleichbar den Schwefel-Isotopenuntersuchungen an pyrithaltigen Gesteinen der Krivoy Rog-Serie von N. BELEVTSSEV et al. (1974) und CHEGOLEV et al. (1988) wurden neue Isotopenbestimmungen an unserem Probenmaterial durchgeführt (PARAHNKO, 1995 b). Die Schwefel-Isotopen wurden in einem Massenspektrometer MI-1201 gemessen, wobei der Meßfehler bei  $\pm 0,2\%$   $\delta^{34}\text{S}$  liegt. Die Ergebnisse wurden auf Meteoritenstandard normiert.

## 2.5.2 Kohlen- und Sauerstoff-Isotopen

Eine Ergänzung der Isotopen-Analyse von CHEGOLEV et al. (1988) fand am Bergbau-Institut Krivoy Rogs unter der Leitung von PARAHNKO (1995 b) statt. Dabei untersuchte er  $\delta^{13}\text{C}$  und  $\delta^{18}\text{O}$  innerhalb graphithaltiger Schiefer- sowie unvererzter Quarzithorizonte der Krivoy Rog-BIF. Aufgrund von Trennungsproblemen in einzelnen Mineralphasen, führte er eine Gesamtgesteinsanalyse in einem Massenspektrometer MI-1309 durch. Für  $\delta^{13}\text{C}$  und  $\delta^{18}\text{O}$  liegt der Meßfehler bei  $\pm 0,3\%$  bzw.  $\pm 0,4\%$ .

## 2.6 Statistische Arbeitsmethode

Die ermittelten Haupt- und Spurenelemen-

tegehalte der aus Krivoy Rog stammenden Erz- und Gesteinsproben wurden mittels statistischer Methoden ausgewertet.

### 2.6.1 Deskriptive und komparative Statistik

Für sämtliche Analysen an Erzproben der Krivoy Rog-BIF wurden für 37 verfügbare Variablen die Parameter Minimum, Maximum, Mittelwert und Standardabweichung mit Hilfe der Statistik-Software SPSS (Version 1992) berechnet. Lineare Zusammenhänge zwischen einzelner Variablen der BIF-Proben wurden in Variablenpaaren und Korrelationsmatrizen ermittelt.

### 2.6.2 Multivariate Statistik

Mit Datensätzen aus 47 Eisenerz-Proben aller Faziestypen wurde mit Unterstützung von Herrn Dr. A. Siad eine Cluster-Analyse durchgeführt. Sie erlaubt die Erkennung von Strukturen (Gruppen oder "cluster") in einer Datenmatrix anhand der Ähnlichkeiten zwischen den Variablen oder den Proben (PARKS, 1966).

Bei der vorliegenden Arbeit wurde die "Q-mode cluster analysis" benutzt, weil sie sich eignet, Ähnlichkeiten bzw. Unterschiede zwischen Proben oder Gruppen von Proben herauszufinden.

Dabei wurden Proben nach der "squared Euclidian distance" gruppiert und die

" hierarchical group method " als passende Analysetechnik eingesetzt (WARD, 1963). Für eine bessere Anschaulichkeit wurden die Cluster als Dendrogramm dargestellt. Ihre Interpretation im Sinne eines realen Parameters wird dadurch erheblich erleichtert, ist aber dennoch nicht immer möglich.

Die Durchführung einer Cluster-Analyse beinhaltet in jedem Fall Schritte, die subjektive Entscheidungen des Bearbeiters verlangen. Die Ergebnisse sind deshalb teilweise erheblich von den getroffenen Entscheidungen abhängig und können somit manipuliert werden. Diese Einschränkungen sind bei der Bewertung der Ergebnisse zu berücksichtigen.

### **3. GEOLOGISCH- TEKTONISCHE SITUATION**

#### **3.1 Regionale Geologie des Untersuchungsgebietes**

Der Ukrainische Schild, als Teil der Ost-Europäischen Plattform, wurde tektonisch hoch beansprucht. Tiefenbruchzonen und Block-Strukturen haben sich gebildet. Die archaischen und proterozoischen Gesteinskomplexe, die diesen Schild bilden, sind ihrerseits von sedimentären Bildungen des Känozoikums bedeckt.

Der in Nordwest Richtung eingefaltete archaische Dnjejropetrovsk-Komplex entstand in der Geosynklinal-Phase der geologischen Entwicklung und wird durch unterschiedliche Granitoide, Gneise, Migmatite und Metabasite aufgebaut. Bei der primären Anlage spielten vulkanische Prozesse eine wichtige Rolle, Sedimentationsprozesse waren weniger bedeutend.

Vulkanisch-sedimentäre Bildungen des Ingul-Inguletsk-Blocks und die Gesteinseinheiten der submeridional orientierten Krivoy Rog-Kremenchug-Zone setzen den proterozoischen Komplex zusammen.

#### **3.2 Die Krivoy Rog-Kremenchug Zone (KRK)**

Im Zentrum des Ukrainischen Schildes repräsentiert die Krivoy Rog-Kremenchug-

Zone eine frühproterozoisch datierte submeridionale Tiefenbruchstruktur (PLOTNIKOV, 1994), die sich durch Riftbildung zwischen zwei unterschiedlichen geologischen Einheiten entwickelte. Eine Einheit bildet östlich die bereits im Archaikum stabilisierte Dnjejropetrovsk-Mikroplatte, die aus dem archaischen Grüngesteinsgürtel der Konka-Verkhotsev-Gruppe und den Amphiboliten, kristallinen Schiefen und Quarziten der Aulgruppe zusammengesetzt ist. Der westliche proterozoische, vulkanisch-sedimentäre Ingul-Inguletsk-Block, der von Rapakivi-Granitoiden intrudiert wurde, repräsentiert die zweite geologische Einheit. Diese Rapakivi-Granitoide bilden zusammen mit mafischen Gesteinen den Korostenkomplex, der vermutlich die letzte magmatische Phase im Ukrainischen Schild im späteren Proterozoikum bildete (ZELENOV, 1972).

Die KRK-Zone entwickelte sich durch zahlreiche geotektonische Ereignisse zu einer tiefgreifenden Bruchzone (PLOTNIKOV, 1994). Dabei fallen einige Deformationsphasen auf, die durch unterschiedliche Faltungüberprägungen und Metamorphosegrade charakterisiert sind. Diese Deformationsphasen standen im Zusammenhang mit der Bildung differenzierter Störungszonen und führten zur Entstehung der bandförmigen Struktur Krivoy Rogs, wobei die Krivoy Rog-Serie samt der BIF ihren jetzigen Platz eingenommen haben.



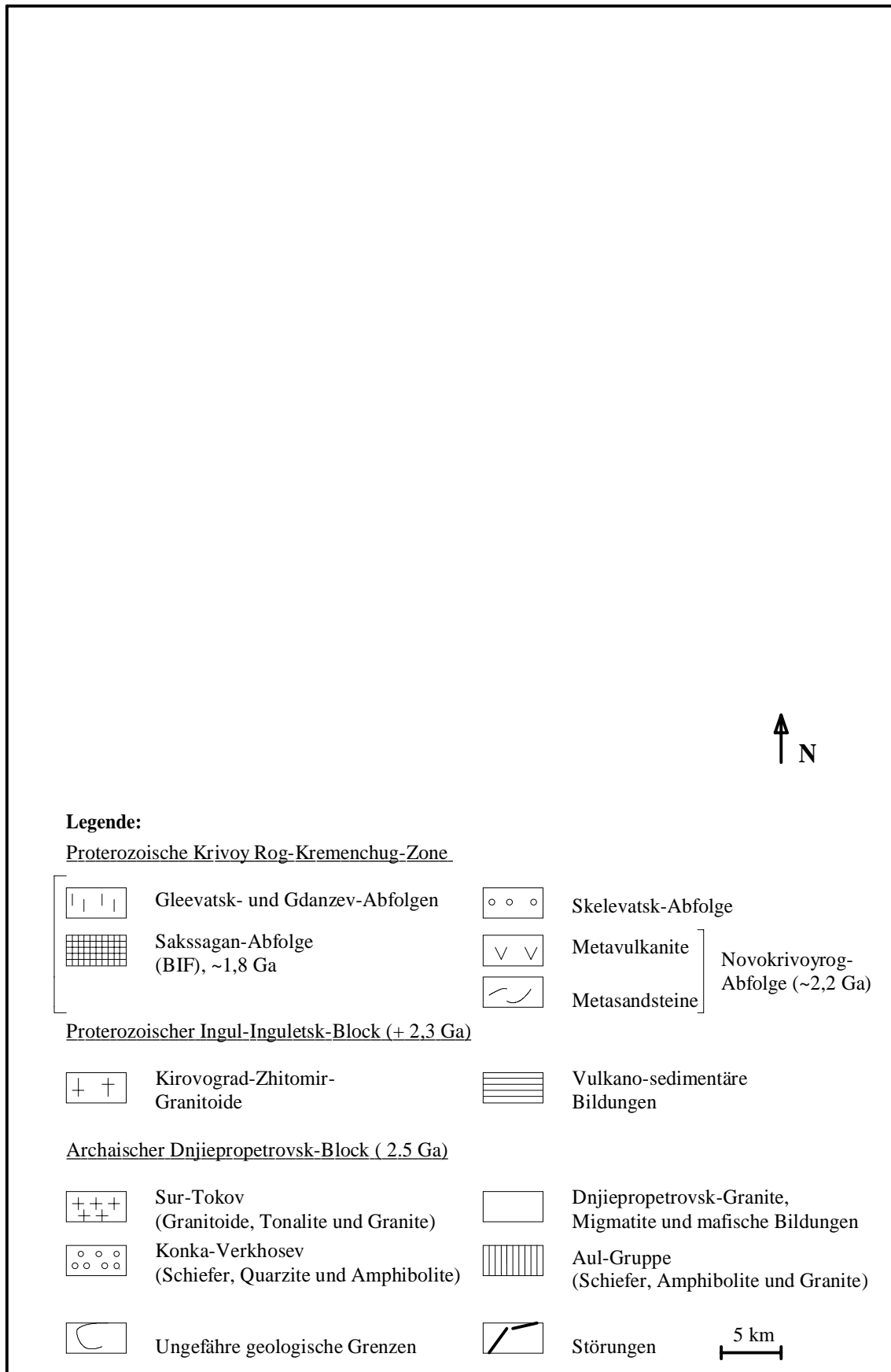


Abb. 3: Vereinfachte geologische Karte des Untersuchungsgebietes, nachgezeichnet nach STORCHAK (1984).

### 3.3 Die Krivoy Rog-Serie

Für das Untersuchungsgebiet besitzt das Auftreten der Krivoy Rog-Serie innerhalb des Krivoy Rog-Beckens die größte Bedeutung, wobei proterozoische sedimentäre Gesteinsvergesellschaftungen eine dominierende Rolle spielen.

Stratigraphisch gesehen überlagert die Krivoy Rog-Serie diskordant archaische Granite, Migmatite und Gneise des Dnjepropetrovsk-Blocks und besteht von unten nach oben aus fünf unterschiedlichen Abfolgen (Abb. 4):

Die Novokrivoyrog-Abfolge, die überwiegend von Metavulkaniten und Metasandsteinen sowie Metakonglomeraten zusammengesetzt ist. Die Frage der stratigraphischen Eingliederung dieser Metavulkanite ist nach der Publikation von PARAHNKO (1995 a) viel diskutiert worden, da er diese Metavulkanite als Teil der archaischen Bildungen des Dnjepropetrovsk-Blocks betrachtet, obwohl diese Abfolge (bis 2000 m) in der Literatur bis dahin in das Frühproterozoikum gestellt wurde. Die Skelevatsk-Abfolge besteht aus Metasandsteinen, Metakonglomeraten und Phylliten und überlagert diskordant die Novokrivoyrog-Abfolge. Ihre Mächtigkeit liegt bei 50 bis 300 m.

Die Sakssagan-Abfolge, in der die Eisenerze auftreten, wird im Absatz 3.4 beschrieben.

Die Gdanzev-Abfolge überlagert diskordant die Ablagerungen der Sakssagan-Abfolge und ist durch zwei lithologisch unterschiedlichen Horizonte (von 700 bis 850 m) charakterisiert. Metasandsteine und Metakonglomerate bilden den unteren Horizont. Glimmer- und Chloritschiefer bauen den oberen Horizont dieser Abfolge auf.

Die Schichtenfolge der Krivoy Rog-Serie endet mit der 3500 Meter-mächtigen Gleevatsk-Abfolge. Sie überlagert die Gdanzev-Abfolge und ist überwiegend aus Metasandsteinen, Biotitschiefern und Metakonglomeraten zusammengesetzt.

Die große Mächtigkeit der fünf Abfolgen der Krivoy Rog-Serie von insgesamt 8000 Metern deutet auf die Intensität der Ablagerungs- und Absenkungsprozesse im Untersuchungsgebiet hin.

Die tektonische Aktivität ist durch die Entwicklung der KRK-Zone gekennzeichnet und wird im Absatz 3.5 analysiert.

### 3.4 Die Sakssagan-Abfolge (SA)

Mit einer Mächtigkeit von 1300–1400 m ist die SA zwischen den jüngeren terrigenen Bildungen der Gdanzev- und Gleevatsk-Abfolgen und den älteren Skelevatsk-Metakonglomeraten diskordant eingeschaltet. Diese frühproterozoisch datierte Abfolge setzt sich überwiegend aus Fe-armen Quarziten und Fe-reichen Jaspiliten zusammen. Diese

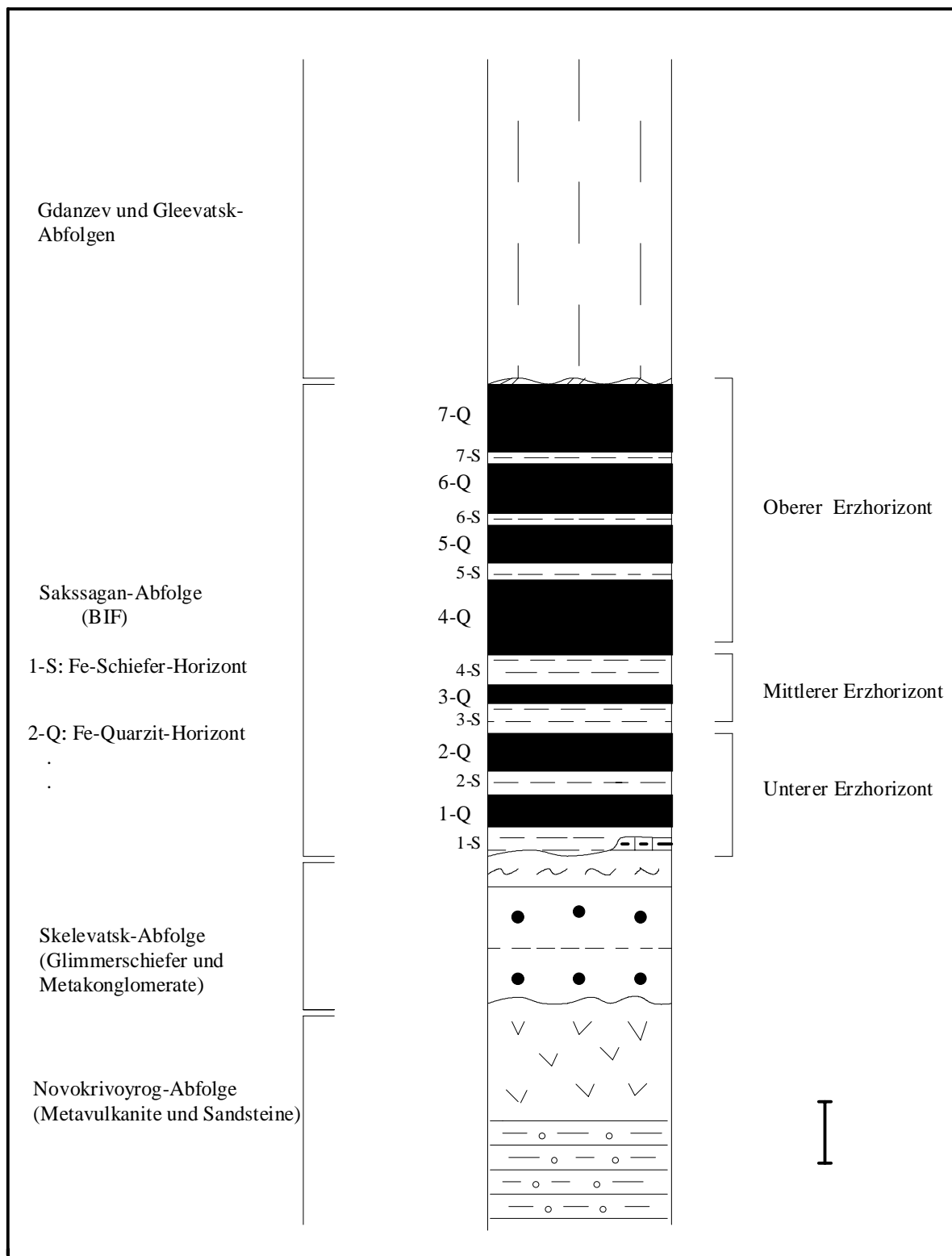


Abb. 4: Schematisches lithostratigraphisches Profil der Krivoy Rog-Serie nach KULIK (1992); der Aufbau der Sakssagan-Abfolge (BIF) ist hervorgehoben.

SiO<sub>2</sub>-reichen Gesteine sind mit Fe-haltigen sowie Fe-armen Schiefen vergesellschaftet.

Die Mineralzusammensetzung der Sakssagan Gesteine ist durch Quarz-Chlorit-Biotit- (bei den Schiefen) und Quarz-Biotit-Amphibol-Subfazies (bei den Quarziten) gekennzeichnet. Dies bestätigt die Dominanz der grünschiefer metamorphen Fazies in der Sakssagan-Abfolge. Eine weitere Mineralgesellschaft von Quarz-Biotit-Epidot- und selten Granat könnte ein Zeichen für eine weite Spanne der metamorphen Überprägung bis zur Epidot-Amphibolit-Fazies sein, was bereits von PLOTNIKOV (1994) erwähnt wurde.

Die Gesteine der Sakssagan-Abfolge haben großen Anteil an der Sakssagan Monoklinal-Struktur innerhalb des Krivoy Rog-Beckens und sind von NN- bis NE-streichenden Störungszonen durchgezogen (BELEV-TSEV Y. et al., 1981).

Innerhalb der 1,8 Ga alten Krivoy Rog-BIF sind Quarzit- und Schieferhorizonte in siebenfachem Wechsel zu finden, als Resultat der Faziesänderungen während der Sedimentation (BELEV-TSEV Y. et al., 1991). Dabei lassen sich drei größere Gesteinseinheiten bzw. Erzhorizonte unterscheiden (Abb. 4):

a)- Die untere Einheit besteht aus zwei Quarzit- und zwei Schieferhorizonten, wobei Karbonatbildungen häufig auftreten.

b)- Die mittlere Einheit dagegen ist aus zwei Schiefer- und einem Quarzithorizont zusammengesetzt und grünschiefer-faziell überprägt (BELEV-TSEV Y. et al., 1986).

c)- Die obere Einheit ist überwiegend von grünschiefer-faziell überprägten Quarzit-, Jaspilit- und Schieferhorizonten aufgebaut und weist höhere Erzreserven auf.

Im Vergleich zu den unteren und mittleren Einheiten treten hier selten auch Quarz-Biotit-Epidot- und Quarz-Biotit-Cumingtonit-Granat-Mineralgesellschaften auf, die auf intensive metamorphen Überprägung hindeuten.

Die Krivoy Rog-Eisen-Erze sind in die gefaltete Sakssagan-Abfolge eingeschaltet. Nach der traditionellen Klassifikation von GROSS (1980) wird sie dem Superior-Typ zugeordnet.

Die Vererzung ist durch strukturelle, lithologische und stratigraphische Faktoren kontrolliert (GRECHECHNIKOV, 1989).

Die Mächtigkeit der Erzhorizonte ist durch Störungszonen erheblich verändert (Abbildung 5).

### **3.5 Tektonische Analyse der KRK**

Der tektonische Bau der KRK wird ausführlich behandelt, weil er wichtige Hinweise auf die geotektonische Entwicklung

] 100 m

Abb. 5: Korrelationsschema der Profile der Sakssagan-Abfolge aus vier unterschiedlichen Erzfeldern Krivoy Rogs, umgezeichnet nach PLOTNIKOV (1994). Unterschiedliche Mächtigkeiten sind innerhalb der Erzhorizonte dargestellt. Lagerstätten: Frunze (I); Pervomai (II); Petrov (III) und Jjug (IV).

und ihre Zusammenhänge mit der Bildung der Krivoy Rog-Serie geben kann.

Die im folgenden gezogenen Schlüsse basieren in erster Linie auf geophysikalischen

und strukturellen Untersuchungsergebnissen von PLOTNIKOV (1994) sowie geochronologischen, stratigraphischen und lithofaziellen Literaturdaten.

### 3.5.1 Die KRK als primärer Tiefenbruch

Die sich submeridional erstreckenden Krivoy Rog-Kremenchug-, Orekhov-Pavlovsky-, Tahlnovsky- und Nemirov-Bruchzonen (Abb. 6, a und b) stellen wichtige tektonische Einheiten für die gesamte Struktur des Ukrainischen Schildes dar. Schon die Entstehung der sogenannten Megablockstruktur im Ukrainischen Schild während der archaischen Orogenese ist auf die Bildung dieser Bruchzonen zurückzuführen (KALYAEV, 1960).

PLOTNIKOV (1994) klassifizierte die Krivoy Rog-Kremenchug- und Orekhov Pavlovsky- Zonen als primäre Tiefenbrüche aufgrund folgende Parameter:

a)- Die weite laterale Erstreckung der Bruchzonen: Die KRK-Zone weist eine submeridional Längserstreckung von hundert Kilometern im Zentral Ukrainischen Schild bis in die nördliche Dnjepr-Donetsk-Depression auf.

b)- Die große Tiefenausdehnung: Entsprechend den geophysikalischen Forschungsergebnissen von PLOTNIKOV (1994) reicht die KRK-Zone bis an die obere Grenze der Mohorovicic-Diskontinuität.

a)- Die KRK- und damit auch die Orekhov-Pavlovsky-Zonen trennen unter-

schiedliche Erdkrusten-Niveaus, die durch differenzierte Gesteinseinheiten, charakteristische Faltungsüberprägung, einen eigenständigen Erzfeldcharakter und Metamorphosegrad gekennzeichnet sind.

Nach PLOTNIKOV (1994) sind alle drei Voraussetzungen für Tiefenbrüche in der KRK-Zone erfüllt.

Solche Strukturen haben auch die Platznahme gigantischer Erzlagerstätten während des frühen Proterozoikums begünstigt. Mit dieser Auffassung widerspricht die Hypothese von PLOTNIKOV (1994) auf keinen Fall der Vorstellung von RECHETNIAK (1989), daß die KRK-Zone als Fragment eines tiefgreifenden Paläoriftes interpretiert werden kann.

### 3.5.2 Die KRK und ihre Beziehungen zu anderen strukturellen Einheiten

#### *Die Granit- und Gneis-Kuppel-Strukturen*

Die KRK und die Orekhov-Pavlovsky Tiefenbrüche sollen die gesamte geologisch-strukturelle Situation im Zentralbereich des Ukrainischen Schildes und insbesondere in Krivoy Rog beeinflusst haben. Diese Aussage muß diskutiert werden.

SEMENENKO (1981) nahm an, daß die archaischen Strukturen durch diese Tiefenbrüche stark überprägt wurden. In diesem Zusammenhang nannte er die kuppelförmige

gen Granit- und Gneis-Vergesellschaftungen im Zentrum des Dnjepropetrovsk-Blocks als Beispiel. Zwischen diesen Granit- und Gneiskuppeln entstanden lineare Tiefenstrukturen, die sowohl der Bruchrichtung als auch dem submeridional-orientierten Streichen der Orekhov-Pavlovsky und Krivoy Rog-Kremenchug-Tiefenbrüchen entsprechen (KALYAEV et al., 1984).

#### *Die Thernovsky-Struktur*

Nach KALYAEV et al., (1984) unterscheiden sich sekundäre und tertiären Bruchzonen, die im Zusammenhang mit der früh-proterozoischen Orogenese vor 2,5 bis 2,2 Ga (GAAL & KASANSKI, 1988) stehen, von den primären archaischen Tiefenbruchzonen wie KRK und Orekhov-Pavlovsky durch eine subhorizontale Bruchrichtung. Die Überschneidungszonen primärer (archaischer) und sekundärer (proterozoischer) Tiefenbruchzonen stellen wichtige Strukturen dar (PLOTNIKOV, 1994). Diese Strukturen sind durch eine starke geotektonische und metallogenetische Überprägung gekennzeichnet. Im Untersuchungsgebiet betrifft dies die nördlich auftretende Thernovsky-Struktur (als Überschneidung der KRK- und der Devladovsky Tiefenbruchzonen zwischen den Demurhnsky- und Sakssagankuppeln im Osten, und dem Inguletsk-Blockl in Westen) (Abb. 6, b). In diesem Bereich treten zahl-

reiche Störungszonen und komplizierte Faltungsstrukturen auf, wobei hochmetamorphe Gesteine und eine intensive hydrothermale Aktivität charakteristisch sind (EVTEHOV, 1992). Die jüngeren basischen und ultrabasischen Intrusivkörper im Zusammenhang mit der Thernovsky-Struktur bezeichnete PLOTNIKOV (1994) als Erdmantelprodukte, die auf die tiefreichende Ausdehnung dieser Zone hindeuten.

### **3.5.3 Innerer Aufbau der KRK**

Die Erfassung des Aufbaus der KRK gelang PLOTNIKOV (1994) durch die Auswertung der Erkundungs- und Abbauarbeiten auf Eisenerze in Krivoy Rog. Es handelt sich dabei um Material aus Tage- und Tiefbau, einschließlich einem dichten Tiefbohrungsnetz, das die gesamte KRK-Zone durchteufte. In diesem Zusammenhang erfolgten die unmittelbaren geologischen Beobachtungen und anschließend die strukturelle Kartierung und Datierung von Kluft- und Störungssystemen, die sich innerhalb der KRK befinden.

Aus Ergebnis dieser Analyse stellte PLOTNIKOV (1994) fest, daß die KRK-Zone von vier Hauptstörungszonen durchsetzt wird, nämlich der Zapadny-, der Tarapakovsky-, der Sakssagansky- und der Vostochny-Zone (Abb. 7 und 8).

Die Zapadny-Störungszone ist die westlich begrenzende Strukturlinie der Krivoy Rog-

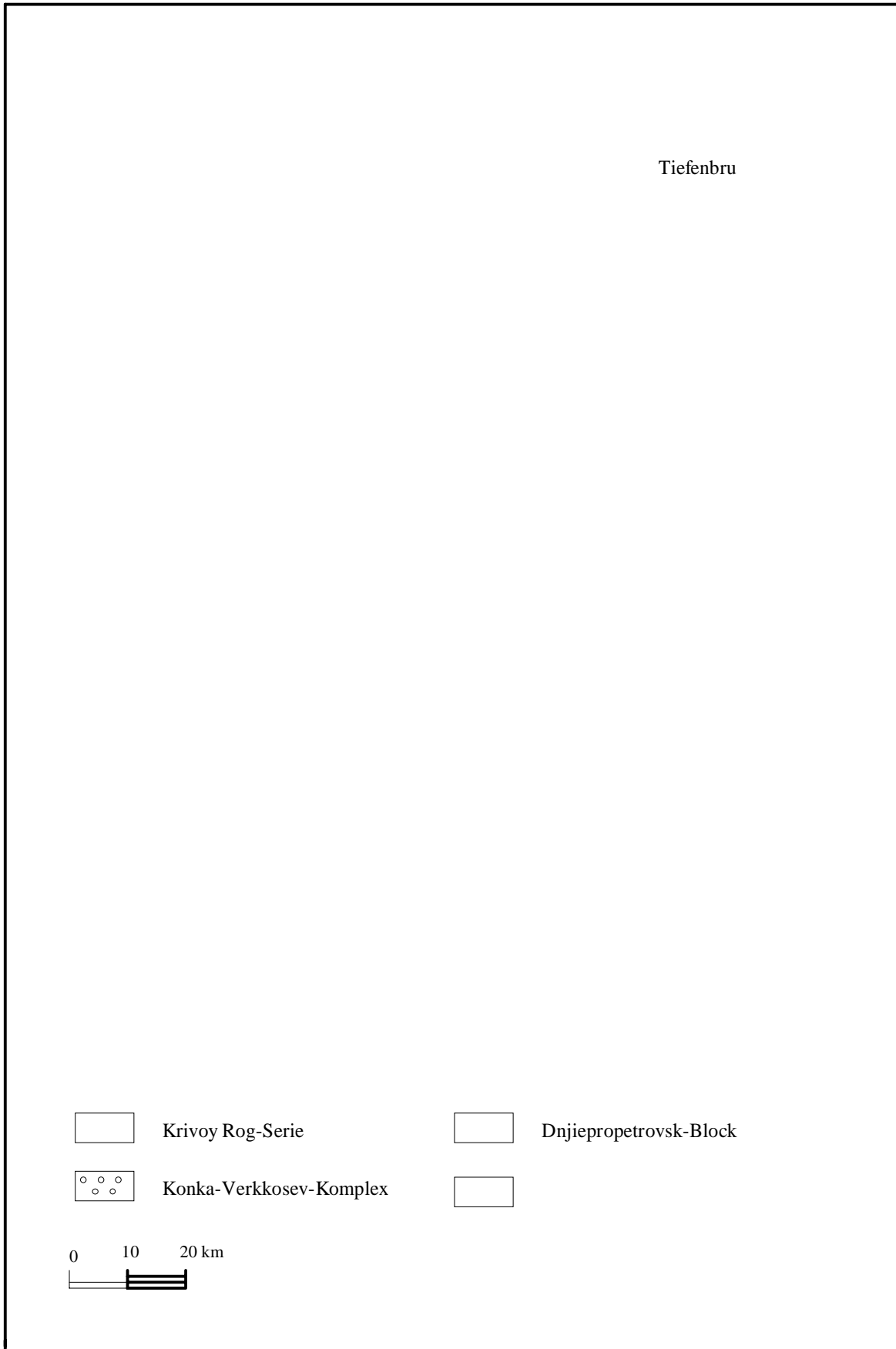


Abb. 6: Lage der Thernovsky-Struktur in Krivoy Rog, umgezeichnet nach PLOTNIKOV (1994).



Kremenchug-Zone. Sie dehnt sich über den KRK-Tiefenbruch bis an die Grenze zur Devladovsky-Struktur im Norden aus und trennt Gesteine der KRK vom Inguletsk-Blocks im Süden (Abb. 8). Strukturell gesehen verschiebt sich der Ingul-Inguletsk-Block entlang dieser Störungszone nach Nordost und die Krivoy Rog-Serie in die Südwestrichtung (Abb. 7).

Die Zapadny- (Z) und Tarapakovsky- (T) Störungszone unterscheiden sich dadurch, daß die T-Zone sich im Süden östlich ausdehnt und die Tarapakovsky-Antiklinale durchschneidet (Abb. 7).

Die Sakssagansky- und die Vostochny-Störungszone weisen relativ kleine streichende Ausdehnungen im Vergleich zu den oben zitierten Störungen auf. Die Sakssagan-Störungzone begrenzt die Sakssagan-Monoklinale. Dabei sind auch vertikale Blockversätze von Gesteinseinheiten der Sakssagan-Abfolge zu erkennen (Abb. 8).

Ein steiles Einfallen und ein Streichen von etwa 30° zur Bruchrichtung des KRK-Tiefenbruchs charakterisieren die Vostochny-Störungszone. Nach PLOTNIKOV (1994) gilt sie als Trennfläche zwischen den Gesteinseinheiten der Sakssagan-Monoklinale und der Halb-Synklinalstruktur von Krivoy Rog.

Diese Störungszone teilen die KRK-Zone in Blöcke, die unterschiedliche Faltungsüberprägung und metamorphe Bedingungen aufweisen. Dies wird auch durch die

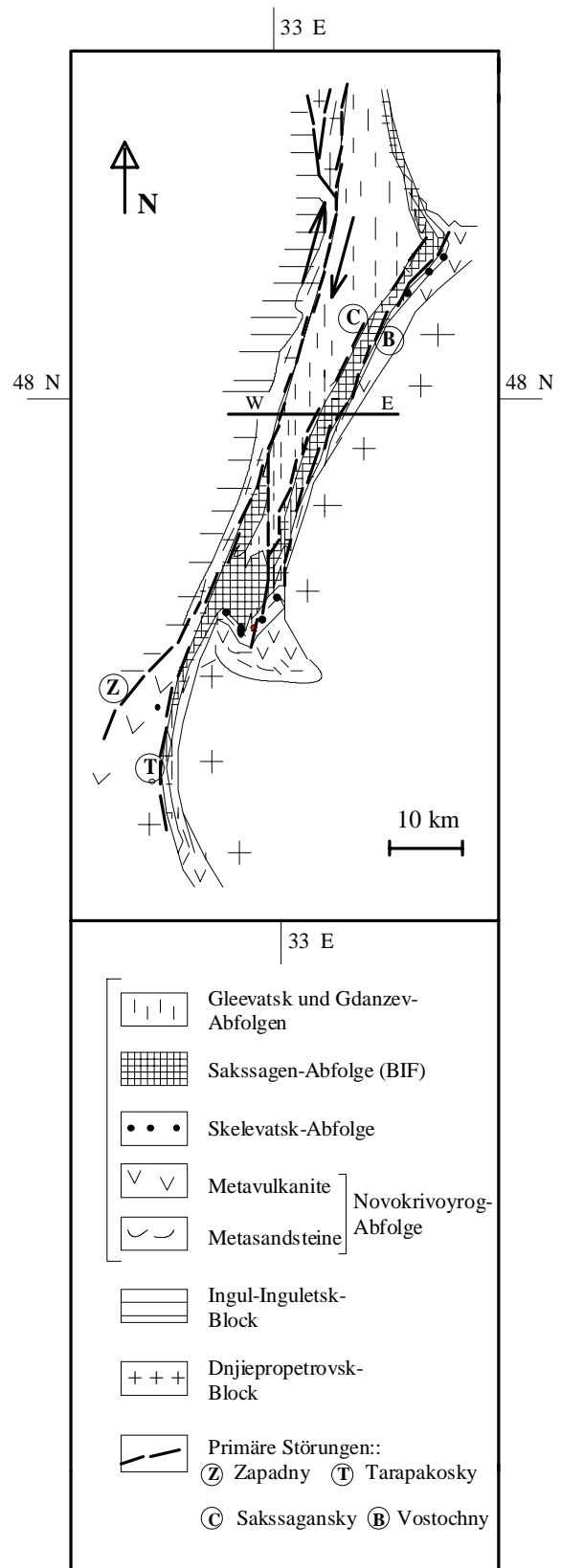


Abb. 7: Primäre Störungen in der KRK-Zone, Schittlinie (W-E); umgezeichnet nach PLOTNIKOV (1994).

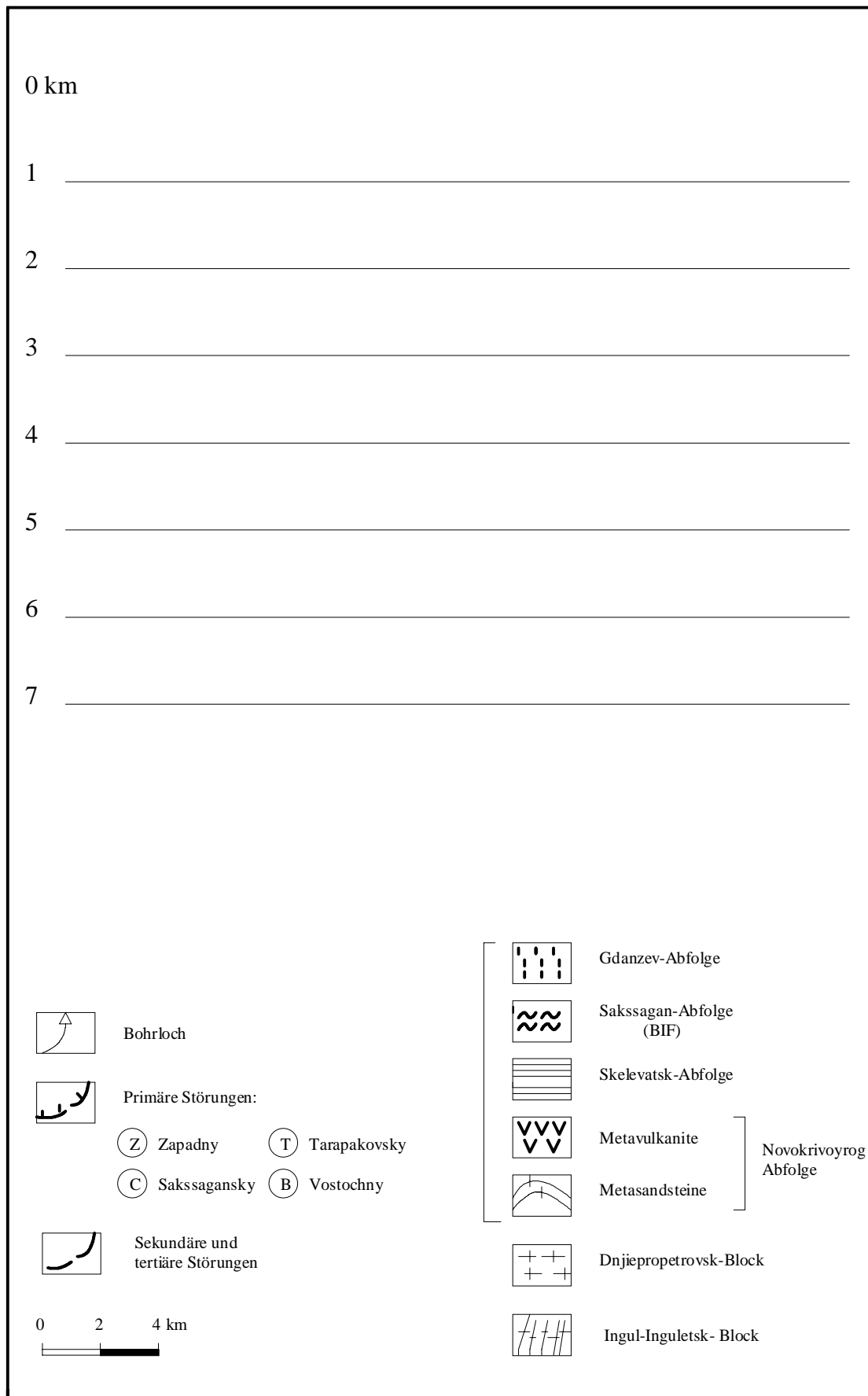


Abb. 8: Schematisches geologisches Profil der KRK, umgezeichnet nach PLOTNIKOV (1994).

lithofaziellen und stratigraphischen Analyseergebnisse von PARAHNKO (1991) belegt. Damit wird ein räumlicher Blockcharakter im inneren Aufbau der KRK-Zone festgestellt.

### 3.5.4 Entwicklung der KRK

Das tektonische Inventar der KRK-Tiefenbruchzone sowie der Blockcharakter des inneren Aufbaus dieser Zone zeigen, daß Sedimentation und Lagerstättenbildung in Krivoy Rog mit mehrphasigen tektonischen Prozessen zusammenhängen. Ein Beleg dafür sind stratigraphische und lithofazielle Unterschiede zwischen den Blöcken, die von primären Störungszonen begrenzt sind (PARAHNKO, 1991). Diese lithofaziellen sowie auch erzmineralogischen Unterschiede zwischen den Blöcken innerhalb des Krivoy Rog-Beckens können als Resultat differenzierter tektonischer Überprägung interpretiert werden. Dementsprechend

werden diese Blöcke auch als eigenständige "Erzfelder" betrachtet.

In den Erzhorizonten sind diese Unterschiede durch Versatz von Erzlagen und starke Mächtigkeitsänderungen neben den primären Störungszonen erkennbar (Abbildung 8). Dies sind Hinweise auf die tektonische Reaktivierung der primären Störungszonen bzw. der KRK.

### 3.5.5 Ergebnisse der tektonischen Analyse der KRK

Im Untersuchungsgebiet belegen die Ergebnisse der zitierten und eigenen tektonischen Analyse der KRK-Zone (Tab. 1), daß sie sich primär durch Dehnungsvorgänge während der archaischen Orogenese gebildet hatte (S1). Entsprechende submeridional gerichtete Zonen grenzten die Mikroplatten im Ukrainischen Schildes ab und führten zur Entstehung der sogenannten Megablockstruktur (Y. BELEVTSSEV, 1957).

Deformationsvorgang	Faltungen- und Bruchrichtung
S1- Dehnungsvorgänge während der archaischen Orogenese. Bildung der KRK-Zone.	D1- Submeridional.
S2- Einengungs- und Tiefenruchvorgänge im frühen Proterozoikum. Bildung der primären Störungszonen.	D2- Submeridional mit Versatz von Blöcken. Auftreten von Synklinal- und Antiklinal-Strukturen in Krivoy Rog-Erzfeld
S3- Bildung der sekundären Störungszonen	D3- Subhorizontale; Bildung der Thernovskystruktur.
S4- Bildung der tertiären Störungszonen	D4- Bildung der Sakssagan-Monoklinalstruktur.

Tab. 1: Zusammenstellung der Deformationsphasen der KRK-Zone, modifiziert nach Plotnikov (1994).

Die KRK-Zone ist durch eine submeridionale Faltungsrichtung (D1) geprägt.

Desweiteren treten primäre Störungszonen auf, die durch Einengungs- und Tiefenbruchvorgänge der Erdkruste entstanden. Diese Störungszonen halten die submeridionale Hauptbruchrichtung (S2) der KRK ein und weisen maximale Blockversätze auf. Gemeinsam mit der Deformationsphase D2 führen sie zur Bildung von Synklinal- und Antiklinalstrukturen des Krivoy Rog-Kremenchug Erzfeldes.

Die subhorizontale Faltungs- und Bruchrichtung der Thernovskystruktur ist eine Folge des dritten Deformationsereignisses (D3) der Entwicklungsgeschichte der KRK, wobei sekundäre Störungszonen auftreten (S3).

Während der letzten Deformationsphase (D4) bildete sich die Sakssagan Monoklinal-Struktur gemeinsam mit tertiären Störungszonen (S4). Alle diese Deformationen sind Ausdrücke einer tektonischen Evolution, die innerhalb der KRK mit der Sedimentation beginnt.

## **4 GEOCHEMISCHE CHARAKTERISIERUNG DER GESTEINE DER KRK**

### **4.1 Die Metavulkanite der Novokrivojrog-Abfolge (NVAM)**

Die bisherigen Untersuchungen an NVA-Metavulkaniten beschäftigten sich hauptsächlich mit ihren petrographischen, isoto- pen-geochemischen, strukturellen und strati- graphischen Aspekten (BERNADSKA- YA, 1961; BUTHIRYAN et al., 1992; PA- RAHNKO, 1995 a ). Bei der Frage nach der geochemischen Charakteristik der NVA steht zunächst im Vordergrund, ob diese Metavulkanite durch Rifting-Prozes- se oder durch die Subduktion einer ozeani- schen Lithosphärenplatte generiert wurden (Inselbogenentwicklung) und welcher Zu- sammenhang mit der Sakssagan-Eisenfor- mation besteht.

Um diese Frage zu beantworten, wurden die Metavulkanite der Novokrivojrog-Ab- folge mit Hilfe von geochemischen Diskri- minierungs-Diagrammen petrologisch und tektono-magmatisch klassifiziert. Stark al- terierte Proben wurden ausgeschlossen, da- mit sekundäre Alterationsprozesse die Klassifizierung nicht verfälschen.

Durch die SEE-Analysen und die mikros- kopische Beschreibung der NVA-Metavul- kanite werden die Haupt- und Spurenele- ment-Untersuchungen ergänzt.

#### **4.1.1 Klassifikation der NVAM**

##### Petrographie der NVA-Amphibolite

Die petrographischen Untersuchungen er- geben, daß die NVA-Amphibolite überwie- gend aus syngenetischen Oxyhornblenden und Plagioklasen bestehen. Diese Minerale bilden ein primäres magmatisches Gefüge, wobei akzessorische Minerale wie Quarz, Epidot, Biotit und Apatit auftreten und eine feinkörnige Textur dominiert.

Als sekundäre Phase tritt eine Mineralasso- ziation auf, die aus einer Oxyhornblende- Umwandlung in Eisenkarbonat (vermut- lich Siderit ) bzw. serizitisiertem Plagio- klas resultiert.

Der Metamorphosegrad der Amphibolite wurde in verschiedenen Arbeiten untersucht (R. BELEVTSSEV und Y. BELEVTSSEV, 1981 ; PARAHNKO, 1988). Die Ergebnis- se wurden von PLOTNIKOV (1994) zu- sammengefaßt und der Metamorphosegrad der NVA-Amphibolite in die Grünschiefer- fazies und Amphibolitfazies eingestuft.

Die petrologische Klassifikation der NVA- Metavulkanite mit Hilfe des Zr / TiO<sub>2</sub>-Ver- hältnisses wurde im Bivariatplot von WIN- CHESTER & FLOYD (1977) ermittelt. Ge- mäß Abb. 9 besitzen die NVA-Metavulka- nite vorwiegend Subalkalibasalt- und An- desitbasalt-Signaturen. Die Proben, die als Basalt / Trachyt-Nephelin-Gesteine einzu- stufen sind, stammen aus dem Süden (Lit- manovsk) des Krivoj Rog-Beckens.

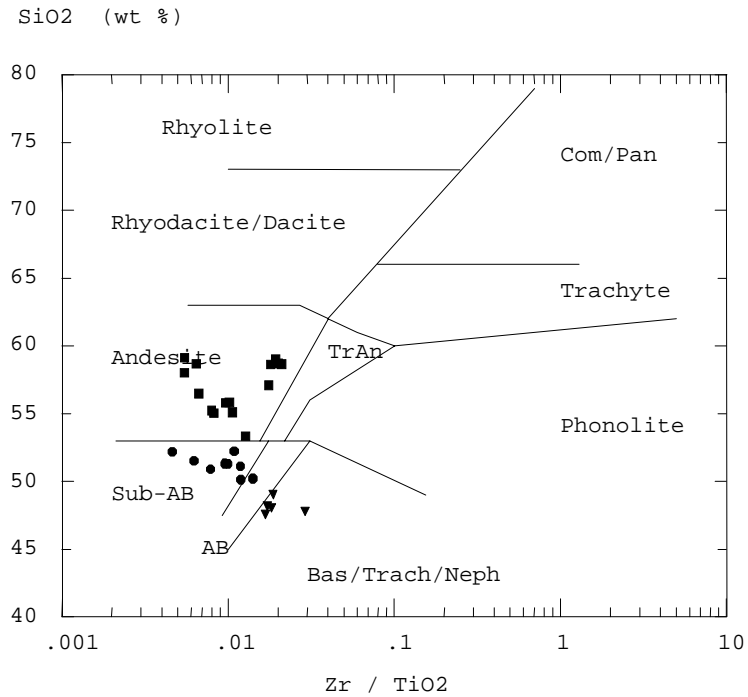


Abb. 9: Petrologische Klassifizierung der NVA-Metavulkanite nach WINCHESTER & FLOYD (1977).

Proben aus Sakssagan (Zentrum von Krivoy Rog); Inguletsk (westlich von Krivoy Rog); Litmanovsk (südlich von Krivoy Rog).

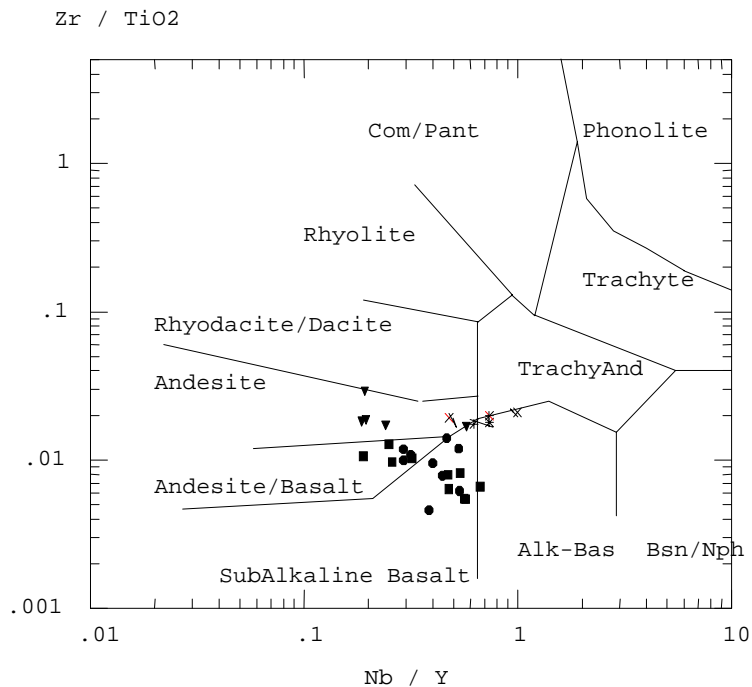


Abb. 10: Das Zr / TiO<sub>2</sub> vs Nb / Y-Diagramm nach WINCHESTER & FLOYD (1977) macht die Affinität der Metavulkanite zu Subalkali-Gesteinen deutlich.

Proben aus Sakssagan (Zentrum von Krivoy Rog); Inguletsk (westlich von Krivoy Rog); Litmanovsk (südlich von Krivoy Rog); Nordsakssagan (nördlich von Krivoy Rog).

Die petrologische Charakterisierung der NVA-Metavulkanite wird durch eine zusätzliche Klassifizierung aus dem Verhältnis zwischen ( $Zr / TiO_2$ ) und ( $Nb / Y$ ) nach WINCHESTER & FLOYD (1977) präzisiert. Das  $Nb / Y$ -Verhältnis macht die Affinität der NVA-Metavulkanite zu den überwiegend subalkalinen Andesitbasalten der Krivoy Rog-Serie deutlich (Abb. 10). Zu einer differenzierten Bewertung in geotektonischer Hinsicht wurden die Hauptelement-Zusammensetzungen der NVA-Me-

tavulkanite im TAS- (Total Alkalies Silica Diagramm, Abb 11) und AFM-Diagramm (Alkalies Silica Diagramm, Abb.12) nach IRVINE & BARAGAR (1971) dargestellt. Bei dieser Darstellung blieben alkaline Metavulkanite aus dem Nordsakssagan und dem Süden Krivoy Rogs (Litmanovsk) unberücksichtigt.

Das TAS ( $Na_2O + K_2O / SiO_2$ )-Diagramm in der Abbildung 11 zeigt eine deutliche subalkalische Verteilung der NVA-Metavulkanite .

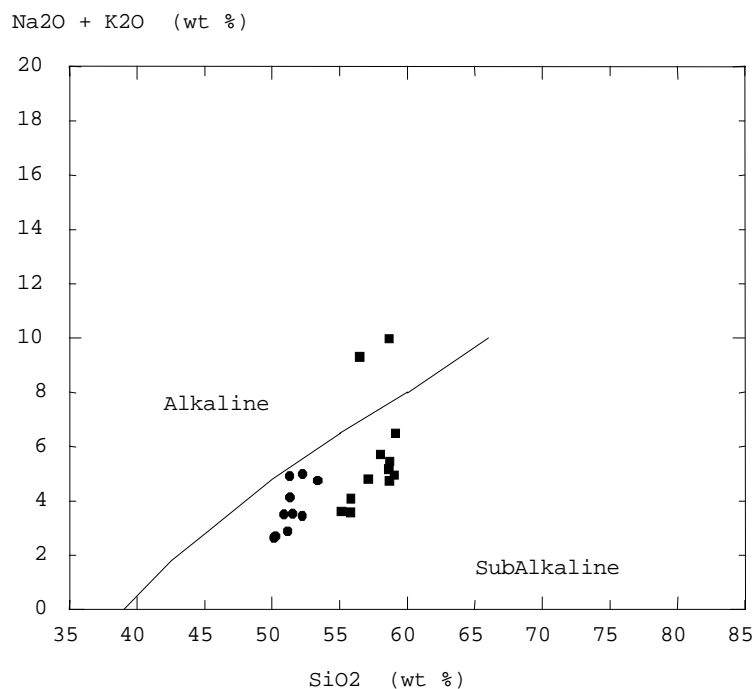


Abb. 11: Alkalisch / Subalkalischer Charakter der NVA-Metavulkanite nach IRVINE & BARAGAR (1971). Die Tendenz ist deutlich subalkalisch. Proben aus Sakssagan (Zentrum von Krivoy Rog); Inguletsk (westlich von Krivoy Rog).

Die subalkalischen Metavulkanite wurden nach Ausschluß der alkalinen Basalte im AFM-Diagramm (Abb. 12) nach IRVINE

& BARAGAR (1971) als Tholeiite und kalkalkaline Basalte klassifiziert.

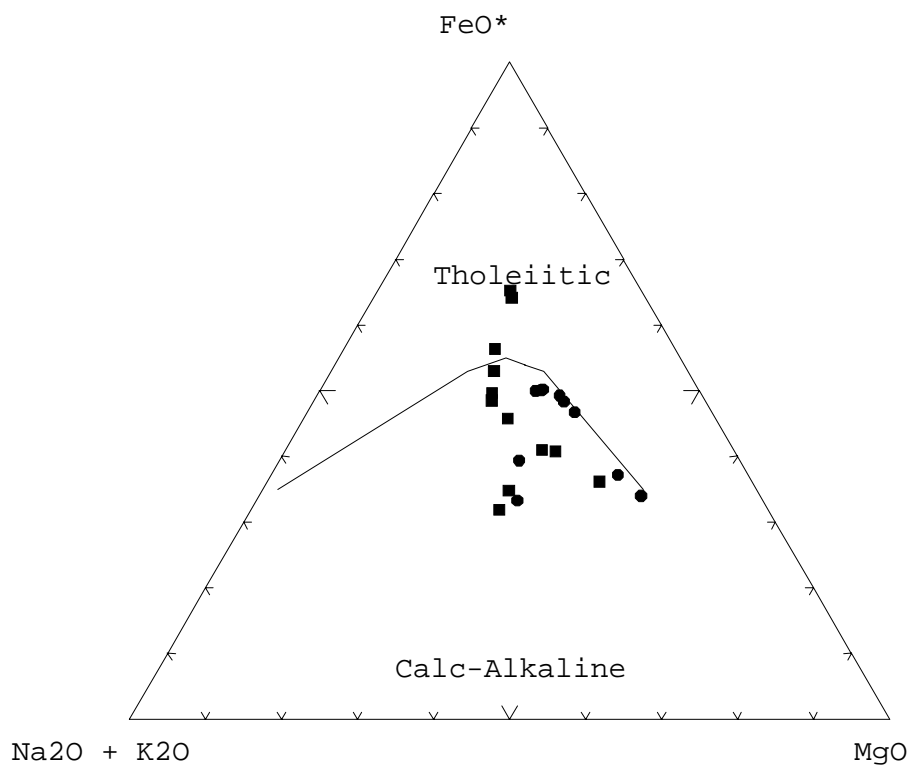


Abb. 12: AFM-Diagramm nach IRVINE & BARAGAR (1971) zur Unterscheidung von Tholeiiten und Kalkalkalibasalten. AFM: A = (Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O); F = (FeO + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); M = MgO. FeO\* wurde aus FeO = 0,8998 × Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> berechnet. Proben aus Sakssagan (Zentrum von Krivoy Rog); Inguletsk (westlich von Krivoy Rog).

Im AFM-Diagramm (Abb. 12) wird deutlich, daß die NVA-Metavulkanite überwiegend kalkalkalischen Charakter aufweisen. Zwei Proben plotten im Tholeiitfeld und bestätigen die These von MIYASHIRO (1974), daß kalkalkaline Vulkanite und Tholeiite nicht zwei diskrete Trends der magmatischen Entwicklung bedeuten, sondern eine kontinuierliche und variable Magma-Differenzierung repräsentieren. Kalkalkaline Vulkanite sind Gesteine, die durch Silikat-Partialschmelzen in der Benioff-Zone generiert werden können. Demnach ist die Existenz einer Subduktionszo-

ne zum Zeitpunkt der Magmenbildung nicht auszuschließen.

Die bisher dargestellten Ergebnisse sprechen demnach für eine Platznahme der NVA-Metavulkanite in einem Inselbogensystem. Dies wird besonders durch das Auftreten der Kalkalkali-Gesteine gestützt. Tholeiite können in verschiedenen tektonomagmatischen Milieus auftreten. Aus diesem Grund wurden weitere Spurenelement-Untersuchungen an NVA-Metavulkaniten durchgeführt, um ihr Entstehungsmilieu zu bestimmen.



#### 4.1.2 Tektonomagmatische Diskriminierung der NVA- Metavulkanite

Zur tektonomagmatischen Diskriminierung der Metabasite werden immobile "High Field Strength-Elements" (HFS-Elemente) wie Ti, Zr, Y, Nb, P, sowie die Übergangsmetalle Cr und V benutzt, deren Verteilungsmuster und genetische Signifikanz im

Zusammenhang mit den angewendeten Diskriminierungsverfahren erläutert wird. HFS-Elemente besitzen eine hohe Ladung mit kleinem Ionenradius.

Nach den Arbeiten von PEARCE & CANN (1973) und PEARCE (1975) kann die geotektonische Position tholeiitischer Metabasite durch die Ti-, Zr- und Y-Verteilung ermittelt werden.

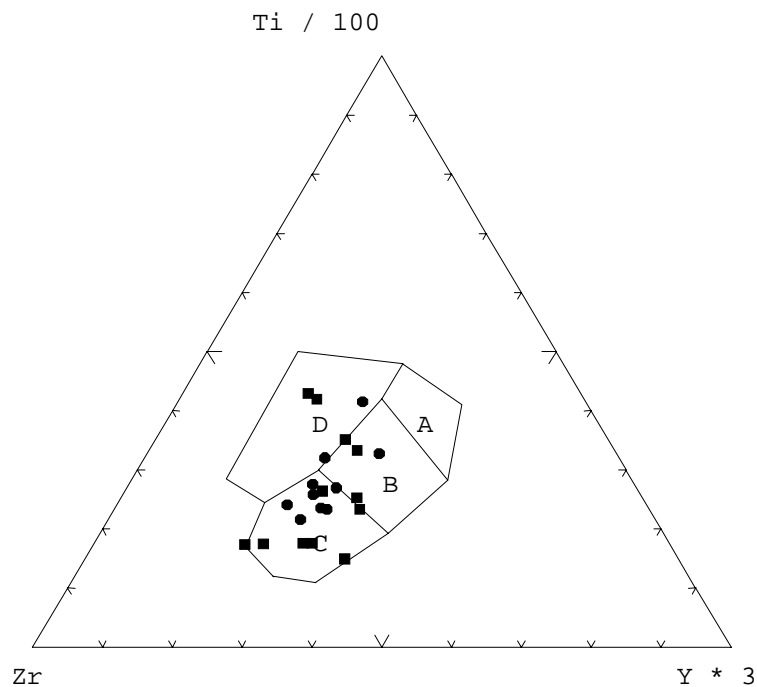


Abb. 13 : NVA-Metavulkanite im Ti/Zr/Y-Diagramm nach PEARCE & CANN(1973).  
B,C = CAB: Calc Alkaline Basalts; A,B = LKT: Low K Tholeiites; B = OFB: Ocean Floor Basalts; D = WPB: Within Plate Basalts.  
Proben aus Sakssagan (Zentrum von Krivoy Rog); Inguletsk (westlich von Krivoy von Rog).

Im Ti / Zr /Y-Diagramm (Abb.13) plotten die Metavulkanit-Proben vorwiegend im " Calc Alkaline Basalt "-Feld. Wenige Pro-

ben zeigen eine geochemische Affinität zu " Within Plate Basalts " und " Ocean Floor Basalts ".

Auch im Verteilungsdiagramm der Spurenelemente Ti / Zr nach PEARCE & CANN (1973) (Abb. 14) kommt die Dominanz von Kalkalkali-Gesteinen in der Novokrivoyrog-Abfolge erneut zum Ausdruck, wobei " Ocean Floor Basalts " auch hier auftreten.

In diesem Zusammenhang fungiert Ti als Fraktionierungsindex, da Kalkalkali-Basalte gegenüber " Ocean Floor Basalts " an Titan angereichert sind.

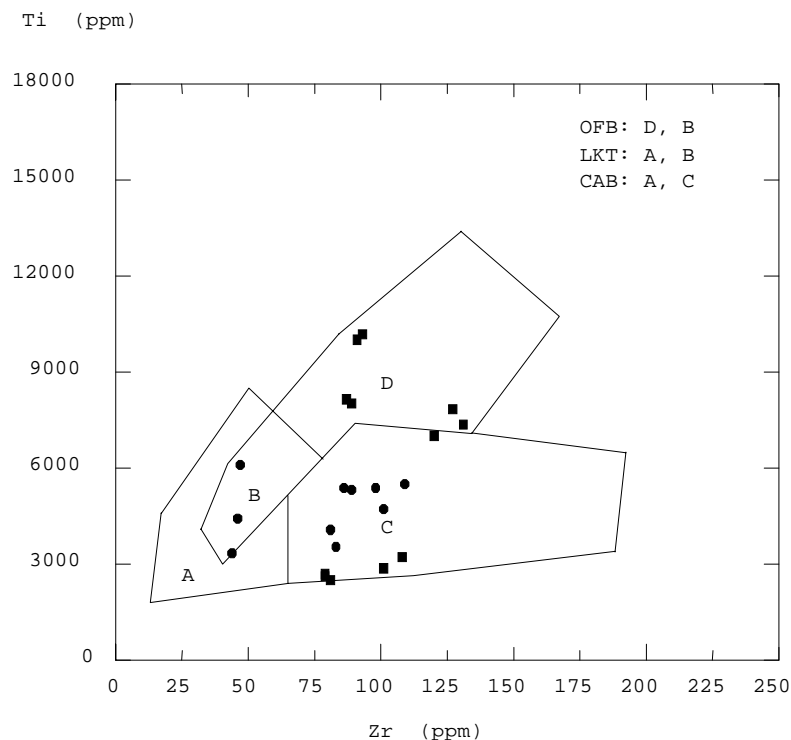


Abb. 14 : Die Metavulkanite im Zr / Ti-Diagramm nach PEARCE & CANN (1973). CAB- (A, C); OFB- (D, B); LKT- (A, B).

Proben aus Sakssagan (Zentrum von Krivoy Rog); Inguletsk (westlich von Krivoy Rog).

Das gesamte Spektrum der NVA-Metavulkanite wurde schließlich noch im Ti / V-Diagramm nach SHERVAIS (1982) dargestellt (Abb.15). Bei dieser Darstellung können Metavulkanite der Novokrivoyrog-

Abfolge mit " Midocean Ridge Basalt " (MORB) und die Metavulkanite aus Litmanovsk und Nord-Sakssagan mit " Ocean Island Basalt " (OIB) verglichen werden.

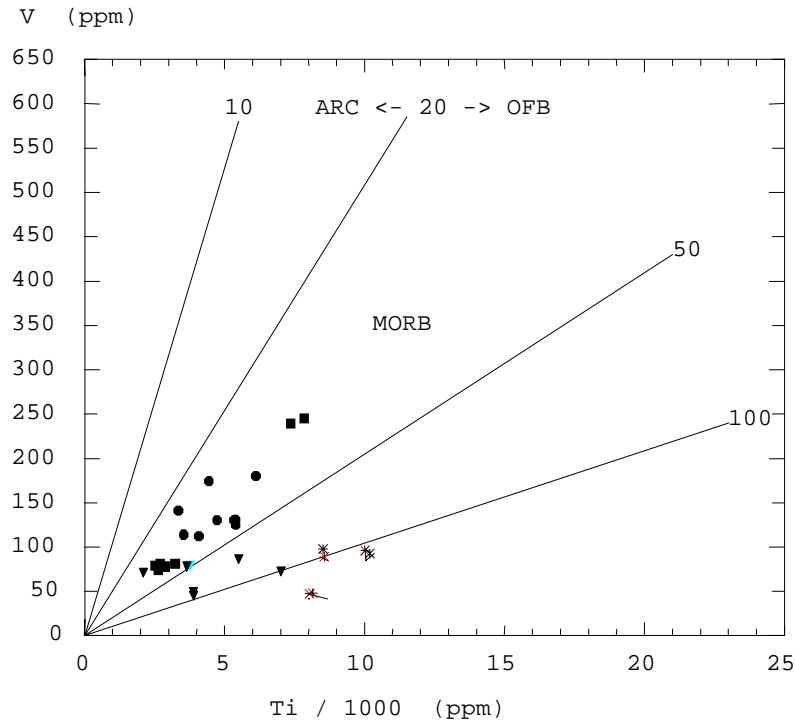


Abb. 15: NVA-Metavulkanite im Ti/V-Diagramm nach SHERVAIS (1982) liegen vorwiegend zwischen  $Ti / V$  20 und  $Ti / V$  50 entsprechend dem MORB-Feld. Die wenigen Proben, die im  $Ti / V$  100 Bereich liegen, zeigen eine Affinität zu OIB-Gesteinen und stammen aus Litmanovsk- und Nord-Sakssagan. Proben aus Sakssagan (Zentrum von Krivoy Rog); Inguletsk (westlich von Krivoy Rog); Litmanovsk (südlich von Krivoy Rog); Nordsakssagan (nördlich von Krivoy Rog).

Die Untersuchungen zur geochemischen Verteilung der Haupt- und Spurenelemente der NVA-Metavulkanite und ihre petrographischen Merkmale belegen das Auftreten einer Assoziation von meistens kalkalkalinen "Mid-ocean Ridge Basalts" mit alkalischen "Ocean Island Basalts" in Nord-Sakssagan und im Süden (Litmanovsk) des Untersuchungsgebietes.

Die geochemische Charakterisierung dieser Metavulkanite belegt einen Vulkanismus, bei dem kalkalkaline mit alkalischen Basalten vergesellschaftet waren.

Die nachfolgenden Untersuchungen an Seltenerd-Elemente sollen dazu beitragen, diese Tendenz der NVA-Metavulkanite zu bestätigen.

#### 4.1.3 Seltenerd-Elemente (SEE) der NVA-Metavulkanite

Seltenerd-Elemente eignen sich insbesondere für die Interpretation magmatischer Prozesse, da SEE ähnliche geochemische Eigenschaften besitzen und sich unter

Grünschiefer-Metamorphosebedingungen refraktär verhalten (GRAUCH, 1989). SEE-Analysen von fünf Amphibolit-Proben dienen zur weiteren geochemischen Charakterisierung der NVA-Metavulkanite.

### *Die Seltenerd-Systematik*

Die vorwiegend dreifach positive Ladung und die geringeren Unterschiede der Ionenradien sind die Kennzeichen der SEE. Dadurch ist eine isomorphe Vertretbarkeit innerhalb der Gruppe der Seltenen Erden gegeben, wodurch auch ihr gemeinsames Auftreten erklärt ist.

Europium kann unter bestimmten Bedingungen auch als reduziertes  $\text{Eu}^{2+}$  agieren und wird dann bevorzugt ins Kristallgitter von Feldspäten eingebaut.

Die andere Ausnahme von der Dreiwertigkeit bildet das Cer, das unter oxidierenden Bedingungen auch als  $\text{Ce}^{4+}$ -Ion vorliegen kann.

Die Verteilungskoeffizienten der Seltenerd-Elemente sind für gesteinsbildende Minerale spezifisch unterschiedlich. Sie können durch fraktionierte Kristallisation beim Aufstieg der Schmelzen bzw. durch verschiedenes starkes Partial-Schmelzen im Magma oder in einer Mineralphase relativ ab- oder angereichert werden. Aus dieser Kompatibilität bzw. Inkompatibilität der Seltenerdmetalle folgen theoretisch be-

stimmte Verteilungsmuster für verschiedene Gesteine, zum Beispiel in Rifting-Systemen oder Inselbogen-Assoziationen. Aber die resultierenden SEE-Verteilungsmuster können auch durch multikausale Zusammenhänge sowie unterschiedliche Sauerstoff-Fugazität der Ausgangsmagmen oder Magma-Mischungen während des Auftriegs der Schmelzen kompliziert werden.

Die SEE-Verteilungsspektren der NVA-Metavulkanite wurden auf Chondrit-Zusammensetzung nach TAYLOR & McLENNAN (1985) normiert. Bei verwendeter Darstellung werden die normierten SEE-Gehalte und die Ordnungszahl von La bis Lu aufgetragen.

In Abbildung 16 zeigen die SEE-Verteilungsmuster der ausgewählten NVA-Metavulkanite eine relative Anreicherung der leichten Seltenen Erden oder Ceriterden (LSEE) gegenüber den schweren Seltenen Erden oder Yttererden (HREE). Dabei ist keine Europium (Eu)- oder Cerium (Ce)-Anomalie erkennbar.

Die relativ geringe Fraktionierung der Yttererden erinnert an kalkalkalische Serien, vulkanische Bildungen am aktiven Kontinentalrand oder Inselbogentholeiite (JAKES et al., 1981), da kalk-alkalische Andesitbasalte von tholeiitischem Magmen durch Hornblende-, Ortho- und Klinopyroxenfraktionierung abgeleitet werden können (BILOUS et al. 1996).

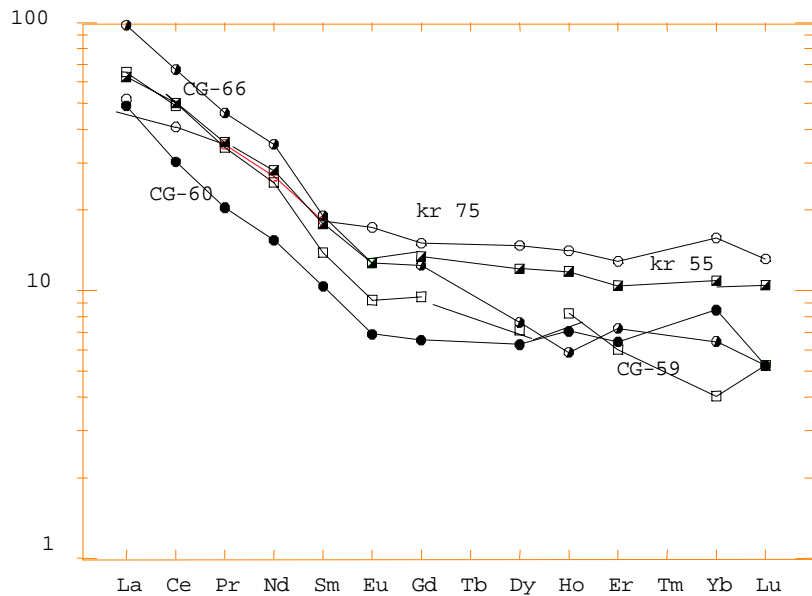


Abb. 16: Chondrit-normierte SEE-Spektren der NVA-Metavulkanite. Die Proben kr 75 und kr 55 stammen aus Inguletsk (westlich von Krivoy Rog) und CG-59, CG-60 sowie CG-66 stammen aus Sakssagan im Zentrum von Krivoy Rog.

## 4.2 Krivoy Rog-Erzhorizonte

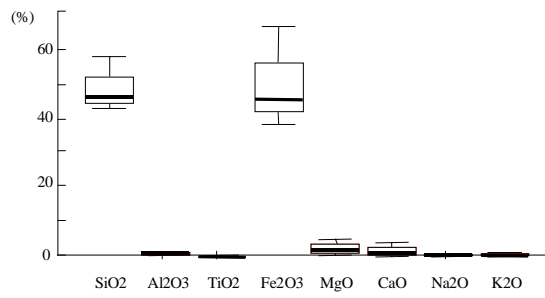
Die Geochemie der Krivoy Rog-BIF ist in erster Linie durch den hohen Fe-gehalt charakterisiert. Der Charakter der Spurenelementverteilung kann für die Aufklärung des Einflusses verschiedener geologischer Prozesse (hydrothermale Alteration, Verwitterung oder Metasomatose) auf die Bildung der Krivoy Rog-BIF genutzt werden. Mit der Bestimmung der Seltenerd-Elemente (SEE) wird es auch möglich, weitere genetische Aspekte wie etwa die Herkunft des Eisens der Krivoy Rog-BIF aufzuklären.

### 4.2.1 Statistische Auswertung der geochemischen Daten

#### 4.2.1.1 Häufigkeitsverteilung und Korrelationsanalyse

Durch die Darstellung der statistischen Parameter Minimum, Maximum und Mittelwerte als "Box Plots" für 15 chemische Variablen der Krivoy Rog BIF-Proben, gelingt eine erste Unterteilung der Eisenerze in unterschiedlichen Gruppen (Abb. von 17 bis 22).

A- Hauptelemente in Cherts



B- Spurenelemente in Cherts

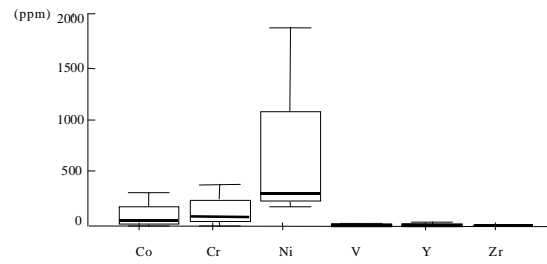
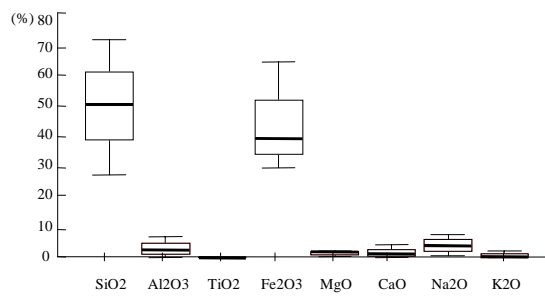


Abb. 17 (A, B): " Box Plots " der Cherts (n = 10).

A- Hauptelemente in Cherty BIF.



B- Spurenelemente in Cherty BIF.

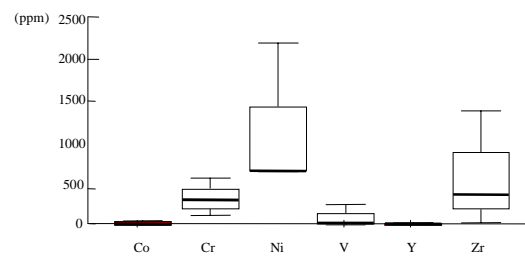
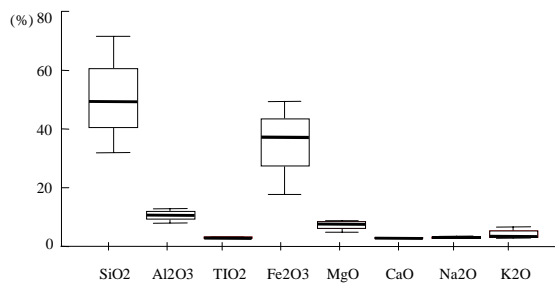


Abb. 18 (A, B): " Box Plots " der Cherty BIF (n = 15).

A- Hauptelemente in Shales.



B- Spurenelemente in Shales.

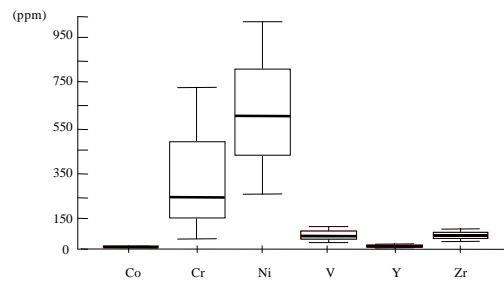
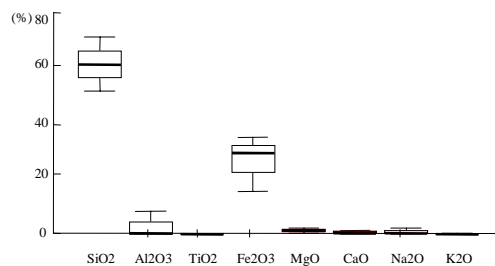


Abb. 19 (A, B): " Box Plots " der Shales (n = 9).

A- Hauptelemente in Shaly BIF.



B- Spurenelemente in Shaly BIF

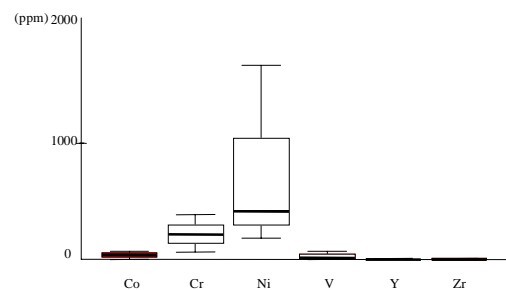
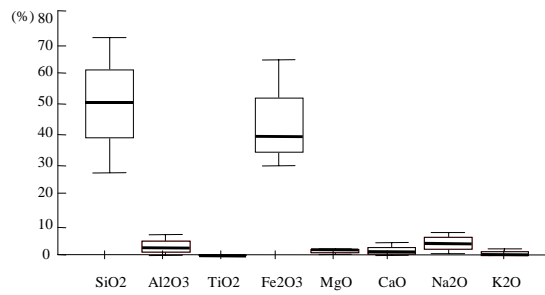


Abb.20 (A, B): " Box Plots " der Shaly BIF (n = 14).

A- Hauptelemente in Alkalischen BIF.



B- Spurenelemente in Alkalischen BIF

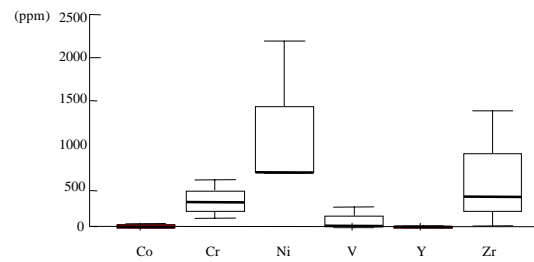
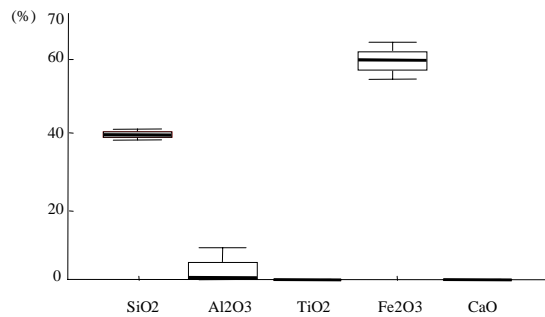


Abb. 21 (A, B): " Box Plots " der Alkalischen BIF (n = 12).

A- Hauptelemente in Verwitterten BIF.



B- Spurenelemente in Verwitterten BIF

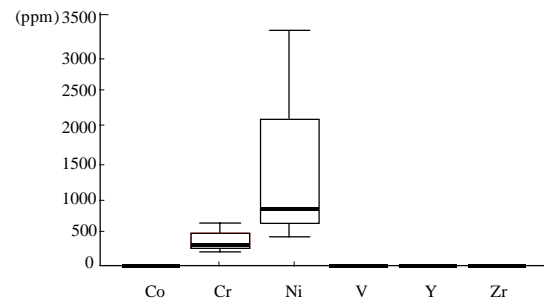


Abb. 22 (A, B): " Box Plots " der Verwitterten BIF (n = 7).

Für die Variablen wie Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O, Cr, Ni, Y, V und Zr, wurden gegenseitigen Beziehungen für jede Erzgruppe

über die Bestimmung des Korrelationskoeffizienten " r " ermittelt (Tab. 2).

1-Cherts ( n = 10).

	SiO2	Al2O3	TiO2	Fe2O3	Cr	Ni	Co	V	Y	Zr
SiO2	1									
Al2O3	0,06	1								
TiO2	0,01	<b>0,56</b>	1							
Fe2O3	<b>-0,81</b>	<b>-0,62</b>	0,38	1						
Cr	0,31	0,06	0,51	<b>0,86</b>	1					
Ni	0,43	0,50	-0,33	0,50	0,14	1				
Co	-0,03	-0,39	-0,01	-0,39	0,21	0,02	1			
V	0,2	0,38	<b>0,59</b>	0,38	0,20	-0,32	0,10	1		
Y	0,32	-0,10	0,19	-0,10	0,14	0,26	0,33	0,12	1	
Zr	-0,12	-0,03	<b>0,52</b>	-0,03	0,15	0,42	0,06	-0,13	0,08	1

2- Cherty BIF (n = 15).

	SiO2	Al2O3	TiO2	Fe2O3	Cr	Ni	Co	V	Y	Zr
SiO2	1									
Al2O3	<b>-0,91</b>	1								
TiO2	-0,18	0,19	1							
Fe2O3	<b>-0,88</b>	-0,02	0,06	1						
Cr	-0,17	0,31	0,08	0,19	1					
Ni	-0,27	0,46	0,30	0,30	<b>0,75</b>	1				
Co	0,47	-0,42	-0,44	0,42	0,2	-0,38	1			
V	0,08	0,50	0,39	0,16	0,37	-0,08	-0,2	1		
Y	-0,46	-0,22	-0,23	0,20	0,15	0,37	-0,17	0,13	1	
Zr	0,36	-0,05	-0,36	-0,15	0,44	0,04	0,09	0,11	0,18	1

3- Shales (n = 9).

	SiO2	Al2O3	TiO2	Fe2O3	Na2O	Cr	Ni	Co	V	Y	Zr
SiO2	1										
Al2O3	<b>-0,73</b>	1									
TiO2	0,09	<b>0,63</b>	1								
Fe2O3	0,33	0,08	0,09	1							
Na2O	0,08	0,03	0,06	0,15	1						
Cr	0,32	0,08	0,22	0,35	0,22	1					
Ni	0,28	0,06	0,12	<b>0,61</b>	0,12	0,38	1				
Co	0,41	0,10	0,18	0,41	0,08	0,14	1	1			
V	-0,32	0,31	0,55	0,13	0,05	0,23	0,26	0,10	1		
Y	-0,24	-0,42	0,45	0,21	0,01	<b>0,53</b>	-0,50	-0,08	0,37	1	
Zr	-0,50	0,07	0,45	-0,36	0,24	-0,30	-0,18	-0,04	0,39	-0,18	1

4- Shaly BIF (n = 14).

	SiO2	Al2O3	TiO2	Fe2O3	Na2O	Cr	Ni	Co	V	Y	Zr
SiO2	1										
Al2O3	-0,48	1									
TiO2	0,05	<b>0,95</b>	1								
Fe2O3	<b>-0,62</b>	-0,53	-0,12	1							
Na2O	0,08	0,11	0,26	0,15	1						
Cr	0,32	-0,15	-0,15	0,26	-0,52	1					
Ni	0,38	-0,06	-0,28	0,22	-0,12	0,02	1				
Co	-0,09	0,12	0,52	0,08	0,01	-0,01	<b>-0,86</b>	1			
V	-0,51	0,32	0,44	0,13	0,01	-0,35	-0,50	0,33	1		
Y	0,08	0,47	<b>0,57</b>	0,34	0,24	-0,05	-0,18	-0,54	0,18	1	
Zr	0,08	0,24	0,36	0,44	-0,02	-0,48	<b>-0,61</b>	0,35	0,33	0,42	1

5- Alkalische BIF (n = 12)

	SiO2	Al2O3	TiO2	Fe2O3	Na2O	K2O	Cr	Ni	Co	V	Y	Zr
SiO2	1											
Al2O3	<b>-0,64</b>	1										
TiO2	-0,37	0,16	1									
Fe2O3	<b>-0,95</b>	-0,09	0,15	1								
Na2O	-0,10	-0,33	0,35	0,29	1							
K2O	0,46	0,16	-0,20	0,32	0,43	1						
Cr	<b>0,54</b>	0,12	0,39	0,52	0,27	0,22	1					
Ni	0,40	-0,50	0,18	0,37	0,33	0,14	<b>0,69</b>	1				
Co	-0,33	-0,43	-0,21	0,27	0,16	-0,27	0,11	0,25	1			
V	-0,10	0,25	0,32	0,41	0,28	0,25	0,16	-0,07	-0,10	1		
Y	-0,18	0,09	-0,08	0,14	0,25	0,02	0,40	0,52	-0,21	<b>0,87</b>	1	
Zr	-0,28	0,12	0,41	0,01	0,42	0,40	0,12	0,11	0,21	<b>0,77</b>	<b>0,87</b>	1

Tab. 2: Korrelationsmatrizen des Datensatzes von 11 Variablen verschiedener Erzgruppen Krivoy Rogs



Eine optimale Klassifizierung der Krivoy Rog-BIF erfolgt mit der Hilfe einer Cluster-Analyse, deren Ergebnisse wiederum mit den mikroskopischen Beobachtungen verglichen werden.

#### 4.2.1.2 Cluster-Analyse

Die Verwendung von Elementverhältnissen und multivariaten Verfahren zur geochemischen Klassifizierung kann bei der Erkennung von Element- oder Probenassoziationen, der Abtrennung von geologischen Einheiten und dem Erkennen von alterationsbedingten Anomalien hilfreich sein.

Generell erlaubt die Anwendung der Faktoranalyse die Erkennung von übergeordneten Strukturen in einer Datenmatrix und kommt damit geologischen Fragestellungen entgegen. Jedoch scheint diese Methode nicht immer leicht anwendbar.

Im Gegensatz dazu wird bei der Cluster-Analyse versucht, ähnliche Proben aus einer inhomogenen Probengesamtheit zu Gruppen zusammenzufassen. Als kritische Elemente für das Clustering wurden  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ , Ni, Cr, Zr und V ausgewählt, da ihre Gehalte günstig für die Charakterisierung der BIF sind (GNANESHWAR & NAQVI, 1995).

Aus diesem Grund wurde in der vorliegenden Arbeit die " Q-mode " Cluster-Analyse für eine optimale Gruppenklassifizierung von 45 repräsentativen Krivoy Rog-Erz-

proben durchgeführt. Dabei sind die oben genannten Elemente entscheidend für die Ermittlung der " cluster " oder Gruppen. Die Ergebnisse wurden als Dendrogramm dargestellt (Abb. 23), wobei die Ermittlung der Gruppen über einen Abstands- oder Ähnlichkeitskoeffizienten erfolgt (ANDERBERG, 1973)

#### 4.2.1.3 Statistische Ergebnisse und ihre Interpretation.

Das durch die hierarchische Cluster-Analyse erhaltene Dendrogramm (Abb. 23) belegt fünf Cluster oder Gruppen. Diese Gruppen zeigen in ihrer chemischen Zusammensetzung mehr oder weniger Ähnlichkeiten und entsprechen bestimmten geochemischen Fazies- bzw. Bildungsbedingungen.

Auf der Basis von Dünnschliff- und Anschliff-Beobachtungen sowie der Elementverteilung lassen sich Cherts und Cherty BIF, Shales und Shaly BIF, verwitterte und alkalische metasomatische BIF unterscheiden (Tab. 3).

Die Cherts oder Fe-Cherts sind überwiegend aus Chertlagen bzw.  $\text{SiO}_2$ -Lagen und Magnetit zusammengesetzt. Sie werden traditionell als Eisen-arme Quarzite verstanden. Cherts sind durch einen durchschnittlichen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt von 29 % und die niedrigsten Spurenelementgehalte charakterisiert, wobei Nickel als Ausnahme gilt.

Diese Fe-Cherts sind nach JAROCHUK et al. (1975) chemischen Bildungen ähnlich und weisen weniger als 0,3 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf.

Sie können als primäre Eisenerzgesteine eingestuft werden.

Erzmineralogisch betrachtet, tritt Magnetit als Hauptmineral auf, den Rest bildet Pyrit.

Gruppen	Hauptelemente	Spurenelemente	Erzmineralogische Charakteristik
Cherts	$\text{SiO}_2$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$	Ni	Magnetit, Quarz, Pyrit
Cherty BIF	$\text{SiO}_2$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{CaO}$ , $\text{MgO}$	Ni, Cr	Magnetit, Hämatit, Hornblende
Shales	$\text{SiO}_2$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$	Cr, Ni, V, Y	Magnetit, Pyrit, Chlorit
Shaly BIF	$\text{SiO}_2$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$	Cr, Ni, V, Zr	Magnetit, Cummingtonit, Quarz
Alkalische BIF	$\text{SiO}_2$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{Na}_2\text{O}$ , $\text{K}_2\text{O}$	Cr, Ni, V, Zr, Rb	Magnetit, Hämatit, Ägirin, Riebeckit
Verwitterte BIF	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{CaO}$	Ni, Cr	Hämatit-Martit, Göethit

Tab. 3: Kombination geochemischer Kenndaten mit dünnschliff- und erzmikroskopischen Beobachtungen zur Charakterisierung der Gesteinstype der Krivoy Rog BIF.

Cherty BIF werden als Fe-reiche und Chertlagen-arme Quarzite verstanden. Ihre  $\text{SiO}_2$ -Konzentration ist niedriger im Vergleich zu den Cherts (43 bzw. 58 M. %) und ihr  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt liegt im Mittel bei 45 %. Cherty BIF unterscheiden sich erzmineralogisch von Cherts durch das Auftreten von Hämatit und Hornblende. Auch werden Karbonatisierungsprozesse durch Minerale wie Siderit und Dolomit erkennbar. In Krivoy Rog setzen Cherts und Cherty BIF die Quarzithorizonte der im siebenfachen Wechsel aufgebauten Sakssagan-Abfolge zusammen (vgl. Kap. 3.4).

Shales und Shaly BIF unterscheiden sich von den übrigen Gesteinsgruppen durch ihre erhöhten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte (15 bzw. 8,5 M. %) und höhere Y-Konzentration. Ein

Unterschied zwischen den beiden Gruppen besteht in ihren  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalten (12,5 M. % bei den Shales und 36 M.% bei den Shaly BIF) und dem Erzmineralbestand:

Magnetit, selten Pyrit und Kupferkies sind mit klastischem Quarz und Chlorit die wichtigen Komponenten der grünschiefermetamorphen Shales-Gruppe. In den Shaly BIF tritt zusätzlich Cummingtonit auf.

Alkalische metasomatische BIF treten in Mineralassoziationen aus Ägirin, Magnetit und Quarz oder aus Riebeckit, Magnetit-Hämatit und Martit auf. In dieser Gruppe fallen erhöhte Konzentrationen von Zr, Y, V, auf. Der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Anteil (bis 64 M. %) und die Konzentration der Alkali-Elemente  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{K}_2\text{O}$  nehmen zu (bis 7 %  $\text{Na}_2\text{O}$ ) und sind nach EVTEHOV (1992) das Re-

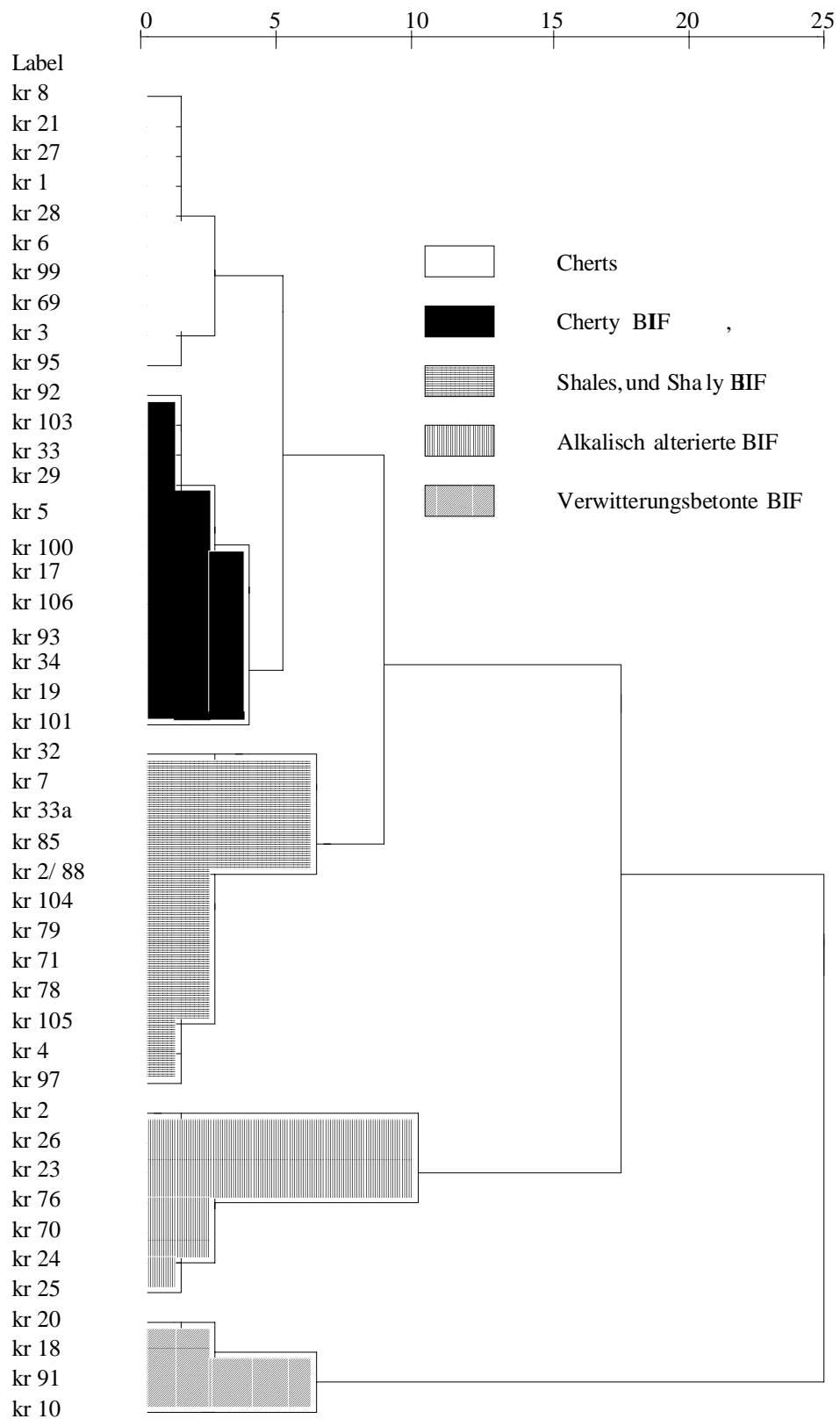


Abb. 23: Dendrogramm von 45 repräsentativen Proben aus der Krivoy Rog-BIF- nach der Ward-Methode

sultat alkalisch metasomatischer Überprägung, die auf hydrothermale Aktivität zurückzuführen ist. Die Alkalischen BIF treten bevorzugt in den tektonisch überprägten Quarzithorizonten der Sagssagan-BIF-Abfolge auf. In den Schieferhorizonten sind sie weniger zu finden.

Die Verwitterten BIF zeichnen sich durch den sekundär gebildeten Goethit und auch Limonit aus. Der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Anteil liegt im Mittel bei 57 M.% und die höchsten Ni-Werte sind in dieser Erzgruppe zu finden. Hauptsächlich treten die Verwitterten BIF innerhalb der oberflächennahen Erzhorizonte auf. Sie sind auch an Verwitterungszonen entlang von Störungen bis 150 m Tiefe gebunden.

### 4.3 Hauptelemente

In der Regel gelten  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  als Hauptelemente im System der präkambrischen " banded iron formations ". Die Konzentrationen dieser Elemente, ihre gegenseitige Bindungsverhältnisse sowie ihre Korrelation mit anderen Haupt- und Spurenelementen können nach GNANESHWAR & NAQVI (1995) Hinweise auf die Bildungsbedingungen geben.

Erhöhte Konzentrationen der Alkalienelemente ( $\text{K}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{O}$ ) sind meistens von Post-Diagenese-, Remobilisierungs- und Metamorphose-Prozessen abhängig und können in diesem Zusammenhang als Indikatoren dienen.

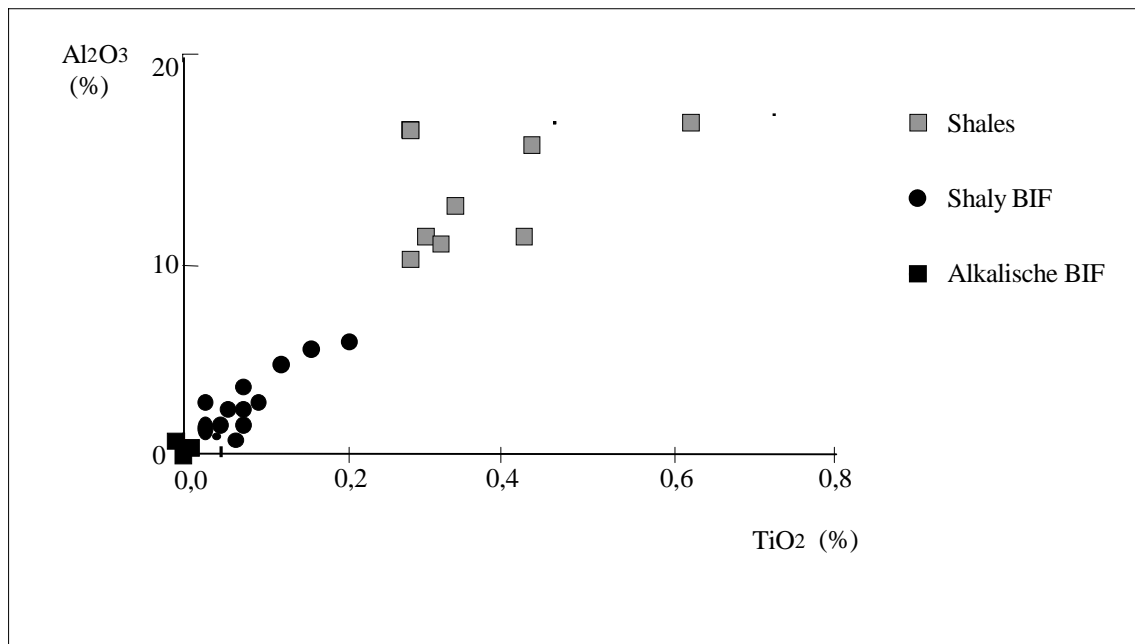


Abb. 24:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  /  $\text{TiO}_2$ -Verhältnis. Hierbei sind überwiegend Shales und Shaly BIF vertreten.

CaO, MgO und TiO<sub>2</sub> werden in unterschiedlichen genetischen Zusammenhängen interpretiert: zum einen um Karbonatisierungsprozesse in den BIF zu definieren (CaO und MgO); zum anderen um eine möglich terrigene Zufuhr abzuschätzen (TiO<sub>2</sub>).

Generell weisen erhöhte Konzentrationen an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub> auf detritische Einträge hin. Für alle Erzgruppen wurde das Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / TiO<sub>2</sub>-Verhältnis ermittelt (Abb. 24). Dabei wird erkennbar, daß bei etwa gleichbleibendem Verhältnis, die Konzentration von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub> von den alkalischen BIF über die Shaly BIF bis zu den Shales zunimmt, d. h. die durch die Cluster-Analyse vorgenommene Gruppierung wird auch hier deutlich. Cherts, Cherty BIF und verwitterte BIF sind wegen ihrer sehr niedrigen Konzentrationen nicht darstellbar.

Es ist naheliegend, daß Shales und Shaly BIF stärker von terrigener Zufuhr beeinflusst wurden, während bei den übrigen Gruppen chemische Fällungsprodukte im Vordergrund stehen.

## 4.4 Spurenelemente

Die Analyse der Spurenelement-Geochemie der Krivoy Rog-BIF dient hauptsächlich der Gewinnung zusätzlicher genetischer Informationen.

Im Prinzip sind in marinen Sedimenten die Elemente Zr, Y, Hf, Rb, Sr und Th von der Verwitterung felsischer Krustengesteine abzuleiten. Von ihren kontinentalen Ursprungsorten wurden sie in das Meerwasser abgeführt.

Elemente wie Cr, Co, Ni, V und Sc stammen in erster Linie aus der Verwitterung von ultramafischen und mafischen Gestei-

nen oder aus dem submarinen Vulkanismus (GNANESHWAR & NAQVI, 1995).

Zr, Hf, Y, Rb und Sr gelten auch als Indikatoren für einen terrigenen Beitrag während der Bildung der Eisenformationen (DYMEK & KLEIN, 1988; BAU, 1993), da diese Elemente sich in wässrigen Lösungen immobil verhalten und ihre Anreicherung auf eine terrigene detritische Kontamination hinweist.

Die Verteilung dieser Elemente ist in den Erzgruppen der Krivoy Rog-BIF unterschiedlich. In verschiedenen binären Diagrammen wird das Verhältnis der angesprochenen Indikatoren in jeder Erzgruppe dargestellt.

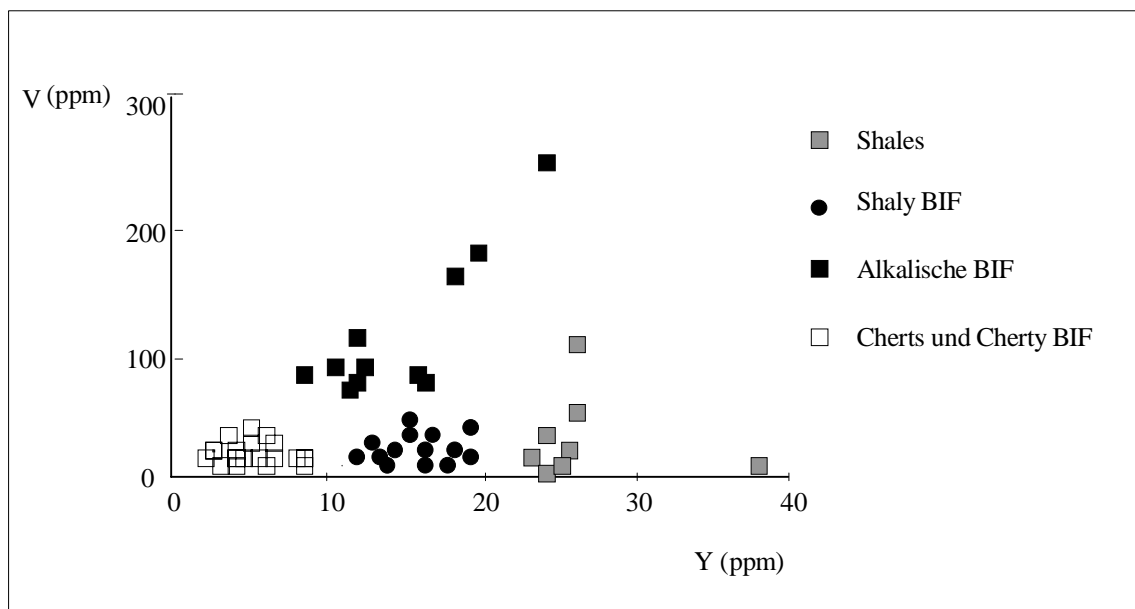


Abb. 25: Yttrium / Vanadium-Verhältnis der Erzgruppen der Krivoy Rog-BIF.

Im V / Y-Diagramm (Abb. 25) nehmen die BIF-Gesteinsgruppen vier voneinander getrennte Felder ein. Dabei sind alkalisch me-

tasomatische BIF durch die höchsten Vanadium-Werten (bis 300 ppm) gekennzeichnet.

In der Reihenfolge von den Shales zu Shaly BIF und Cherty BIF nehmen die Yttrium-Gehalte ab. Bei den Alkalischen BIF korrelieren beide Elemente gut ( $r = 0,87$ ), das könnte auf Bindungsverhältnisse zwischen diesen Elementen andeuten.

Im Zr / V-Diagramm (Abb. 26) sind Alkalische BIF wie in Abbildung 25 auch durch die höchsten Zr-Werten gekennzeichnet. Dies macht deutlich, daß Cherts und Cherty BIF als SiO<sub>2</sub>-reiche BIF, arm an Yt-

trium, Vanadium und Zirkonium sind. Die metasomatisch überprägten Alkalischen BIF sind dagegen an diesen Elementen angereichert.

Die Anreicherung an Zirkonium, Yttrium und Vanadium in der Krivoy Rog-BIF kann auch eine terrigene detritische Kontamination bedeuten. Aus diesem Grund werden zusätzlich die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zr und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-V-Verhältnisse in den Shales, Shaly BIF und Alkalischen BIF ermittelt.

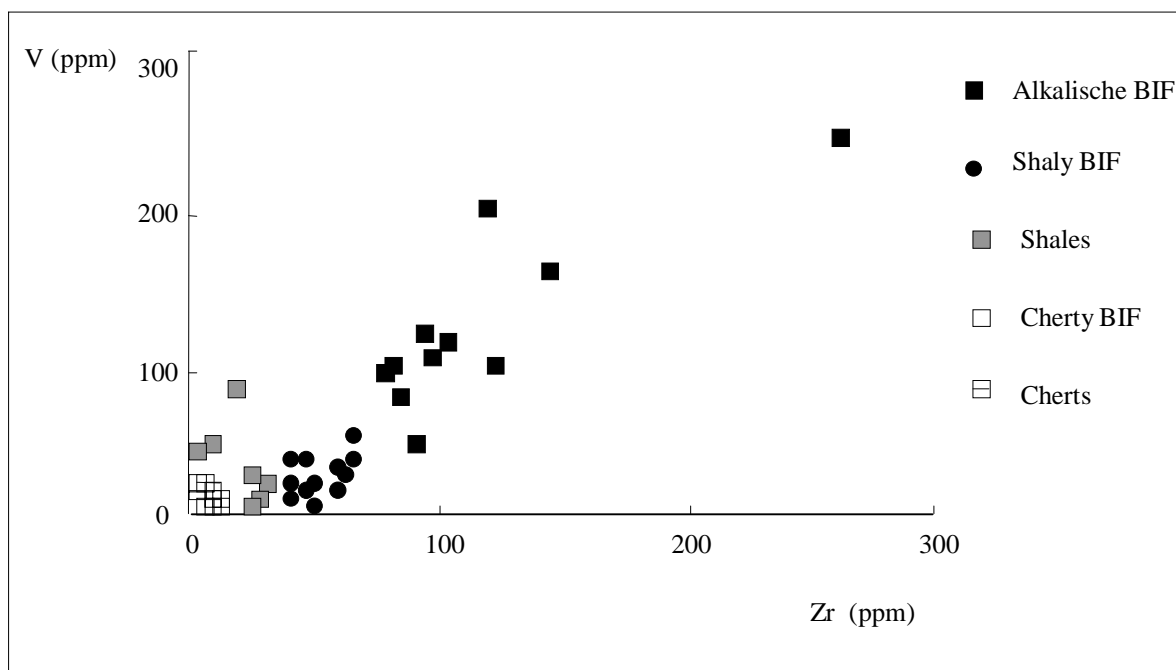
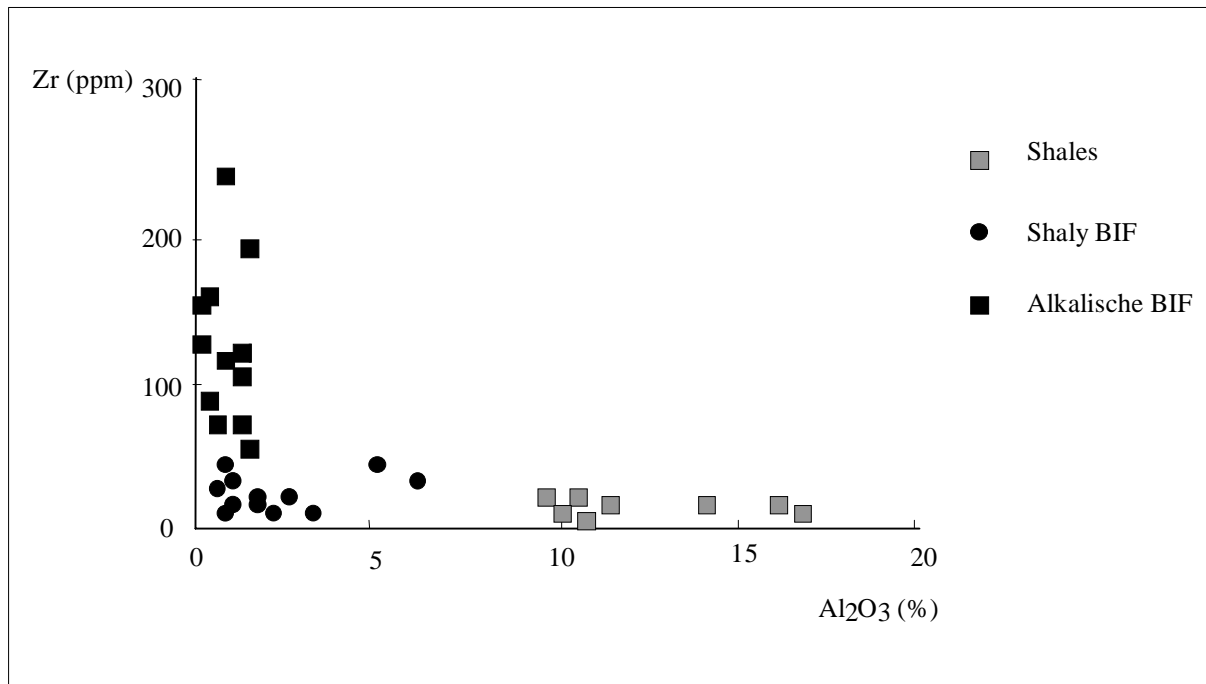


Abb. 26: Zr / V-Diagramm der Erzgruppen der Krivoy Rog-BIF.

Die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Zr- und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / V-Diagramme (Abb. 27: A und B) zeigen, daß Shales und Shaly BIF, im Gegensatz zu den Alkalischen BIF, durch geringe Gehalte von Zr

und V gekennzeichnet sind. Dabei verhält sich die Abnahme-Tendenz dieser Elemente wie bei Yttrium (Abb. 25).

A)



B)

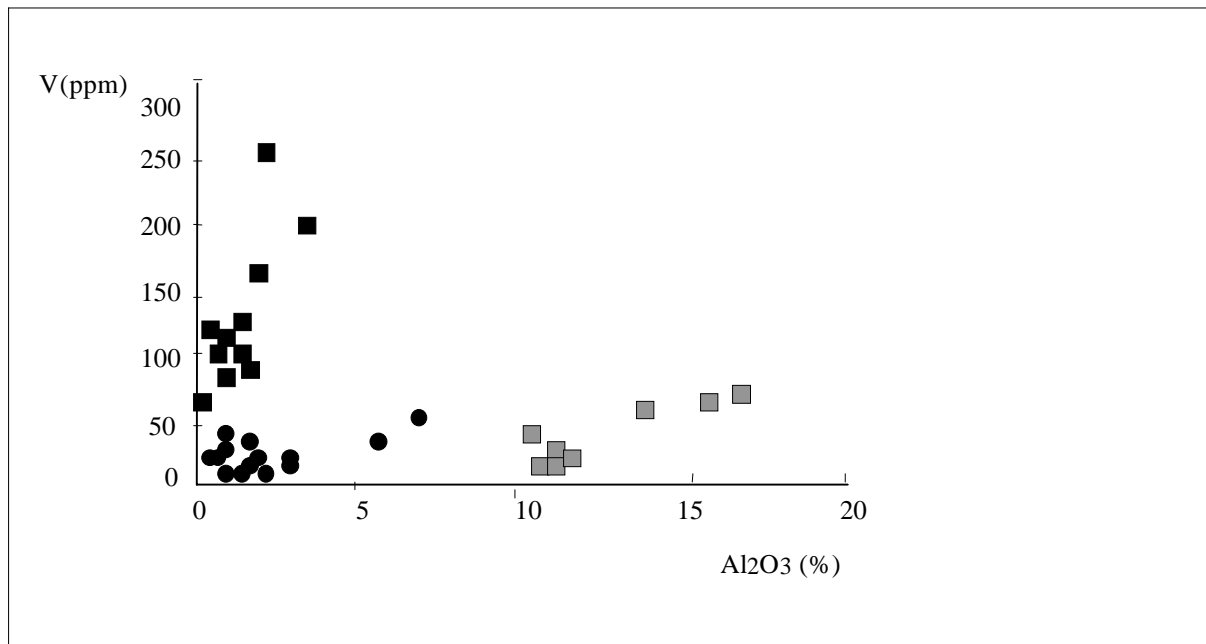


Abb. 27: A- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Zr- und B- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / V-Verhältnis in Shales und Shaly BIF.



Um weitere genetische Informationen zu gewinnen, wird zusätzlich die Verteilung von Zr, V, Ni, Cr, Ti, Ga und Cu innerhalb der Krivoy Rog-BIF-Abfolge bzw. Erzhorizonte untersucht. In diesem Zusammenhang wurden einerseits die durchschnittlichen Zr-, V-, Ni-, Cr-, Ti-, Ga- und Cu-Gehalte bei den Shales, Shaly BIF und Alkalischen BIF in den sieben Schieferhorizon-

ten ermittelt. Andererseits wurden die durchschnittlichen Gehalte dieser Elemente bei den Cherts, Cherty BIF und Alkalischen BIF in den sieben Quarzithorizonten der Krivoy Rog-BIF-Abfolge berechnet. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 28 A/B getrennt für die Elementpaare V, Zr (28 A) und Cr, Ni (28 B) dargestellt.

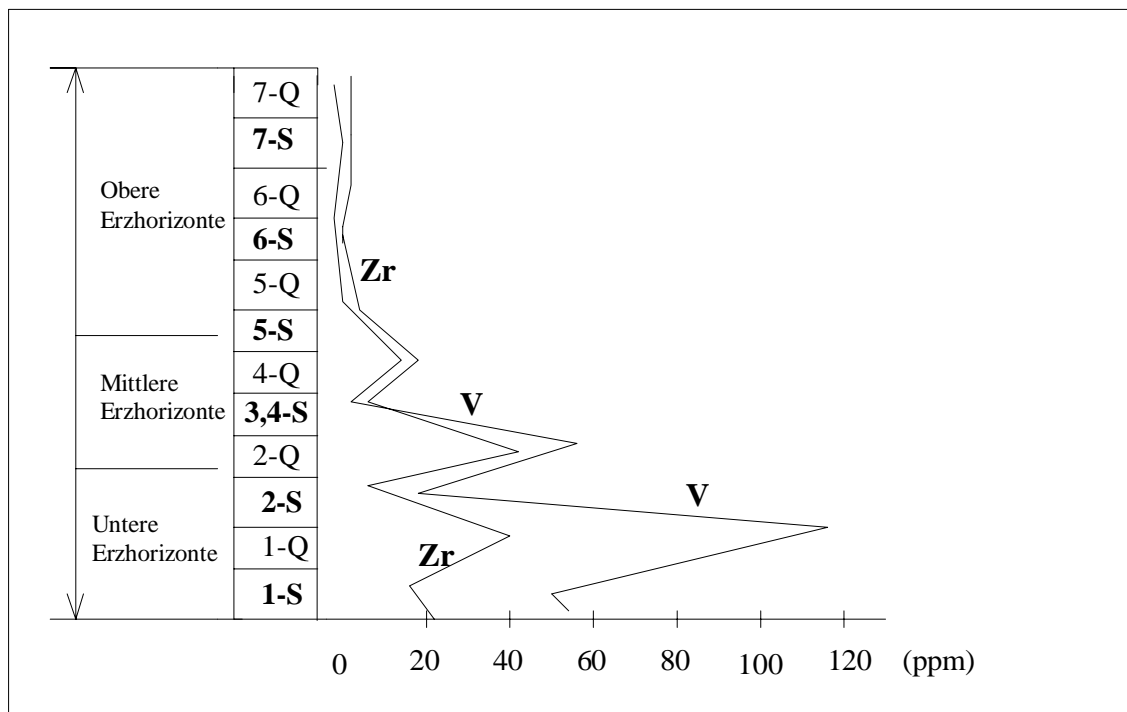


Abb. 28 A: Prinzipielle Verteilung von Zr und V in der Krivoy Rog-BIF-Abfolge  
 1-Q: Erster Quarzithorizont → Cherts, Cherty BIF und mehr Alkalische BIF treten auf.  
 1-S: Erster Schieferhorizont → Shales, Shaly BIF und weniger Alkalische BIF treten auf.

Abbildung 28 A macht die bevorzugte Zirkonium- und Vanadium-Anreicherung in den unteren (1-S; 2-Q) und mittleren (3-, 4-S; 4-Q) Erzhorizonten im Gegensatz zu den oberen deutlich. Zr und V sind besonders an Quarzithorizonte der unteren und

mittleren Erzhorizonte gebunden. Hierbei könnte die höhere Vanadium-Konzentration entweder als Hinweis auf vulkanogene Prozesse betrachtet werden, oder als Produkt der Verwitterung mafischer Gesteine (KHAN & NAQVI, 1996) oder von spät-

hydrothermalen Fluiden an tektonischen Strukturen abgeleitet werden.

Höhere Ti und Ga-Gehalte sind in den unteren Erzhorizonten im Vergleich zu den oberen zu finden. Geringe Cu-Konzentration in den unteren Erzhorizonten wurden als Indikatoren vulkanischer Einträge angenommen.

Dies weist darauf hin, daß sowohl terrigene als auch vulkanische Einträge in der primären Bildungsphase der Krivoy Rog-Erze in Betracht gezogen werden können.

Die stufenhafte Zirkonium- und Vanadium-Verteilung (Abb. 28 A) entspricht vermutlich dem Wechsel von transgressiven

(mehr Zr und V) zu regressiven Phasen (wenig Zr und V).

Die Cr-, Co-, Ni-, V- und Sc-Anreicherung in Eisenformationen ist ein mögliches Zeichen für eine Zufuhr von an mafische Gesteine gebundenen Stoffbestand in ihrer Bildungsphase (KHAN & NAQVI, 1996). Ihre Verteilung in den Krivoy Rog-Erzhorizonten wird aus diesem Grund ermittelt. Innerhalb der Krivoy Rog-BIF-Abfolge sind die mittleren Erzhorizonten im Gegensatz zu den unteren und oberen Erzhorizonten deutlich an Nickel und Chrom angereichert (Abb. 28 B).

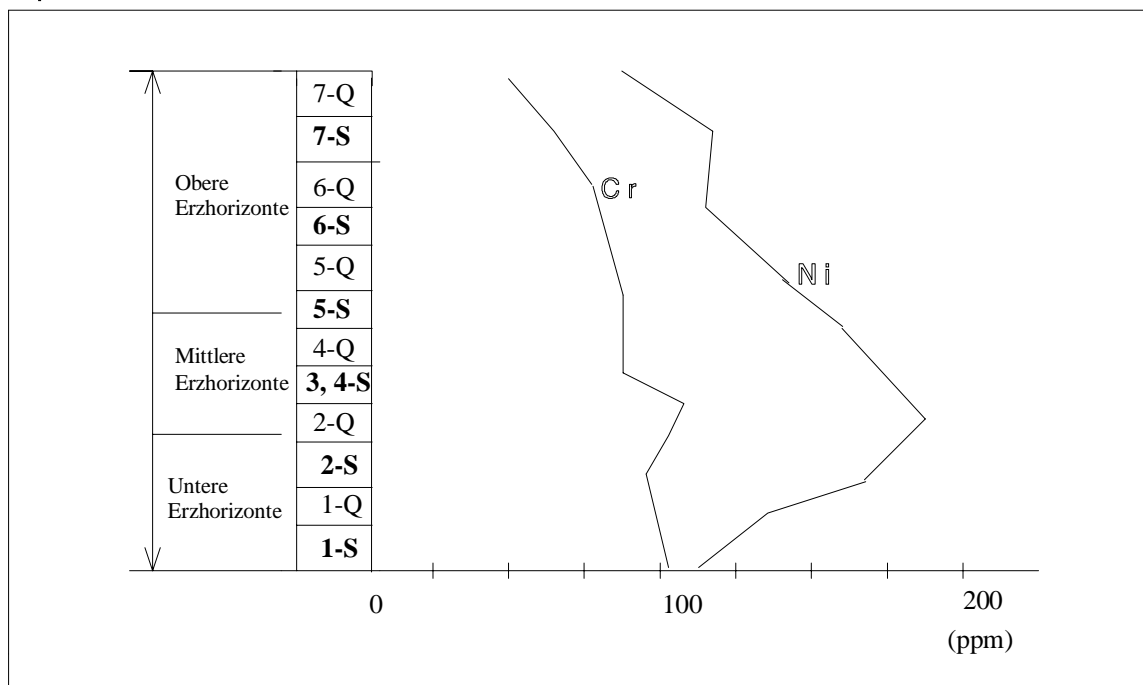


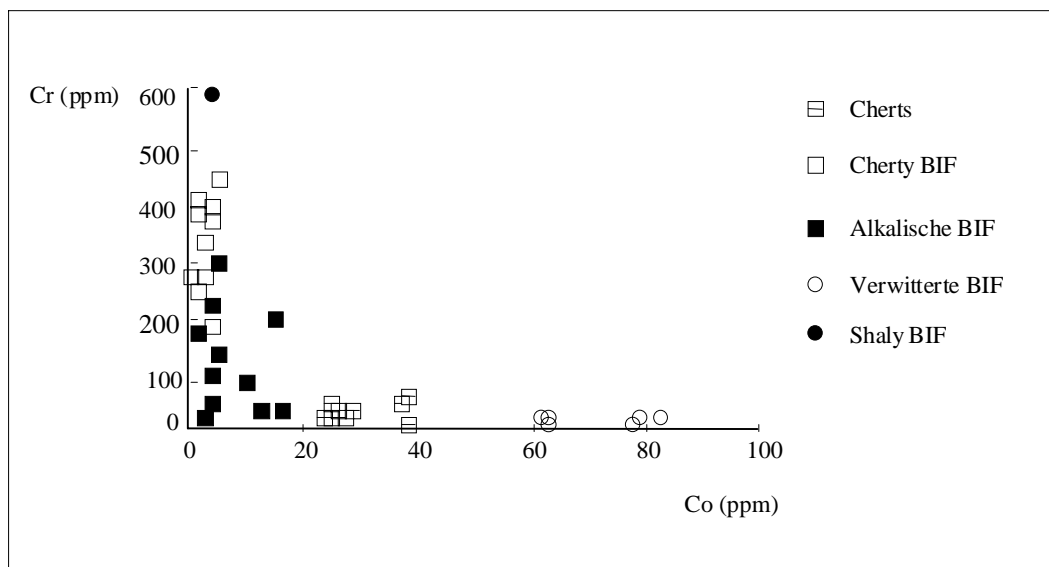
Abb. 28 B: Prinzipielle Verteilung von Cr und Ni in der Krivoy Rog-BIF-Abfolge.  
 1-Q: Erster Quarzithorizont → Cherts, Cherty BIF und mehr Alkalische BIF treten auf.  
 1-S: Erster Schieferhorizont → Shales, Shaly BIF und weniger Alkalische BIF treten auf.

Abbildung 29 (A und B) zeigt, daß Shaly BIF und Cherty BIF durch hohe Cr- und Ni-Werte gekennzeichnet sind. Dabei zeigt sich eine gute Korrelation zwischen Cr und Ni, die ein Hinweis auf eine gleiche Quelle beider Elemente geben kann; vermutlich die Verwitterung von Grünschiefergesteinen des Dnjepropetrovsk-Blocks, östlich vom Kri-

voy Rog-Becken, wo polymetall-reiche (Cu, Ni, Co und Mo) mafische Gängen auftreten.

Bei nachfolgender Untersuchung der SEE wird versucht, diesen geochemischen Trend zu bestätigen und eine Antwort auf genetisch relevante Fragen zu finden.

A)



B)

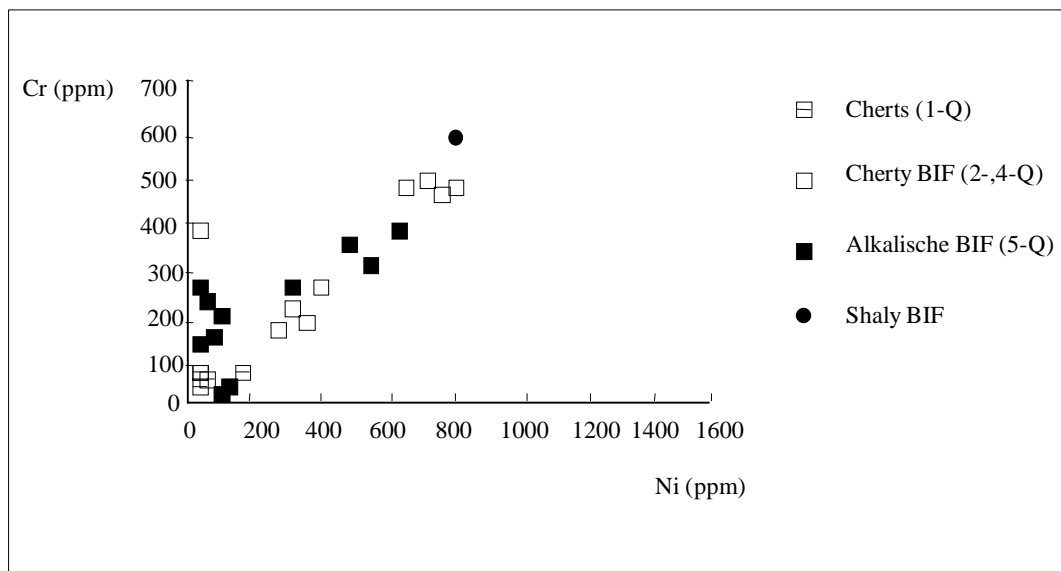


Abb. 29: A- Cr / Co und B- Cr / Ni-Verhältnisse in Krivoy Rog-Erzhorizonten.

## 4.5 Seltene Erden (SEE)

### 4.5.1 SEE und Normierungssystem

Die Gruppe der Lanthaniden (SEE) von La bis zum Lu umfaßt die vierzehn *4f*-Elemente des Periodensystems. Die Seltenerd-Elemente weisen ähnliche Ionenradien auf, die vom La zu Lu nur geringfügig abnehmen, und mit Ausnahme von Cerium (Ce) und Europium (Eu) treten sie in geologischen Systemen als dreiwertige Kationen auf. Da Ionenradius und Wertigkeit das chemische Verhalten der Spurenelemente stark beeinflussen oder kontrollieren, zeichnen sich die SEE durch ein extrem kohärentes Verhalten aus. Im Gegensatz zu ihren dreiwertigen SEE-Nachbarn können Cerium und Europium in geologischen Systemen unter bestimmten physiko-chemischen Bedingungen zu CeIV und EuII oxidiert bzw. reduziert werden. Zusammen mit ihrem nun grundlegend anderen Ionenradius ermöglicht dies eine Abkoppelung dieser Elemente, die in normierten SEE-Mustern zur Ausprägung positiver oder negativer Ce- bzw. Eu-Anomalien führt.

Zur besseren Anschaulichkeit werden die SEE-Gehalte auf geologische Referenzmaterialien normiert, in der Regel Chondrit (CN) oder Tonstein (SN) und als SEE-Verteilungsmuster (SEEN) dargestellt.

In dieser Arbeit werden die SEE-Gehalte der ausgewählten Proben der Krivoy Rog BIF auf Tonstein (SN) normiert, nämlich PAAS (Post Archean Australian Shales) von TAYLOR & McLENNAN (1985), deren Normierungsfaktoren im Anhang aufgelistet sind.

### 4.5.2 SEE-Analyse der Krivoy Rog-BIF

Das augenfälligste Merkmal der PAAS-normierten SEE-Verteilungsmuster der Krivoy Rog-BIF ist ihre Unterscheidbarkeit in drei Gruppen. Es handelt sich dabei um Shales und Shaly BIF, alkalisch alterierte BIF, Cherts und Cherty BIF. Diese Gruppen sind durch typische SEE-Verteilungsmuster charakterisiert und weisen unterschiedliche Cerium (Ce)- oder Europium (Eu)-Anomalien auf. Sie geben Hinweise auf die Bildungsbedingungen der BIF durch den Vergleich zu SEE-Verteilungsmustern verschiedener Bildungsmilieus.

#### Shales und Shaly BIF

Die SEE-Verteilungsmuster der Shales und Shaly BIF (Abb. 30) zeigen einen quasi parallelen Verlauf zu Post Archean Australian Shales (PAAS) mit einer minimalen Anreicherung der leichten Seltenerd-Elemente.

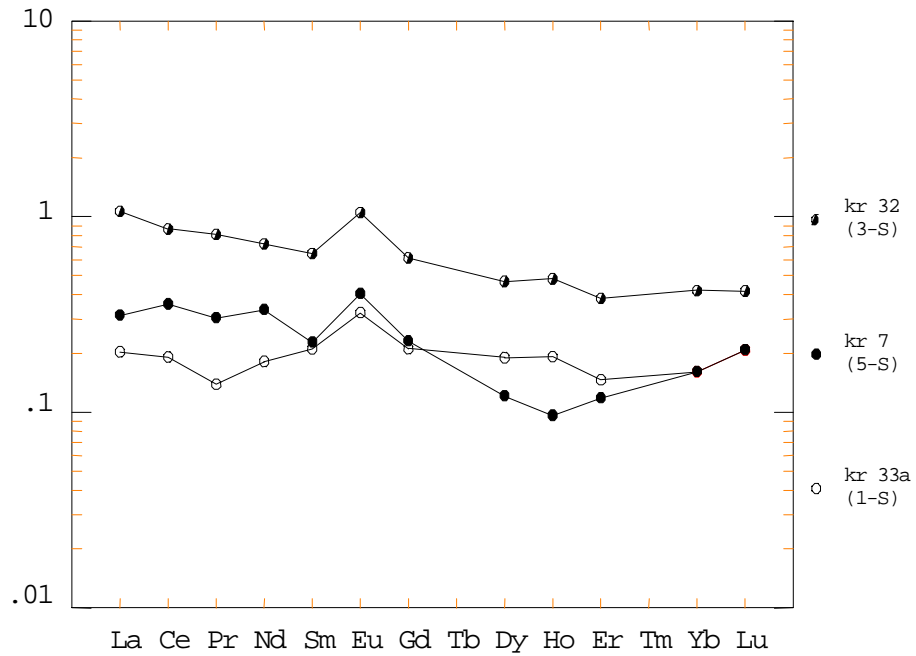


Abb. 30 : PAAS-normierte SEE der Shales und Shaly BIF: kr 32 (Shale aus dem **3-S** Erzhorizont); kr 33a und kr 7 (Shaly BIF aus den **1-S-** und **5-S**-Erzhorizonten bzw.).

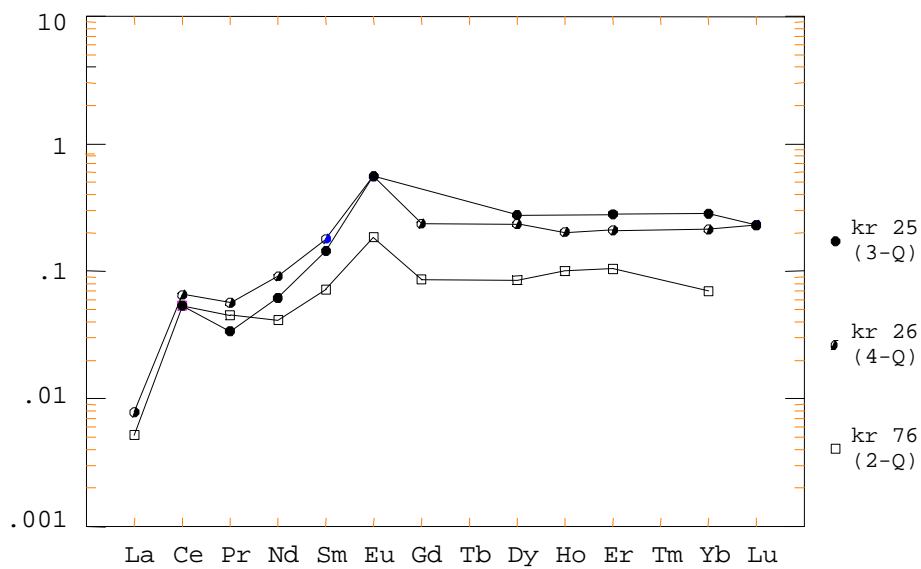


Abb. 31: PAAS-normierte SEE-Verteilungsmuster der Alkalischen BIF: kr 76, kr 25 und kr 26 stammen aus den **2-Q-**, **3-Q-** und **4-Q**-Erzhorizonten.

mente (LSEE) gegenüber den schweren (HSEE).

Die positive Eu-Anomalie der Shales und Shaly BIF deutet auf reduzierende Bildungsbedingungen hin. Im Gegensatz zu Europium (Eu) ist keine Anomalie des Cers (Ce) erkennbar. Der leicht unterschiedliche Anteil an Seltenen Erden in Shales (kr 32) und Shaly BIF (kr 33a, kr 7) ist vermutlich durch die terrigene und klastische Zufuhr bedingt, da Shales und Shaly BIF sich unter terrigenem Einfluß entwickelt hatten (YAROUCHUK et al, 1975).

Die obengenannten SEE-Verteilungsmuster weisen ein  $(La_N / Yb_N)$ -Verhältnis  $> 1$  auf und sind damit den Seltenerd-Mustern der präkambrischen Shales ähnlich (TAYLOR & McLENNAN, 1985).

### **Alkalisch-metasomatische BIF**

Die SEE-Verteilungsmuster der alkalisch alterierten BIF zeigen wie die Verteilungsmuster der Shales und Shaly BIF eine positive Europium-Anomalie. Hierbei fällt eine deutliche Anreicherung der schweren (HSEE) gegenüber den leichten Seltenen Erden (LSEE) auf (Abb. 31). Die LSEE wurden progressiv durch ihre Fraktionierungseffekte abgereichert. Wahrscheinlich durch die Dominanz anderer Ce-Spezies in den submarinen hydrothermalen Lösungen kam es zu Akkumulierung des Cers, was

an SEE-Verteilungsmustern der Proben kr 76 und kr 26 zu sehen ist; eine entsprechende positive Ce-Anomalie wurde jedoch innerhalb von präkambrischen Sedimenten nicht beobachtet (BAU & MÖLLER, 1994).

Die SEE der alkalisch-alterierten BIF weisen  $(La_N / Yb_N)$ -Werte  $< 1$  auf, was typisch für Seltenen Erden aus der Mischung von Meerwasser und hydrothermalen Lösungen ist (KHAN & NAQVI, 1996).

### **Cherts und Cherty BIF**

BIF, entstanden aus einer Mischung von Meerwasser und hydrothermalen Lösungen (KLEIN & BEUKES, 1989), zeigen einen ähnlichen Verlauf in ihren Seltenerd-Mustern wie Cherts und Cherty BIF der Krivoy Rog-Eisenerzprovinz. Dabei ist eine positive Eu-Anomalie vorhanden und keine Ce-Anomalie zu erkennen (Abb. 32).

Cherts und Cherty BIF weisen eine Anreicherung der HSEE gegenüber den LSEE auf.

Die Hypothese einer gemischten Quelle aus hydrothermalen Lösungen und Meerwasser wird noch durch das  $(La / Yb_N)$ -Verhältnis  $< 1$  der Cherts und Cherty BIF bekräftigt (BAU und MÖLLER, 1993).

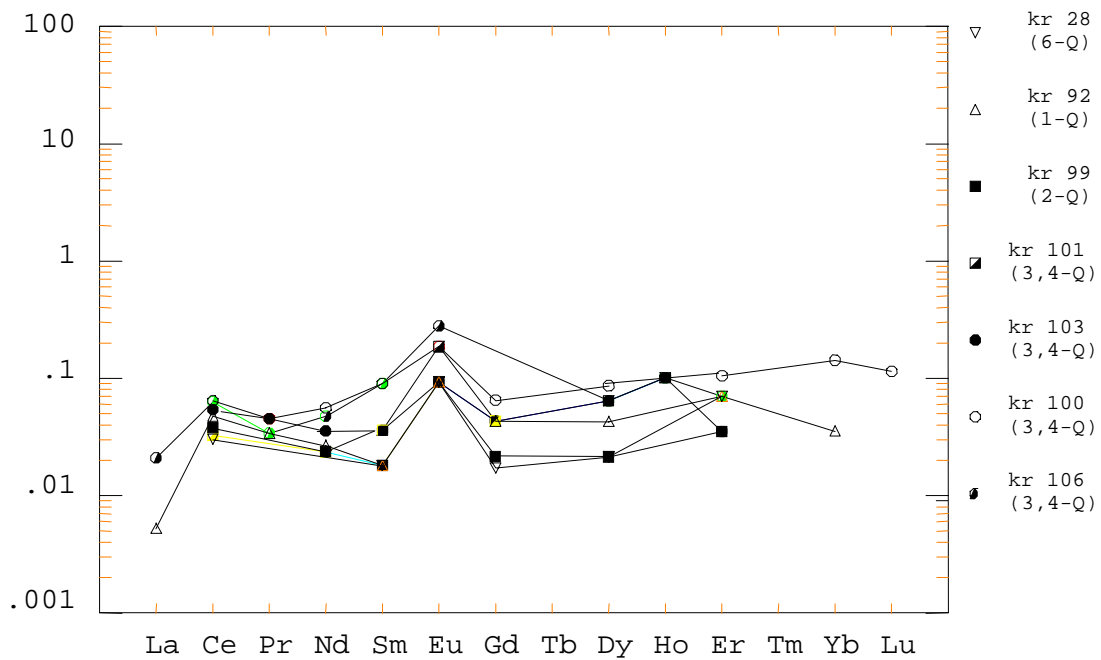


Abb. 32: PAAS-normierte SEE-Muster der Cherts und Cherty BIF.

Die Proben kr 100, kr 101, kr 103, und kr 106 (Cherty BIF) sind aus den **3-Q**- und **4-Q**-Erzhorizonten.

Die Proben kr 28 (**6-Q**), kr 92 (**1-Q**) und kr 99 (**2-Q**) gehören zur Chert-Gruppe.

## **5 GENESE DER KRIVROY ROG-BIF**

Für die aus der Literatur bekannte Theorie der sedimentären Genese der BIF des Präkambriums liefern auch die Krivoy Rog-BIF keine kontroversen Beobachtungen. Jedoch stellt sich die Frage, ob der hydrothermale Einfluß auf Bildungsprozesse der Krivoy Rog-BIF groß gewesen ist, welche Rolle organische Aktivitäten dabei gespielt hatten und letztendlich, wie das Verhältnis von syn- und epigenetischen Bildungsprozessen gewesen ist. Die Antwort auf diese Fragen soll in der nachfolgenden Diskussion versucht werden.

### **5.1 Diskussion zur Herkunft der Krivoy Rog-BIF**

Die am meisten diskutierte Frage in Zusammenhang mit präkambrischen BIF und damit auch den Krivoy Rog-Erzen bleibt die Herkunft von Eisen und Kieselsäure. Die Quellen müßen über außergewöhnlich große Fe- und SiO<sub>2</sub>-Mengen verfügt haben, damit die fixierten Stoffmengen zur Ablagerung kommen konnten (JACOBSEN & KLOSE, 1988).

Verschiedene Hypothesen wurden diskutiert:

Die Hypothese von HOLLAND (1984) be-

sagt, daß die Fe- und SiO<sub>2</sub>-Auslaugung aus detritischen Sedimenten im tiefen Ozeanbereich in einem reduzierenden Milieu als wichtige Eisen- und Kieselsäure-Quelle gelten kann.

GARRELS (1987) betrachtet dagegen das Flußwasser als das Medium, mit dem Eisen und Kieselsäure in großen Mengen vom Festland dem Meerwasser zugeführt worden sind.

Eine weitere Theorie besagt, daß die in den BIF akkumulierten Stoffmengen submarinhydrothermal zugeführt worden sind (DERRY & JACOBSEN, 1990).

Im folgenden wird die Bedeutung der hydrothermalen Zufuhr für die Entstehung der Krivoy Rog-BIF im Vergleich zu den übrigen Hypothesen diskutiert.

#### **5.1.1 Hydrothermale Lösungen und Meerwasser als Fe- und SiO<sub>2</sub>-Quellen**

Die Untersuchungsergebnisse dieser Arbeit geben mit der SEE-Charakteristik gute Hinweise auf eine hydrothermale Ausprägung der Krivoy Rog-BIF.

Die Hypothese von DERRY & JACOBSEN (1990) weist den mittelozeanischen Rücken als Lieferanten von Fe und SiO<sub>2</sub> eine wichtige Rolle zu. Heiße (> 250°C) hydrothermale Fluide, die durch eine positive Eu-Anomalie als Resultat hochthermaler Basaltalteration charakterisiert sind



(MICHARD et al., 1983; CAMPBELL et al., 1988), werden dort freigesetzt. Die Wechselwirkung zwischen Fluiden und Basalten fand bei pH-Werten zwischen 2 und 4 statt. Die hydrothermale Aktivität der MOR war während des Präkambriums vermutlich intensiver als an den rezenten ozeanischen Rücken. Daher erfolgte die Freisetzung von Eisen und Kieselsäure in besonders großen Mengen (ALIBERT & McCULLOCH, 1993).

Die SEE-Verteilungsmuster aller Krivoy Rog-BIF weisen eine positive Europium-Anomalie auf. Sie ist das Resultat, entsprechend der Theorie von DERRY & JACOBSEN (1990), einer Mischung der SEE aus den submarinen hydrothermalen Lösungen mit den SEE im Meerwasser.

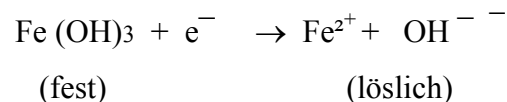
Angenommen wird, daß der Bildungsraum der Krivoy Rog-BIF einem epikontinentalen Becken ähnlich war, worin die Vermischung der  $Fe^{2+}$ - und  $Si^{4-}$ -führenden hydrothermale Lösungen mit im Meerwasser vorliegenden  $Fe$  und  $SiO_2$  stattfand. Das Meerwasser-Puffersystem mit  $pH = 8$  begünstigte den  $Fe$ - und  $SiO_2$ -Transport (als Kolloide).

Grosse Mengen des fixierten Eisens und auch des nicht-detritischen  $SiO_2$  sind direkt auf hydrothermale Lösungen zurückzuführen (DERRY & JACOBSEN, 1990; KHAN & NAQVI, 1995 ; KLEMM, 1999), weil  $SiO_2$ -absondernde Organismen im mittlerem Präkambrium noch nicht verfügbar

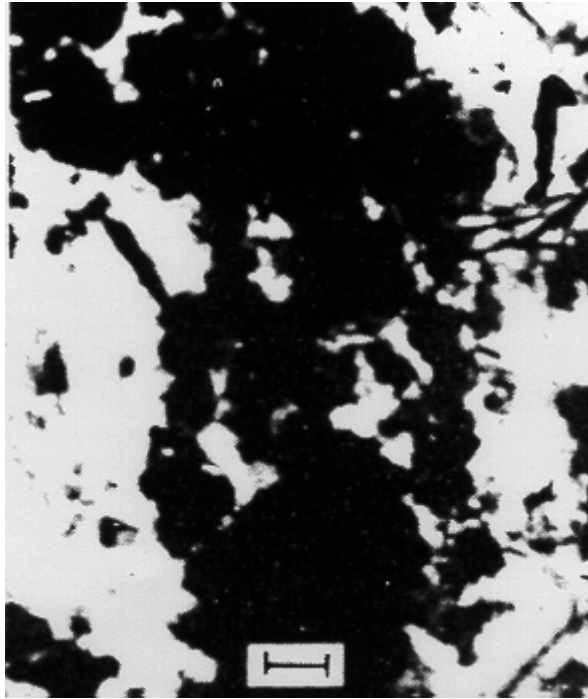
waren (KHAN & NAQVI, 1995). Auch diese Feststellung macht wiederum die These einer Mischung von submarinen hydrothermalen Lösungen mit Meerwasser wahrscheinlich. Sie kann auch für die Krivoy Rog-BIF adaptiert werden, da die SEE-Verteilungsmuster der Cherts, Cherty BIF und alkalisch alterierten BIF viele Ähnlichkeiten mit den zu erwartenden SEE-Verteilungsmuster aus solchen Mischungen aufweisen (vgl. Kap. 4.5.2).

### **5.1.2 Die mikrobiologische Aktivität in der Krivoyroja**

In diesem Kapitel wird die Frage diskutiert, welche Rolle die Aktivität von Mikroorganismen bei der Bildung der Krivoy Rog-BIF gespielt haben konnten. Aktuelle geochemische Erkenntnisse von VARGAS et al. (1998) belegen die Rolle der  $Fe(III)$ -Reduktion durch mikrobiellen Metabolismus bereits im Präkambrium. Dabei agierte  $Fe(III)$  als Elektronen-Abnehmer und seine Reduktion führte zunächst zur Freisetzung großer Mengen von mobilen  $Fe^{2+}$ -Ionen im präkambrischen Ozean:



Mit der Auswertung von Schwefel ( $\delta^{34}S$ )- und Kohlenstoff ( $\delta^{13}C$ )-Isotopen-Untersuchungen wurde versucht, eine Antwort auf die oben erwähnte Frage zu finden.



**A:** Rundliche Magnetit-Anhäufung (schwarz), die an Bakterien Gallionella und Siderococcus erinnern; (1 $\mu$ m).



**B:** Spuren von Algen in Cherty BIF. Magnetit (dunkel grau), Hämatit (schwarz) und Quarz (weiß); (1 $\mu$ m).

Abb. 33 A und B: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Cherty BIF des 2-Q-Erzhorizontes aus der Sammlung des Krivoy Rog-Museums (Jug-Lagerstätte); die Aufnahmen wurden unter der Leitung von PARAHNKO in Kiev gemacht.

Die Kohlenstoff- und Schwefel-Isotopen-Analysen von CHEGOLEV (1988) innerhalb der Gesteine der Krivoy Rog-Serie belegten niedrige  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte ( $-6,1\text{‰} - +3,6$ ) und schwankende  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwischen  $-9,8\text{‰}$  und  $-23,4\text{‰}$  in allen graphithaltigen Schieferhorizonten der Krivoy Rog-BIF-Abfolge. Nach CHEGOLEV (1988) sind damit die meisten  $\delta^{13}\text{C}$ -Ergebnisse typisch für den organischen Bereich ( $-10 < \delta^{13}\text{C} > -32$ ); dies wurde als Hinweis auf organische Aktivität bei der Bildung der Krivoy Rog-BIF interpretiert.

Unter der Betreuung von BILOUS und PARAHNKO (Kiev) konnten in einigen Dünnschliffen der unteren Erzhorizonte (2-Q) aus der Sammlung des Krivoy Rog-Museums Gefüge von Magnetit-Agregaten beobachtet werden, die an Bakterien und Algen (Abb. 33, A und B) erinnern. Diese Formen ähnen denen von Gallionella und Siderococcus (LAZURENKO, 1991). Dieses Ergebnis bestätigt die Idee von LAZURENKO (1989), daß die Aktivität der Mikroorganismen während des Präkambriums intensiv war bzw. die Fe(III)-Reduktion ermöglichte (VARGAS et al., 1998).

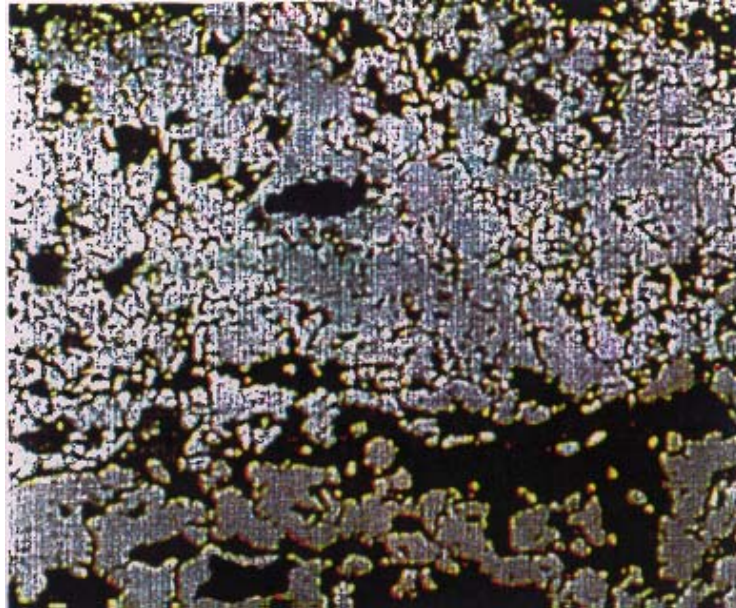
## 5.2 Synsedimentäre und epigenetische Prozesse in Krivoy Rog-Erzen

Generell kann die Verteilung der SEE prä-

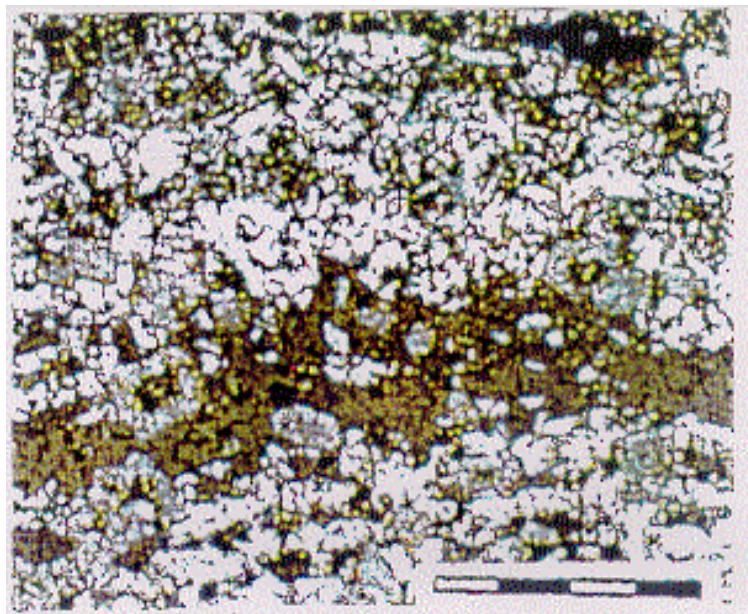
kambrischer BIF von syn-sedimentären (klastische Kontamination, Präzipitation...) und epigenetischen (Diagenese, Metamorphose, hydrothermale Alteration oder Verwitterung) Prozessen beeinflusst werden. Nach BAU (1993) kann diese Beeinflussung aus den Chondrit-normierten  $(\text{Eu} / \text{Sm})_{\text{CN}}$ - und  $(\text{Sm} / \text{Yb})_{\text{CN}}$ -Verhältnissen, der relativen Summe der Seltenen Erden ( $\Sigma\text{REE}$ ) und der Hf-Konzentration der untersuchten Proben abgeleitet werden:

Die syn-sedimentäre Phase ist durch pyro-, epiklastische und terrigene Kontamination des chemischen Eisenpräzipitäs charakterisiert, wobei  $(\text{Eu} / \text{Sm})_{\text{CN}}$ -Werte im Gegensatz zu  $(\text{Sm} / \text{Yb})_{\text{CN}}$ -Verhältnissen eine abnehmende Tendenz aufweisen. Eine niedrige Sm- und Eu-Fraktionierung während der Präzipitation ist dadurch erkennbar. In diesem Zusammenhang nimmt der Anteil der einzelnen Seltenen Erden und damit auch die Summe der SEE zu (KHAN & NAQVI, 1995).

Die Krivoy Rog-Erzgruppen weisen in ihren Shale-normierten SEE-Verteilungsmustern  $(\text{Eu} / \text{Sm})_{\text{SN}}$ -Werte  $> 1$  auf. Dieses Ergebnis gilt auch für die  $(\text{Eu} / \text{Sm})_{\text{CN}}$ - und  $(\text{Sm} / \text{Yb})_{\text{CN}}$ -Verhältnisse (Tab. 3). Insbesondere ist eine steigende Tendenz der  $(\text{Sm} / \text{Yb})_{\text{CN}}$ -Werte bei den Shales und Shaly BIF der unteren Erzhorizonte deutlich, wengleich das  $(\text{Eu} / \text{Sm})_{\text{CN}}$ -Verhältnis abnimmt. Außerdem belegen sie die



A- Verdrängung von Magnetit (dunkelgrau) durch Hämatit (hellgrau). (100 $\mu$ m).



B- Magnetit (dunkel) ist vollständig von Hämatit verdrängt. Quarz (weiß) ist lagenweise angeordnet. (100 $\mu$ m).

Abb. 34 A und B: REM-Aufnahmen von Alkalischen BIF aus dem 5-Q-Erzhorizont (Pervomai-Lagerstätte): A (kr 25) und B (kr 70); die Aufnahmen wurden in der ZELMI der Technischen Universität Berlin gemacht.

höchsten  $\Sigma$ SEE-Werte und Hf-Konzentrationen (Tab. 4). Dies kann als Resultat klassischer und terrigener Zufuhr zusammen mit syngenetisch-submariner hydrothema-ler-Zufuhr in der primären Bildungsphase der Krivoy Rog-Erzhorizonte interpretiert werden. Eu, Sm und Yb gelten dabei als wichtige Indikatoren für den Eintrag heiß-thermalen Lösungen in marines Tiefenwasser (KHAN & NAQVI, 1995).

Prinzipiell bleibt die SEE-Verteilung der BIF in der epigenetischen Phase nicht unverändert. Eine solche Phase könnte vermutlich eine hydrothermale Alteration (Verdrängung von Magnetitgefügen durch Hämatit in Abbildung 34, A und B) und eine Alkali-Metasomatose an tektonisch gestörte Strukturen in Krivoy Rog gewesen sein (EVTHEHOV, 1992).

Element	kr 32	kr 7	kr33a	kr 26	kr-25	kr 76	kr105	kr106	kr103	kr 28	kr 92	kr.99
	Shales und Shaly BIF			Alkalische BIF			Cherts und Cherty BIF					
La	34,00	10,00	6,50	0,30	<0,2	0,20	<0,2	0,80	<0,2	<0,2	0,20	<0,2
Ce	63,00	26,00	14,00	5,20	4,30	4,30	5,10	5,00	4,30	2,00	3,80	3,00
Pr	6,40	2,40	1,10	0,50	0,30	0,40	0,40	0,10	0,40	<0,1	0,30	<0,1
Nd	24,00	11,00	6,00	3,10	2,10	1,40	1,90	1,60	1,20	<0,5	0,90	0,80
Sm	3,70	1,30	1,20	1,00	0,80	0,40	0,50	0,50	0,20	0,20	0,20	0,10
Eu	1,30	0,50	0,40	0,60	0,60	0,20	0,20	0,30	0,10	0,10	0,10	0,10
Gd	3,20	0,20	1,10	1,10	1,10	0,40	<0,1	<0,1	0,20	0,60	0,20	0,10
Dy	2,70	0,70	1,10	1,10	1,30	0,30	0,40	0,30	0,20	0,60	0,20	0,10
Ho	0,50	0,10	0,20	0,20	0,40	0,10	<0,1	0,10	0,10	0,20	<0,1	0,10
Er	1,30	0,40	0,50	0,50	0,80	0,30	0,30	0,20	0,10	0,60	0,20	0,10
Yb	1,30	0,50	0,50	0,50	0,80	0,20	0,20	<0,1	<0,1	0,80	0,10	<0,1
Lu	0,20	0,10	0,10	0,10	0,10	0,50	0,50	<0,1	<0,1	0,20	<0,1	<0,1
Hf	2,50	1,40	0,30	0,50	0,40	0,20	1,40	<0,1	0,10	<0,1	0,20	0,20
LREE	131,10	50,70	28,80	1,01	7,50	6,70	7,90	8,60	6,10	0,60	5,20	3,90
HREE	9,20	2,00	3,50	3,70	4,50	1,80	1,40	0,60	0,60	3,00	0,70	0,40
S. REE	140,30	52,70	32,30	13,80	12,0	8,50	9,30	9,20	6,70	3,60	5,90	4,30
(Eu/Sm)CN	1,01	1,10	3,49	1,72	2,16	1,44	1,15	1,72	1,12	1,45	1,03	2,90
(Sm/Yb)CN	2,97	2,71	3,96	1,73	3,01	2,16	2,71			3,00	3,17	
(Eu/Sm)SN	1,79	2,00	1,76	3,05	3,92	2,57	2,01	3,10	2,63	3,00	1,80	1,85

Tab. 3: SEE der Krivoy Rog-Erzgruppen. Hier sind Eu-, Sm- und Yb-Verhältnisse herausgehoben.  
 CN: Chondrit-normierte SEE nach TAYLOR & McLENNAN (1985)  
 SN: PAAS-normierte SEE nach TAYLOR & McLENNAN (1985).

Die bisherigen Ergebnisse ermöglichen die Anwendung eines Vierkomponenten-Modells für den Lanthaniden-Haushalt der präkambrischen BIF (BAU und MÖLLER, 1994) auch auf die Krivoy Rog-Erze. So-

wohl terrigene Einträge als auch syngenetisch-submarin hydrothermale Lösungen spielen eine wichtige Rolle in ihrer Gene-  
 se.

Dieses Modell (Abb. 35) geht von niedrig- und hochthermalen Alterationslösungen (syngenetisch, I-II) der Ozeankruste aus, deren Mischung die SEE-Signatur des marinen Tiefenwassers kontrolliert. Über das Flußwasser (III) werden aus kontinentaler Kruste antransportierte SEE dem marinen Oberflächenwasser zugeführt. Die Mischung von Tiefen- und Oberflächenwasser bestimmt das SEE-Inventar des erhaltenen chemischen Präzipitats. Dieses chemi-

sche Präzipitat (Chert) kann unterschiedlich durch terrigenes Material (IV) kontaminiert werden (BAU, 1994).

Danach folgte die post-sedimentäre hydrothermale Aktivität im Zusammenhang mit den im Krivoy Rog-Becken aufgetretenen Deformationen (vgl. Kap. 3.5.5). Sie verursachte die Alkali-Metasomatose innerhalb der BIF und schließlich fand eine intensive Verwitterung (Devon und Karbon) in Krivoy Rog statt..

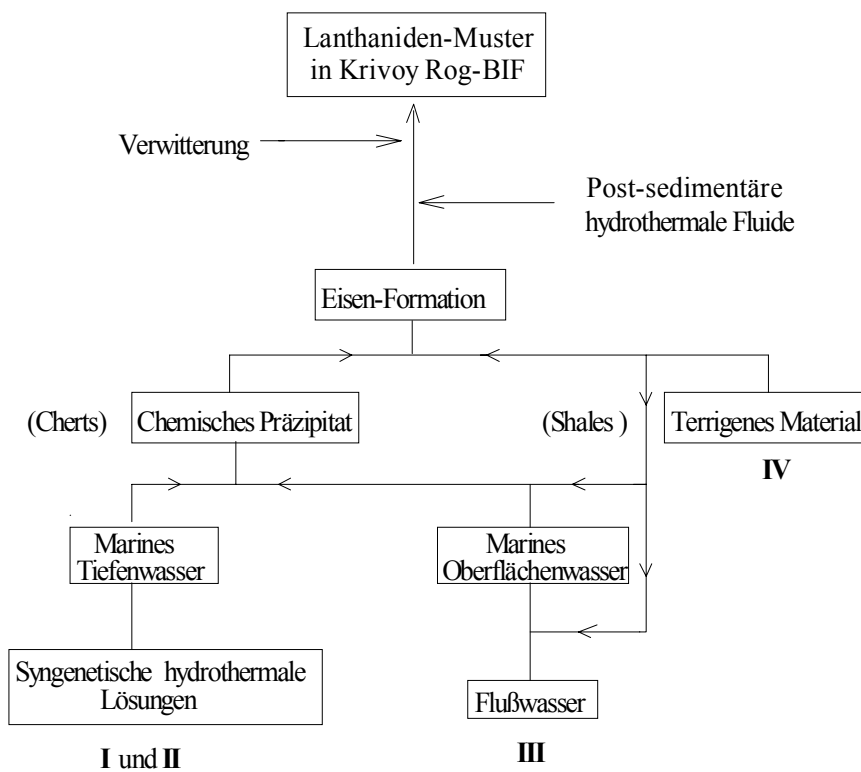


Abb. 35: Vierkomponenten-Modell für das Lanthaniden-Budget der Krivoy Rog-BIF. (Modifiziert nach BAU und MÖLLER, 1994).

Das Vierkomponenten-Modell für den Lanthanidenhaushalt der Krivoy Rog-Erze

setzt hiermit bestimmte sedimentäre Rahmenbedingungen im Arbeitsgebiet voraus,

nämlich tiefe und oberflächennahe Ablagerungsbereiche. Diese Interpretation wird durch die der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und  $\text{SiO}_2$ -Verteilung (Ordinate) mit zunehmender Ablagerungstiefe in verschiedenen BIF-Fazien (Abszisse) unterstützt (Abb. 36). Das Diagramm zeigt eine relative  $\text{SiO}_2$ -Abnahme bei den

Shales und Shaly BIF, während die  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Konzentration eine ansteigende Tendenz von Shales zu Shaly BIF aufweist.  $\text{SiO}_2$  steht hierbei für detritische Partikel (klastischer Quarz), die nach YAROCHUK et al., (1975) im Schelfbereich meistens zu finden sind.

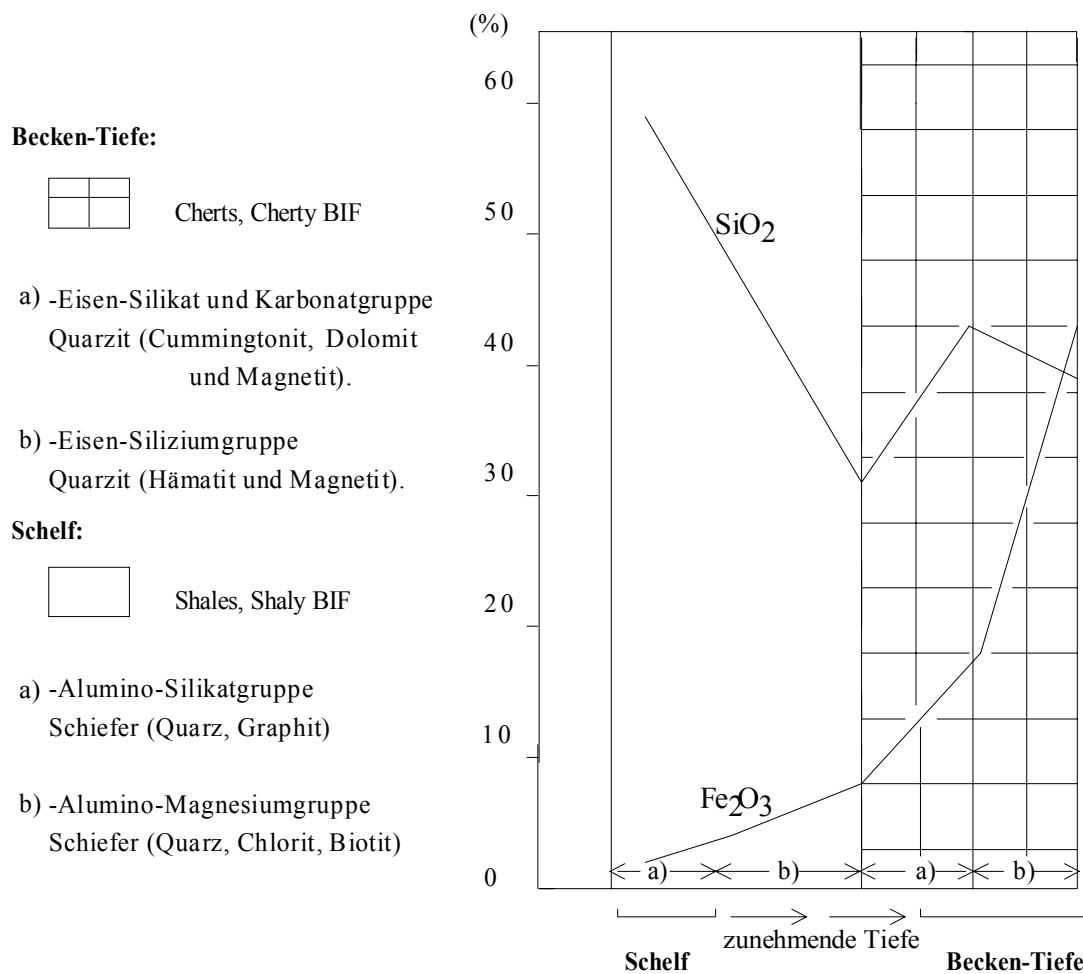


Abb. 36: Verteilung von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  innerhalb der Krivoy Rog-BIF. (Modifiziert nach YAROCHUK et al., 1975).

In den Cherts ist eine deutliche  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und  $\text{SiO}_2$ -Zunahme erkennbar. Im Gegensatz dazu sind Cherty BIF durch eine weitere  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Zunahme und eine abnehmende

Tendenz des  $\text{SiO}_2$  gekennzeichnet. Nach petrographischen Beobachtungen tritt  $\text{SiO}_2$  hier allerdings in Form von krypto- oder mikrokristallinen chemogenen Bildungen

auf und deutet auf einen Wechsel im Sedimentationsvorgang in der Tiefe hin. Dies weist auf eine Abhängigkeit der Eisen-Akkumulation von der Ablagerungstiefe in Kombination mit unterschiedlicher Herkunft von  $\text{SiO}_2$  hin. Schließlich können auf dieser Grundlage zwei unterschiedliche Sedimentationsbereiche im Krivoy Rog-Becken definiert werden:

Der Schelfbereich, wo arme Eisenerze auftreten und die terrigene Zufuhr intensiv ist, und der Tiefenbereich mit der höchsten Eisen-Akkumulation und überwiegenden chemogenen Prozessen.

Während der Bildung der Krivoy Rog-Erzhorizonte konnte mafisches Material aus der Verwitterung der östlich verbreiteten Dnjepropetrovsk-Grüngesteins-Abfolgen dem Krivoy Rog-Sedimentationsbecken zugeführt werden. Diese Zufuhr ist in der primären Sedimentationsphase bzw. den unteren Erzhorizonten intensiver gewesen (vgl. Abb. 28 B), wobei Ni und Cr maximal angereichert wurden. Parallel zu mafischen Einträgen ist auch felsisches Material aus der Verwitterung von Dnjepropetrovsk-Plagiograniten und Migmatiten (vgl. Abb. 28 A) mit terrigenem Detritus dem Becken zugeführt worden.

Die V-Verteilung (Abb. 28 A) innerhalb der Krivoy Rog-Erzhorizonte könnte ein Beleg für die vulkanische Idee von YAROSCHUK et al., (1975) sein.

### **5.3 Die Krivoy Rog-BIF und anderen BIF der Welt.**

Die frühproterozoisch datierte Krivoy Rog-BIF spielt wegen ihres Metamorphosegrads (überwiegend Grünschiefer- bis Epidot-Amphibolitfazies), einer stark alkalischen Metasomatose in den unteren und mittleren Erzhorizonten sowie der weit verbreiteten Verwitterung eine besondere Rolle innerhalb der präkambrischen BIF.

Die geologische Situation des epikontinentalen Krivoy Rog-Beckens zwischen zwei Erdkrustenniveaus innerhalb der KRK-Tiefenbruchzone wurde mit der des Superior-Typs der BIF nach GROSS (1980) verglichen.

Zum Vergleich von BIF können prinzipiell das Alter, die erzmineralogischen Eigenschaften (Mineral-Fazies und Erzmineralparagenese), die Haupt-, Spurenelement- und die SEE-Verteilung berücksichtigt werden.

Das Ziel dieses Vergleichs ist es, die Krivoy Rog-BIF anhand der Untersuchungsergebnisse der vorliegenden Arbeit und der aus der Literatur verfügbaren Daten anderen bedeutenden BIF gegenüber zustellen.

#### **5.3.1 Mineralogische Aspekte des Vergleichs**

Die Krivoy Rog-Erzhorizonte weisen in ihren Fazies-Entwicklungen und Erzmineral-



Paragenesen viele Ähnlichkeiten zu anderen präkambrischen BIF auf. Sowohl Oxidals auch Karbonat-Fazies treten auf, obwohl die letztere in Krivoy Rog schwach vertreten ist (Tab. 4). Bildungen einer Al-

kali-Metasomatose wie in Krivoy Rog treten als Riebeckit-Karbonatparagenese in der Griquatown-IF und den Magnetit-Riebeckit-Cherts im Hamersley auf.

Eisenformationen	Alter (Ga)	Metamorphosegrad	IF-Fazies	IF-Typ
Isua, West Greenland	~3,8	Grünschiefer	Oxide	Algoma
Mashava, Zimbabwe	~3,4	Amphibolit	Oxide, Karbonat	Algoma
Orissa, Indien	~2,7	nicht metamorphisiert	Oxide	Superior
Mt Gibson, W-Australien	~2,7	Grünschiefer, Amphibolit	Oxide, Karbonat	Algoma
Ost Anshan, N-Ost China	~2,7	Grünschiefer	Oxide	Algoma
Hamersley, W-Australien	~2,5	schwach	Oxide, Karbonat	Superior
Kuruman, South Afrika	~2,4	sehr schwach	Oxide, Karbonat	Superior
Griquatown, South Afrika	~2,3	sehr schwach	Oxide, Karbonat	Superior
<b>Krivoy Rog, Ukraine</b>	<b>~1,8</b>	<b>Überwiegend Grünschiefer</b>	<b>Oxide, Karbonat,</b>	<b>Superior</b>
		<b>bis Epidot-Amphibolit</b>	<b>Alkalisch alteriert</b>	

Tab. 4: Vergleichbare geologische Informationen über präkambrische BIF. Daten nach MAJUMDER et al. (1984); DYMEK und KLEIN (1988); ZHAI et al. (1989); ZHAI und WINDLEY (1990); BAU (1991); DULSKI (1992); DANIELSON (1992).

Erzmineralogisch gesehen, lassen sich kleine Unterschiede erkennen. Dies kann als Folge intensiver Rekristallisation und Erzmineral-Umwandlungen betrachtet werden, die auf den hohen Metamorphosegrad wie in der Mt. Gibson-IF oder die hydrothermale alkalische Metasomatose (Hamersley- und Krivoy Rog-BIF) zurückzuführen sind.

### 5.3.2 Geochemische Aspekte des Vergleichs

Als Vergleichsbasis wurden aus der Literatur geochemische Daten von BIF zusam-

mengefaßt. Diese Daten werden den geochemischen Untersuchungsergebnissen der vorliegenden Arbeit gegenüber gestellt, um die Krivoy Rog-Erzhorizonte in das Lagerstättenmodell der Superior-BIF besser einordnen zu können.

Zum Vergleich wurden Mittelwerte der Haupt- und Spurenelemente wichtiger Eisenformationen aus Nord-Amerika, Australien, Indien, Süd- und West-Afrika zusammengestellt (Tab. 5)

Hauptelemente	1	2	3	4	5	6-a	6-b	6-c	7	8	9	10
(%)												
SiO <sub>2</sub>	48,91	47,16	43,51	49,62	47,02	50,32	47,79	41,12	41,91	57,02	55,57	49,45
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,72	1,54	0,36	5,05	0,71	3,41	2,43	3,02	12,61	0,08	1,36	0,18
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38,24	39,15	43,82	40,04	52,46	40,28	43,99	50,01	31,21	40,6	52,31	42,52
MgO	2,01	1,93	3,03	1,94	0,13	3,26	2,64	2,53	0,68	2,85	6,72	3,30
CaO	1,87	2,24	1,81	2,01	0,17	1,12	1,34	1,32	0,92	2,84	3,97	3,83
Na <sub>2</sub> O	0,43	0,13	0,03	0,45	0,18	0,28	0,35	0,97	0,03	0,16	0,05	0,11
K <sub>2</sub> O	0,62	0,22	0,06	1,38	0,04	0,51	0,58	0,62	0,16	0,04	0,21	0,12
TiO <sub>2</sub>	0,21	0,06	0,03	0,12	0,04	0,04	0,07	0,13	0,68	0,02	0,06	0,02
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,23	0,08	0,22	0,21	0,07	0,15	0,12	0,08	0,62	0,04	0,16	0,04
Spurenelemente												
(ppm)												
Ba	190	160	123	37	5	21	50	43				
Co	41	28	2	7		25	18	12				
Cr	118	112	14	46	35	95	103	75				
Ni	103	37	12	21	17	110	175	120				
Rb			31	67		41	47	32	11	23	9	25
Sr	116	37	53	59	20	16	12	11	48	23	9	36
V	109	42	14	38	35	60	26	4		4	33	3
Y				15		8	12	7		6	5	7
Zr				40		22	23	11		4	10	4

Tab. 5: Haupt- und Spurenelement-Datenvergleich einiger BIF mit Krivoy Rog:

- 1- Algoma-Typ-IF (GROSS & Mc LEOD, 1980).
- 2- Superior-Typ-IF (GROSS & Mc LEOD, 1980).
- 3- Hamersley-IF:  
Hauptelemente (EWERS & MORRIS, 1981).  
Spurenelemente (DAVY, 1983).
- 4- BIF des Kushtagi- Schist Belt (KHAN & NAQVI, 1996).
- 5- Orissa-IF (MAJUMDER et al., 1982).
- 6- Krivoy Rog-Erzhorizonte (a- untere; b-mittlere; c- obere).**
- 7- IF des Nigeria vulkanisch sedimentären Schist Belt (MÜCKE et al., 1996).
- 8- Griquatown-IF (HORSTMAN & HÄLBICH, 1995).
- 9- Isua-IF (DYMEK & KLEIN, 1988).
- 10- Kuruman-IF (HORSTMAN & HÄLBICH, 1995).

### 5.3.2.1 Haupt- und Spurenelemente

Grundsätzlich zeigen die Mittelwerte von Haupt- und Spurenelementen der Krivoy Rog-Erzhorizonte viele Ähnlichkeiten mit

anderen präkambrischen BIF. Jedoch, wie im Spidergramm dargestellt (Abb. 36), gibt es eine Bandbreite von Unterschieden, die auf lokale Variationen der Stoffzufuhr, der geochemischen Fazies und unterschiedli-

cher Mineral-Paragenesen zurückzuführen sind.

Die Krivoy Rog-Erzhorizonte zeichnen sich dadurch aus, daß die Alkalielemente (K<sub>2</sub>O und Na<sub>2</sub>O) besonders hohe Werte in den oberen und mittleren Erzhorizonten aufweisen. Zudem gehören die oberen Erzhorizonte von Krivoy Rog mit der Isua-IF zu den Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-reichsten (50,1 % und 52,31 %) Eisenformationen.

Ni und Cr weisen hohe Werte innerhalb

der Krivoy Rog-Erzhorizonte im Vergleich zu anderen BIF auf, da terrigene mafische Stoffquellen zur Verfügung standen. Auch Zr in den unteren und mittleren Erzhorizonten ist gemessen an den BIF-Verhältnissen mit 22 und 23 ppm. relativ hoch (Tab. 5); dies ist das Ergebnis der Verwitterung benachbarter Dnjepr-Plagiogranite während der BIF-Bildung (SKORSSOV, 1991).

1991)

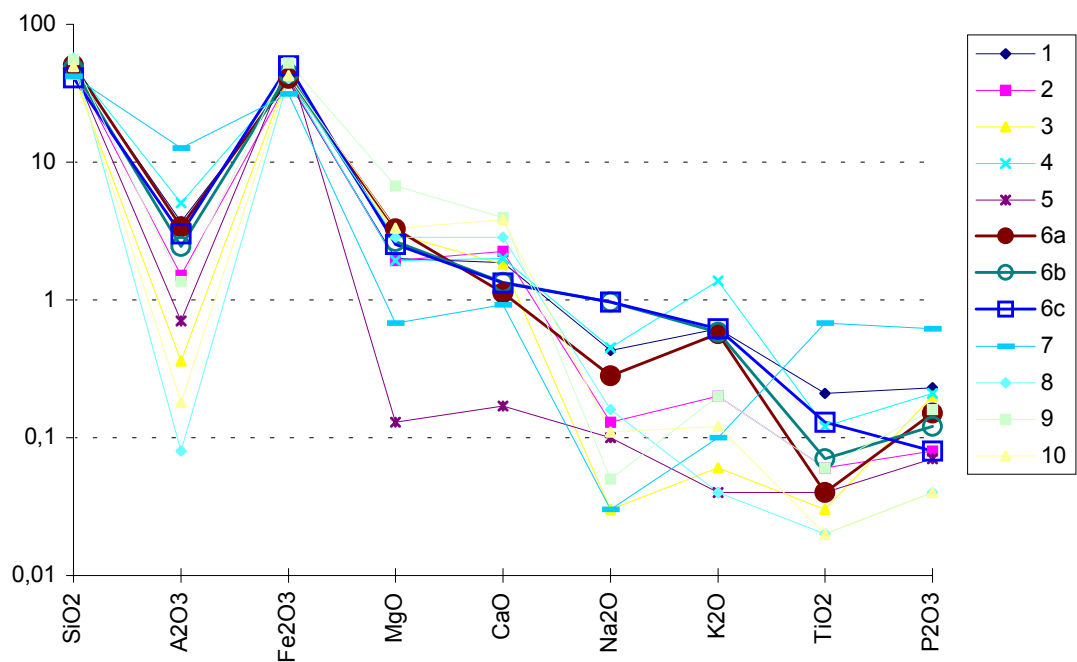


Abb. 36: Spiderdiagramm von Hauptelement-Mittelwerten einiger IFs (siehe Legende, S. 77).

### 5.3.2.2 Seltenerdelemente

SEE-Verteilungsmuster der Cherty BIF und alkalisch alterierten BIF aus den unteren und mittleren Erzhorizonten Krivoy

Rogs werden mit Literaturdaten von drei Referenz-Proben der Dales Georges- (Hammersley Province), Penge- und Kuruman- (Transvaal Supergroup) BIF verglichen; die SEE-Verteilungsmuster haben grund-

sätzlich einen ähnlichen Verlauf (Abb. 37). Dabei sind eine übereinstimmende positive Europium-Anomalie und das Fehlen einer Cer-Anomalie charakteristisch. HSEE sind LSEE gegenüber angereichert und erinnern an SEE-Spektren, die sich aus der Mischung von Meerwasser und subma-

rin-hydrothermalen Lösungen ableiten lassen.

Die größere Eu-Anomalie bei den Krivoy Rog SEE-Verteilungsmustern der oberen Erzhorizonte könnte eine Folge unterschiedlicher Redox-Bedingungen sein.

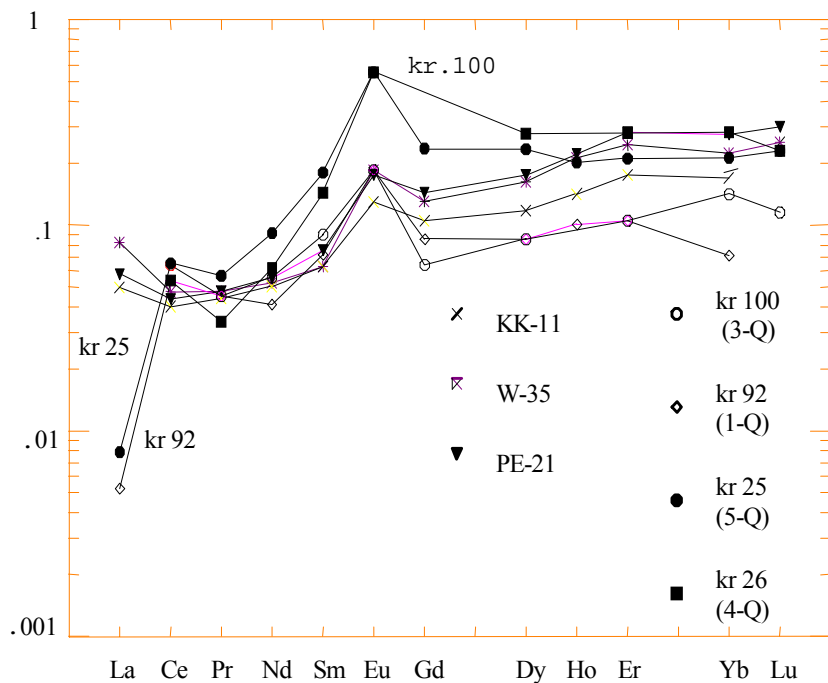


Abb. 37: PAAS-normierten SEE aus Krivoy Rog-Erzhorizonten und einigen präkambrischen IF. kr 100 (3-Q) und kr 92 (1-Q)- Cherty BIF; kr 26 (4-Q) und kr 25 (5-Q)- Alkalische BIF.

KK-11 (Kuruman-IF); PE-21 (Penge-IF): Transvaal S. Group (BAU & DULSKI, 1996), W-35 (Dales Georges-IF).Hamersley: (ALIBERT & McCULLOCH, 1993).

## **6. DIE METALLOGENETISCHE ENTWICKLUNG KRIVOY ROGS**

Die Krivoy Rog-BIF sind vor circa 1,9 -1,8 Ga im gleichnamigen sedimentären Becken innerhalb der Krivoy Rog-Kremenchug-Tiefenbruchzone abgelagert worden. Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen belegen einen geochemischen und erzmineralogischen Charakter der Krivoy Rog-BIF, der auf eine spezifische metallogenetische Entwicklung im Zusammenhang mit der geodynamischen Situation Krivoy Rogs zurückzuführen ist.

### **6.1 Synthese der Ergebnisse und geodynamische Implikation.**

Generell deutet die geotektonische Position des Krivoy Rog-Beckens zwischen den archaischen Dnjepropetrovsk-Block mit "ozeanischer" Prägung und dem kontinental geprägten frühproterozoischen Ingul-Inguletsk-Terrane auf einen Bildungsbeereich in einer Riftsituation hin. Die nachgewiesenen kalkalkalinen Signaturen (MOR) der initialen NVA-Metavulkanite (vgl. Kap. 4.1) repräsentieren Reste einer Ozeankruste im Untersuchungsgebiet.

Nach RECHETNIAK (1989) entstand die tiefreichende Struktur von Krivoy Rog durch diese Riftbildung, im Zusammenhang mit der Entwicklung der KRK-Zone. Diese Struktur wirkte sich günstig auf den Absatz von Sedimenten der Krivoy Rog-Serie bzw. die eisenreichen Gesteine der Krivoy Rog-BIF aus.

### **6.2 Geotektonische Evolution des Krivoy Rog-Beckens**

Auf der Grundlage der Untersuchungsergebnisse dieser Arbeit und relevanter Publikationen wird ein Modell der Entstehung des Krivoy Rog-Beckens vorgestellt. Die NNE-streichende KRK-Zone bildete sich primär durch Dehnungsvorgänge während der archaischen Orogenese (Y. BELEVTSSEV, 1957).

Vor circa 2,2 - 2,0 Ga bildeten sich primäre tiefreichenden Störungszonen innerhalb dieser Rift-Zone, gefolgt vom kalkalkalinen und alkalinen Vulkanismus Novokrivoyrogs als Ablagerungsbeginn der Krivoy Rog-Serie durch marine transgressive und regressive Phasen.

Durch spätere Einengungs- und Bruchvorgänge (< 1,7 Ga) entstand die submeridional-orientierte Halbgraben-Struktur Krivoy Rogs.

## **6.3 Platznahme und Entwicklung der Krivoy Rog-BIF**

Die Platznahme und die Entwicklung der Krivoy Rog-BIF wird in diesem Kapitel in vier Phasen dargestellt (Abb. 38).

### **6.3.1 Die hydrothermal-sedimentäre Phase**

Die Platznahme der BIF beginnt mit der Stoffremobilisierung im Krivoy Rog-Becken.

Die geochemischen Merkmale der Erzgruppen (vgl. Kap. 4.5.2) verdeutlichen, daß ihre Seltenen Erden (SEE) und damit auch Fe und SiO<sub>2</sub> in erster Linie aus submarinen hydrothermalen Lösungen vom Typ MOR abgeleitet werden können.

Aus der kontinentalen Verwitterung früh-proterozoischer Gesteine der Ingul-Inguletsk-Blocks stammt klastisches Material, das ins Becken transportiert wurde.

Aktivitäten von Mikroorganismen haben für eine zusätzliche Freisetzung von Eisen gesorgt.

Die marine Sedimentation in Krivoy Rog wurde von transgressiven und regressiven Phasen dominiert, wobei chemische und terrigene Prozesse alternierten.

Während der Transgressionsphasen wurden meistens SiO<sub>2</sub>- und Fe-haltige Sedimente (Cherts) im tiefen Bereich des Beckens abgesetzt.

In Regressionsphasen stand vorwiegend terrigenes Material für die Bildung der Shales im Schelfbereich zur Verfügung.

Der Karbonatstoffbestand war in Krivoy Rog selten und konnte darum keine eigene Erzgruppe bilden.

Mit der Ablagerung der klastischen terrigenen Glevatsk- und Gdanzev-Abfolgen setzte sich die Sedimentationsphase fort.

### **6.3.2 Die tektonisch-metamorphe Phase**

Nach PLOTNIKOV (1994) ist eine Struktur-bezogene metamorphe Zonierung innerhalb des Untersuchungsgebietes klar erkennbar. Dabei läßt sich das überwiegend grünschieferfaziell überprägte und submeridional gefaltete Krivoy Rog-Beckenzentrum von horizontal und monoklinal begrenzten Bruchstrukturen (Epidot-Amphibolit-Fazies) am Rand (westlich bzw. östlich) des Krivoy Rog-Erzfeldes unterscheiden. Daraus sind zwei metamorphe Ereignisse in Krivoy Rog abzuleiten.

Aufgrund der regionalen Metamorphose im Zusammenhang mit Einengungs- und Bruchvorgängen (Deformation S<sub>3</sub> und D<sub>3</sub>, vgl. Kap 3.5.5), wurden chemische Sedimente (durch die Migration von Fe, Si, Ca, Al und ihre Rekristallisierung) in Fe-Cherts und Quarz-Magnetit-Quarzite umgewandelt.



Abb. 38: Bildungsphasen der Krivoy Rog-BIF : Die Phasen I, II und III entstanden ungefähr zwischen 2,2 und 1,8 Ga. Die IV-Phase (Verwitterung) ungefähr während des Devons und Karbons.

Dagegen resultierten die Shales aus Sedimenten, die im Schelfbereich abgelagert wurden. Dabei treten meistens relativ niedrigthermale Minerale wie Quarz oder Chlorit auf, da Temperatur und Druck während der Metamorphose hier bei 350-400° C bzw. 150-210 Pa gelegen haben dürften (PLOTNIKOV, 1994).

Durch die kräftige tektonische Deformation (Einengungsprozesse gemeinsam mit D<sub>2</sub>, D<sub>3</sub> und S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub>) erfolgte eine weitere metamorphe Überprägung.

Aufgrund der veränderten Oxidationsbedingungen vermutlich durch O<sub>2</sub>-reiche metamorphe Lösungen als sekundäre Alteration wurde eine Verdrängung von Magnetitgefügen (Martitisierung) bewirkt.

Dadurch resultierten Quarz-Amphibol-Hämatit- und Hämatit-Quarz-Paragenesen (vgl. Kap. 4.2.3) mit deutlicher Fe-Anreicherung in Shaly und Cherty BIF. Mineralphasen wie Quarz, Biotit, Dolomit, Epidot und Hornblende standen für die Bildung von Shaly und Cherty BIF zur Verfügung.

### **6.3.3 Die postmetamorphe-Situation**

Die postmetamorphe Entwicklung der Krivoy Rog-BIF wurde bereits von mehreren Autoren mit unterschiedlichen Ergebnissen analysiert. EVTEHOV (1992) untersuchte die genetischen und mineralogischen Aspekte metasomatischer Bildungen in Eisen-

lagerstätten im Zentrum des Ukrainischen Schildes und stellte dabei eine alkalisch-hydrothermale Metasomatose innerhalb der Erzhorizonte fest.

Die metasomatischen Umwandlungen sind an tektonisch ausgeprägten Zonen wie die Thernovsky-Struktur bzw. die Pervomai-Lagerstätte und das Inguletsk-Erzfeld gebunden.

Die Erze (Alkalische BIF) dieser Lagerstätten bildeten sich durch eine alkalische Alteration (Metasomatose) in tektonisch geprägten Zonen. Dort wurden Alterationslösungen durch den tektonischen Druck begünstigt. Daraus entstanden neue Mineralphasen mit Ägirin und Riebeckit in Assoziation mit Quarz, Biotit, Epidot, Hämatit und Magnetit.

### **6.3.4 Die Verwitterung**

Das Auftreten von tiefgreifenden Verwitterungszonen an Störungen sowie die Verwitterung der BIF und ihrer Nebengesteine in Oberflächennähe stellen die Schlußphase der Entwicklung der Krivoy Rog-BIF dar. Die innerhalb der Krivoy Rog-BIF wirkenden Verwitterungsprozesse könnten sich mehr auf warm-humide klimatische Bedingungen des Devons (Bauxiterze in Rußland) und Karbons (Kohlenbildungen im Donetsk-Becken) beziehen. Die Karbonat- und Silikatphasen der BIF erlitten dadurch eine nahezu vollständige Auflösung zu-



gunsten der Bildung von Goethit- und Hämatit. Schließlich kam es zu einer Martitisierung von Magnetit parallel zur Auflösung von Quarz. Dies hatte die Bildung der Verwitterten BIF zur Folge.

Die Verwitterten BIF weisen erzmineralogische (Goethit) und Textur-Unterschiede (höhe Porosität) im Vergleich zu den anderen martitisierten Erze (vgl. Kap 6.3.2) auf, die vermutlich aus einer sekundären Alteration der Magnetiterze durch O<sub>2</sub>-reiche metamorphe Lösungen in der tektonisch-metamorphen Phase entstanden.

## 7. SCHLUßFOLGERUNGEN

### 7.1 Lagerstätten-genetisches Modell

1- Die geotektonische Analyse der Krivoy Rog-Kremenchug-Tiefenbruchzone im Zentrum des Ukrainischen Schildes zeigt, daß die Krivoy Rog-BIF sich in einem in dieser tiefreichenden Bruchzone angelegten Becken gebildet haben. Der Tiefenbruch entwickelte sich während der spätar-chaischen bis frühproterozoischen Zeit-spanne in Zusammenhang mit den Deformationsphasen S1, S2, S3 und S4 bzw. D1, D2, D3 und D4 zu einer Halbgrabenstruktur.

2- Die geochemische und petrographische Charakterisierung der Metavulkanite der Novokrivoyrog-Abfolge (NVA) im Liegenden der Krivoy Rog-BIF belegt das überwiegende Auftreten von kalkalkalinen "Midocean Ridge Basalts" (MORB) im Arbeitsgebiet als Reste einer alten Ozean-kruste.

Alkaline "Ocean Island Basalts" (OIB) sind im Süden (Litmanovsk) und Norden (Ost-sakssagan) des Beckens nachweisbar.

3- Mit Hilfe der Kombination von multivariater statistischer Analyse der geo-

chemischen Daten der Krivoy Rog-BIF und Erz- und Dünschliffbeobachtungen können folgende Gesteinsgruppen unterschieden werden: Fe-Cherts, Cherty BIF, Shales, Shaly BIF, Alkalische BIF und Verwitterte BIF.

4- Die Analyse der Haupt- und Spu-renelementverteilung der Erzhorizonte belegen zwei Sedimentations- bzw. Wasser-tiefen-Niveaus im Krivoy Rog-Becken:

Einen Schelfbereich, wo sich detritische Sedimente (Shales und Shaly BIF) bei intensiver terrigener Zufuhr absetzten, sowie einen Tiefenbereich, wo sich chemische Sedimente (Cherts und Cherty BIF) mit starkerer Fe-Akkumulation bildeten.

5- Die Analyse der SEE-Verteilungsmuster der Krivoy Rog-BIF zeigt, daß diese aus einer Mischung von submarinen hydrothermalen Fluiden und Meerwasser hervorgegangen sind.

Submarine hydrothermale Lösungen vom Typ "Midocean Ridge" (MOR) und Meerwasser sind gleichartig die Hauptlieferanten von Fe und SiO<sub>2</sub> der Krivoy Rog-BIF. Neben dem anorganischen Absatz aus den submarinen hydrothermalen Fluiden und dem Meerwasser war mikrobielle Aktivität ein möglicher Faktor für die Eisenerz-Akkumulation.

**6-** Während der syn-sedimentären Phase wurden die Krivoy Rog-Erzsedimente durch terrigenes granitoides (Shales und Shaly BIF) sowie mafisches Material aus der Verwitterung der Dnjepropetrovsk-Grünsteine kontaminiert.

**7-** In der epigenetischen Phase wurde eine alkalisch-hydrothermale Metasomatose (Alkalische BIF) an tektonischen Strukturen wirksam. Schließlich entstanden die Verwitterten BIF durch die im Devon und Karbon wirkenden Verwitterungsprozesse in Oberflächennähe und entlang der Störungszonen.

**8-** Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die metallogenetische Entwicklung des Krivoy Rog-Eisenerzbezirkes in vier Phasen verlief, die zumindest anfänglich in engem Zusammenhang mit der Entwicklung der Krivoy Rog-Kremenchug Zone (KRK) stehen:

Es handelt sich um eine hydrothermal-sedimentäre, eine metamorphe, eine postmetamorphe und eine Verwitterungsphase.

## **7.2 Ausblick**

Die Untersuchungsergebnisse belegen, daß die metallogenetische Situation des Krivoy Rog-Eisenerzbezirkes in engem Zusammenhang mit der geotektonischen Entwicklung der Krivoy Rog-Kremenchug-Zone

(KRK) steht. Diese Entwicklung, die im Archaikum begann und über die gesamte proterozoische Zeitspanne anhielt, beeinflusste die Bildung der Krivoy Rog-Serie und insbesondere die Krivoy Rog-Erzhorizonte in starkem Maße. In diesem Zusammenhang ist festzustellen, daß die wirtschaftliche Anreicherung der Eisenerze im Krivoy Rog-Becken nicht nur durch die primären hydrothermal-sedimentären Ablagerungsprozesse sondern auch durch metamorphe Veränderungen der abgelagerten Fe- und SiO<sub>2</sub>-reichen Sedimente sowie durch hydrothermale alkalische Metasomatose und intensive Verwitterungsprozesse entstanden ist.

Das metallogenetische Entwicklungsmodell von Krivoy Rog bestätigt damit einerseits die klassische sedimentäre Entstehungstypisch für die BIF, bekräftigt die wichtige Rolle submarin-hydrothermalen Aktivität und stellt die Bedeutung sekundärer Anreicherungsprozesse heraus.

Im Vergleich zu anderen präkambrischen Eisenformationen zeichnet sich die Krivoy Rog-BIF durch eine weitgespannte Metamorphose (überwiegend Grünschiefer bis Amphibolitfazies), das Auftreten von Alkalischen BIF (alkalische Metasomatose) und Verwitterten BIF aus.

Andererseits steht die Krivoy Rog-BIF in keinem direkten Zusammenhang mit "green stone belts", sondern ist von der

spezifischen geotektonischen Entwicklung der Krivoy Rog-Kremenchug-Zone abhängig.

Der Einfluß der Entwicklung der Krivoy Rog Kremenchug-Zone auf die Metallogenese scheint sich nicht nur auf die Bildungsetappen der Krivoy Rog-BIF zu beschränken. Nach bisher nicht veröffentlichten Informationen zur Gold-Erkundung haben auch strukturkontrolliert aufgedrungene gold- und sulphidführende hydrothermale Lösungen hierzu einen Beitrag geleistet.

## LITERATURVERZEICHNIS

(Russisch-sprachige Literatur ist getrennt zusammengefaßt).

ALIBERT C. & McCULLOCH (1993): Rare earth elements and neodymium isotopic compositions of the banded iron formation and associated shales of Hamersley western Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57: 187-204.

ANDENBERG M. R. (1973): Cluster Analysis for applications. 359 p. Academic Press, New York.

BAKHEIT K. A. (1991): Geochemical and structural control of sulphide-gold mineralisation in Ariab mineral district, Red Sea Hills-Sudan. Unpubl. P.h.D-Thesis, 157 p., Techn. Univ. Berlin.

BARLEY M. E., PICKARD A. L., HAGEMANN S. G. & FOLKERT S. L. (1999): Hydrothermal origin for the 2 billion year old Mount Tom Price giant iron ore deposit, Hamersley Province, Western Australia. *Min. Deposita*, 34: 784-789.

BARLEY M. E., PICKARD A. L. & SYLVESTER P. J. (1977): Emplacement of a large igneous province as a possible cause of banded iron formations 2,45 billion years ago. *Nature*, 385: 55-58.

BAU M. (1993): Effects of syn- and post-depositional process on the rare earth

element distribution in Precambrian iron formations. *Europ. J. Mineral.*, 5: 257-267.

BAU M. (1994): Comment on " Modeling of rare earth element partitioning between particles and solution in aquatic environments " by Y. Erel and E. M. Stolper. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58: 4521- 4523.

BAU M., BEUKES N. J. & ROMER R. (1998): Increase of oxygen in the Earth's atmosphere and hydrosphere between -2.5 and -2.4 Ga B.P. *Mineralogical Magazine* 62-A: 127-128.

BAU M., HÖHNDORF A., DULSKI P. & BEUKES N. (1997): Sources of rare-earth elements and iron in Paleoproterozoic iron formation from the Transvaal Supergroup-South Africa: Evidence from neodymium isotopes. *Geol. J.*, 105: 121-129.

BAU M., KOSCHINSKI A., DULSKI P. & HEIN J. (1994): Y-Ho and Zr-Hf fractionation during formation of hydrogenetic Fe-Mn crusts. *Ber. Dtsch. Mineral. Ges.*, 1: 323.

BAU M. & MÖLLER P. (1993): Rare earth systematics of the chemically precipitated components in Early Precambrian iron formations and the evolution of the terrestrial atmosphere-hydrosphere lithosphere system. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57: 2239-2249.

- BAU M. und MÖLLER P. (1994): Präkambrische chemisch-sedimentäre Mineralisationen: Spiegel der Evolution von Litho-, Hydro- und Atmosphäre. *Geowissenschaften*, 12: 333-336.
- BEUKES N. J. (1994): Giant Early Proterozoic iron ore deposits of the Transvaal Supergroup, Northern Cape Province, South Africa. *Ber. Dtsch. Mineral Ges.*, 1: 324.
- BIERLEIN F. (1995): Rare-earth element geochemistry of clastic and chemical metasedimentary rocks associated with hydrothermal sulphide mineralisation in the Olary Block, South Australia. *Chem. Geol.*, 122: 77-95.
- BLUNDELL D. J. (1976): Active faults in West Africa. *Prec. Geol.*, 31: 287-290.
- BRONNER G., CHAUVEL J. J. & TRIBOULET C. (1990): Geochemistry and knowledge of banded iron formations: The West African Shield, an example. In: *Ancient Banded Iron Formations. Regional presentations*, 135-156, (Theophrastus Publications, S.A. Zographou), Athens.
- BRONNER G. & FOURNO J. P. (1992): Audio-magnetotelluric investigations of allochthonous iron formations in the Archean Reguibat Shield (Mauritania): structural and mining implications. *J. Afric. Earth Sci.*, 15: 341- 351.
- BÜHN B. (1994): Neoproterozoic manganese and iron formations. *Ber. Dtsch. Mineral. Ges.*, 1: 326.
- BURGER A. M., BEUKES N. & GUTZMER J. (1994): Compositional variation in Mn-oxides associated with hydrothermal alteration in the early Proterozoic Kalahari Mn-Field, South Africa. *Ber. Dtsch. Mineral. Ges.*, 1: 327.
- CAMPBELL A. C., PALMER M. R., BOWERS T. S., KLINKHAMMER G. P., EDMOND J. M., LAWRENCE J. R., CASEY J. F., THOMPSON G., HUMPHRIS S., RONA P. & KARSON J. A. (1988): Chemistry of hot springs on the Mid-Atlantic Ridge. *Nature*, 335: 514-519.
- CHAKRABORTY K. & MAJUMDER T. (1992): An unusual diagenetic structure in the Precambrian banded iron formation (BIF) of Orissa-India, and its interpretation. *Min. Deposita.*, 27: 55-57.
- COOK H. E., JOHNSON P. D., MATTI J. C. & ZEMMELS I. (1975): Methods of sample preparation and X-Ray diffraction data analysis. *DSDP*, 28: 999-1007.
- DAVY R. (1983): A contribution on the chemical composition of Precambrian iron formations. In: A. F. Trendall & R. C. Morris (Editors) *iron formation: facts and problems*. *Dev. Prec. Geology*, 6: 325-343, Elsevier.

- DE RONDE C., DE WIT M. J. & SPOONER E. T. (1994): Early Archean (> 3.2 Ga) Fe-oxide rich, hydrothermal discharge vents in the Barbeton greenstone belt, South Africa. *Geol. Soc. Am.*, 106: 86-104.
- DERRY L. A. & JACOBSEN S. B. (1990): The chemical evolution of Precambrian seawater: Evidence from REEs in banded iron formations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54: 2965-2977.
- DE GROOT P. A. & BAKER J. H. (1992): High element mobility in 1.9 - 1.86 Ga hydrothermal alteration zones of Bergslagen, central Sweden: relationships with exhalative Fe-ore mineralisations. *Prec. Res.*, 54: 109-130.
- DUPONT P. L. & LAPIERRE H. (1987): Caractérisation du magmatisme Protérozoïque supérieur de l'Afrique occidentale et implications géodynamiques des rifts intracratoniques au Panafricain? *Can. J. Earth Sci.*, 24: 96 -109.
- DYMEK R. F. & KLEIN C. (1988): Chemistry, petrology and origin of banded iron formation lithologies from the 3800 Ma Isua supracrustal belt, West Greenland. *Prec. Res.*, 39: 247-302.
- EL AREF M. M., EL DOUGDOUG A., WAHED A. M. & EL MANAWI A. (1993): Diagenetic and metamorphic history of the Umm Nar BIF, Eastern Desert, Egypt. *Min. Deposita*, 28: 264-278.
- EWERS W. E. & MORRIS R. C. (1981): Studies of the Dales Gorge Member of the Brockman iron formation, Western Australia. *Econ. Geol.*, 76: 1929-1953.
- GAAL G. (1986): 2200 Million years of crustal evolution: The Baltic Shield. *Bull. Geol. Soc. Finland*, 58: 149-168.
- GAAL G. & KAZANSKY V. I. (1988): Early Proterozoic continental margins as major sites of ores deposition. IAGOD-Symposium, 93-102, Stuttgart.
- GAAL G. & GROVES DAVID I. (1990): Preface to the Special Issue on "Precambrian Ore Deposits related to Tectonics". *Prec. Res.*, 46:1-2.
- GARRELS R. M. (1987): A model for the deposition of the microbanded iron formations. *Am. J. Sci.*, 287: 81-106.
- GIBBS K. A. & WIRTH R. K. (1990): Geological setting of the Sierra dos Carajas iron deposits, Brazil. In: *Ancient Banded Iron Formations. Regional presentations*, 83-102, (Theophrastus Publications, S.A. Zographou) Athens.
- GNANESHWAR R. T. & NAQVI S. M. (1995): Geochemistry, depositional environment and tectonic setting of BIF's of the Late Archean Chitradurga Schist Belt, India. *Chem. Geol.*, 121: 217-243.

- GOLDRING D. (1990): Banded iron formation of Wadi Sawawin district, Kingdom of Saudi Arabia. *Transact. Inst. Min. Metall, Sect. B (Appl. Earth Sci.)*, 99: B1-B14.
- GRAUCH R. I. (1989): Rare earth elements in metamorphic rocks. In: LIPIN & MCKAY (Edit.); *Geochemistry and mineralogy of rare earth elements. Rev. Mineralogy*, 21: 147-167. Mineral. Soc. Am.
- GROCOTT J. (1977): The relationship between Precambrian shear belts and modern fault systems. *Geol. Soc.*, 133: 257-262.
- GROMET P. L., DYMEK R. F., HASKIN L. A. & KOROTEV R. L. (1984): The "North American shale composite": Its compilation, major and trace element characteristics. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 48: 2469-2482.
- GROSS G. A. (1980): A classification of iron formations based on depositional environments. *Can. Min.*, 18: 215-222.
- GROSS G. A. (1990): Geochemistry of iron formations in Canada. In: *Ancient Banded Iron Formations. Regional presentations*, 3 - 26, (Theophrastus Publications, S.A Zographou) Athens.
- GROSS G. A. (1995): The distribution of rare earth elements in iron formations. *Global Tect. Metallogeny*, 5: 63 - 67, Stuttgart.
- GROSS G. A. & McLEOD (1980): A preliminary assessment of the chemical composition of iron formations in Canada. *Can. Min.*, 18: 223-229.
- HAIDER ABDULLAH M. (1989): Géologie de la formation ferrifère Précambrienne et du complexe granulitique de Buur (Sud-Somalien). Thèse 3ème Cycle. Edition académique, Nancy.
- HANSON G. N. (1980): Rare earth elements in petrogenetic studies of igneous systems. *Ann. Revue Earth Planet Sci.*, 8: 371- 406.
- HEYL A. V. (1995): Cratonic tectonic controls of Late Precambrian iron deposits and Mississippi Valley-type deposits in the central United States. *Global Tect. Metallogeny*, 5: 29-31.
- HOLLAND H. D. (1984): The chemical evolution of the atmosphere and the oceans. Princeton University Press, 374-407.
- HORSTMAN E. U. & HÄLBICH W. I. (1995): Chemical composition of banded iron formations of the Griqualand west-sequence Northern Cape Province in South Africa: comparison with other Precambrian iron formations. *Prec. Res.* 72: 109-145.
- IRVINE T. N. & BARAGAR R. A. (1971): A guide to the chemical classification of the common volcanic rocks. *Can. J. Earth Sci.*, 8: 523-548.



- JACOBSEN S. B. & KLOSE P.M. (1988): A Nd isotopic study of the Hamersley and Michipicoten banded iron formations: the source of REE and Fe in Archean oceans. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 87: 29-44.
- JAKES P. & GILL J. (1970): Rare earth elements and the island arc tholeiitic series. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 9:17-28.
- KHAN R. M. K. & NAQVI S. M. (1996): Geology, geochemistry and genesis of BIF of Kushtagi schist belt, Archean Dharwar Craton-India. *Min. Deposita*, 31: 123-133.
- KHAN R. M. K., DAS SHARMA, PATIL D. J. & NAQVI S. M. (1996): Trace, rare-earth element and oxygen isotopic systematics for the genesis of banded iron formation: Evidence from Kushtagi schist belt, Archean Dharwar Craton India. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60: 3285-3294.
- KALAYEV G. I., A. S. NOVIKOVA, A. A. & SCHIPANSKIY (1987): Early Proterozoic Fe-ore sedimentary basins, Krivoy Rog (USSR), Hamersley-Naberu (Australia): comparative tectonics and geodynamic settings. In: *Ancient Banded Iron Formations. Regional presentations*, 233-249 (Theophrastus Publications, S.A. Zographou) Athens.
- KAZANSKY V. I. (1992): Deep structure and metallogeny of Early Proterozoic mobile belts in the light of superdeep drilling in Russia. *Prec. Res.*, 58: 289-303.
- KIMBERLEY M. M. (1994): Debate about ironstone: *Terra Nova*, 6: 116-132.
- KLEIN C. (1997): Igneous ferment at Hamersley-Naberu (Australia). *Nature*, 385: 25.
- KLEIN C. & BEUKES N. J. (1989): Geochemistry and sedimentology of a facies transition from limestone to iron formation deposition in the early Proterozoic Transvaal Supergroup, South Africa. *Econ. Geol.*, 84: 1733-1774.
- KLEMM D. D. (1999): The formation of Paleoproterozoic banded iron formations and their associated Fe and Mn deposits, with reference to the Griqualand west deposits, South Africa. *J. African Earth Sci.*, 30: 1-24.
- KRAMAR U. (1993): *Methoden zur Interpretation von Daten der geochemischen Bachsedimentprospektion am Beispiel der Sierra de San Carlos / Tamaulipas Mexiko*. 149 p., Bd.1, (Geochemische Hefte) Karlsruhe.
- KREMENENSKY A. A. & OVCHINNIKHOV L. N. (1986): The Precambrian continental crust: its structure, composition and evolution as revealed by deep drilling in the UdSSR. *Prec. Res.*, 33: 11-43.

- KRÖNER A. (1985): Evolution of the Archean continental crust. *Ann. Rev. Earth Sci.*, 13: 49-74.
- KULIK D. A. & CHERNOVSKY M. I. (1996): Fractal properties of multifolding as a tool for exploration of lowgrade banded iron ores in the Krivoy Rog basin, Ukraine. *Geol. Rundschau*, 85: 3-11.
- LEBEDEV I. P. & CHISTYAKOV V. P. (1986): The nature of aegirine in iron quarzites of the Kursk Magnetic Anomaly. *Geologiya i razvedka*, 8: 29-33.
- LE MAITRE R. W. (1984): A proposal by the IUGS subcommission on the systematics of igneous rocks for a chemical classification of volcanic rocks based on total alkali silica (TAS) diagrams. *Aust. J. Earth Sci.*, 31: 243- 255.
- LE MAITRE R. W., BATEMAN P., DUDEK A., KELLER J., LAMEYRE LE BAS, SABINE P., SCHMIDT R., SORENSEN H., STRECKEISEN, WOOLLEY A. R. & ZANETTIN B. (1989): A classification of igneous rocks and glossary of terms. 193 p., (Blackwell) Oxford.
- LETERRIER J. & BERTRAND J. (1986): Pre-tectonic tholeiitic volcanism and related transitional plutonism in the Kidal assemblage (Iforas Pan-African Belt, Mali): *J. Afric. Earth Sci.*, 5: 607-615.
- MAJUMDER T., CHAKRABORTY K. L. & BHATTACHARYYA A. (1982): Geochemistry of banded iron formation of Orissa. India. *Min. Deposita*, 17: 107-118.
- MESCHEDE M. (1986): A method of discriminating between different types of mid-ocean ridge basalts and continental tholeiites with the Nb- Zr-Y diagramm. *Chem. Geol.*, 56: 207- 218.
- MICHARD A., ALBAREDE F., MINSTER G. & CHARLOU J. L. (1983): Rare earth elements and uranium high temperature solutions from the East Pacific Rise hydrothermal vents fields (13°). *Nature*, 303: 795-797.
- MIYASHIRO A. (1974): Volcanic rock series in island arcs and active continental margins. *Am. J. Sci.*, 274: 321-355.
- MÖLLER P. & MUECKE G. K. (1984): Significance of europium anomalies in silicate melts and crystal-melt equilibria: A re-evaluation. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 87: 242-250.
- MORDBERG L. E., STANLEY C. J. & GERMANN K. (2000): Rare earth anomalies in crandallite group minerals from the Schugorsk bauxite deposit, Timan, Russia. *Eur. J. Mineral.*, 12: 1229-1243.
- MÜCKE A. (1989): Anleitung zur Erzmikroskopie mit einer Einführung in die Erzpetrographie. 187 p., (Enke) Stuttgart.

- MÜCKE A. & ANNOR A. (1993): Examples and genetic significance of the formation of iron oxides in the Nigerian banded iron formations. *Min. Deposita*, 28: 136-145.
- MÜCKE A., ANNOR A. & NEUMANN U. (1996): The Algoma-type iron formations of the Nigerian metavolcano-sedimentary schist belts. *Min. Deposita*, 31: 113-122.
- MÜLLER L. (1967): Laboratory methods of mineral separation. In: *Physical methods in Determinative Mineralogy*: 18-21. Academic Press, London - New York.
- OBERTHÜR T., SAAGER R. & TOMSCHI (1990): Geological, mineralogical and geochemical aspects of Archean banded iron formations hosted gold deposits: some examples from Southern Africa. *Min. Deposita*, 25:125-135.
- POWELL C. Mc. A., OLIVER N. H. S., LI Z. X., MARTIN D. Mc. B. & RONASZEKI J. (1999): Synorogenic hydrothermal origin for giant Hamersley iron oxide ore bodies. *Geology*, 27: 175-178.
- PARKS J. M. (1966): Cluster analysis applied to multivariate geological problems. *Geol. J.*, 74: 703-715.
- PEARCE J. A. (1975): Basalt geochemistry used to investigate past tectonic environments on Cyprus. *Tectonophysics*, 25: 41-67.
- PEARCE J. A. & CANN J. R. (1973): Tectonic setting of basic volcanic rocks using trace element analyses. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 19: 290-300.
- POUIT G. (1995): L'or dans les formations ferrifères: syngénèse ou remplacement. *Chronique rech. minière*, 518: 61-62, Orleans.
- B.R.G.M. (1981): Etude de l'indice du minerai de fer des mamelles de fer de Kribi. Rapport non publié de Campagne 1980-1981, (MME) Yaounde.
- ROY S. (2000): Late Archean initiation of manganese metallogenesis: its significance and environmental controls. *Ore Geol. Rev.*, 17: 179-198.
- RUNDQVIST D. V & RUNDQVIST I. K. Epicratonic Precambrian structures and the role of mantle processes in their metallogeny. *Global Tect. Metallogeny*, 4: 1-13.
- SADOWSKI G. R. (1987): A possible relation between pulses of platform activation and plate kinematics, 143: 43-57.
- SCHROLL E. (1976): *Analytische Geochemie. Band II: Grundlagen und Anwendungen*. 374 S. (Enke) Stuttgart.
- SHERVAIS J. W. (1982): Ti-V plots and the petrogenesis of modern ophiolitic lavas. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 59: 101-118.

- SIAD A. M. (1994): Geomathematical evaluation of trace element patterns in lateritic soils above Late Proterozoic basement units of Nigeria, West Africa. P.h.D-Thesis, 103 p., Techn. Univ. Berlin.
- SIBSON R. H. (1977): Fault rocks and fault mechanisms. *Jl geol. Soc. Lond.*, 133: 191-213.
- STANTON R. (1972): Iron concentrations of sedimentary affiliation. *Ore Petrology*, 9: 399-453.
- STULCHIKOV V. A. (1990): Geochemistry of banded iron formations of the Verkhovtsevosky syncline (central part of the Ukrainian Shield). In: *Ancient Banded Iron Formations. Regional presentations*, 295-309, (Theophrastus Publications, S.A. Zographou) Athens.
- SVERJENSKY D. A. (1984): Europium-redox equilibria in aqueous solutions. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 67: 70-78.
- TAYLOR S. R. & McLENNAN (1985): *The continental crust: its composition and evolution*. 312 p., (Blackwell Scientific Publications) Oxford.
- UITTERDIJK & APPEL P. W. (1988): On a Sn-W-bearing iron formation in the Archean Malene Supracrustals in West Greenland. *Prec. Res.*, 39: 131-137.
- VARGAS M, KASHEFI K, BLUNT-HARRIS E. L. & LOVLEY D. R. (1998): Microbiological evidence for Fe (III) reduction on early Earth. *Nature*, 395: 65-67.
- VILLENEUVE M., LESQUER A., PONSAR J. & ROUSSEL J. (1984): Géologie et géophysique du sud des Mauritanides et du Nord des Rokelides: Les témoins d'une suture panafricaine en bordure occidentale du craton Ouest-Africain. *Afric. Geol.*, 6: 57-67.
- WARD J. N. (1963): Hierarchical grouping to optimise an objective function. *Amer. Stat. Assoc. J.*, 58: 236-244.
- WALKER J. G. (1985): Iron and sulfur in the prebiologic ocean. *Prec. Res.*, 28: 205- 232.
- WINCHESTER J. A. & FLOYD P. A. (1977): Chemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements. *Chem. Geol.*, 20: 325-343.
- WINKLER H. G. F. (1979): *Petrogenesis of metamorphic rocks*. 5<sup>th</sup> Ed., 348 p., (Springer) New York.
- WIPFLER E. (1994): *Geochemische, strukturelle und erzmikroskopische Untersuchungen zur Lagerstättenentwicklung des westlichen Ariab Nakasib Belt, Red Sea Provinz, NE-Sudan*. P.h.D-Thesis, 206 p., Techn. Univ. Berlin.

ZHANG JING & YOSHIYUKI NOKAZI  
(1997): Behavior of rare earth elements  
in seawater at the ocean margin: A study  
along the slopes of the Sagami and  
Nankai troughs near Japan. *Geochim.  
Cosmochim. Acta*, 62: 1307-1317.

Russisch-sprachige Literatur (Originaltitel  
übersetzt).

BASAROVICH M. N., GALETSKY L. S.,  
KURLOV N. S. & RECHETNIAK  
V. V. (1991): New geological-geophy-  
sical model of the Krivoy Rog basin.  
*Proceedings 36<sup>th</sup> Ukrainian Inter. Geol.  
Symp.*, 1: 31- 43, Kiev.

BELEVTSEV R.Y. (1992): The metamor-  
phism of iron-silica formations of Pre-  
cambrium. In: *Precambrian banded iron  
formations of the European part of the  
USSR. Genesis of iron ores. IGCP,  
Unesco Project, N°247: 104-118, (Nau-  
kova Dumka) Kiev.*

BELEVTSEV Y. N. (1957): *Geology and  
iron ores of the Krivoy Rog basin:  
Structure of the Krivoyrojia within the  
Ukranian Shield. 280 p., (Gosgeoizda-  
telsvo) Moscow.*

BELEVTSEV Y. N. (1962): *Geology of  
the iron deposits of the Krivoyrojia.  
Academy of Sciences USSR. 213 p.*

BELEVTSEV Y. N. & KOPTIUKX M.  
(1974): Genetic features of iron silica  
rocks in the Precambrian, based on sul-  
phur isotopic study of sulphides. *Geol.  
J.*, 34, III: 41- 48, Kiev.

BELEVTSEV Y. N., ZHUKOV F. I. &  
SKOBELEV W. M. (1978): Genetic  
features of Precambrian rocks of the  
Krivoy Rog iron-basin, based on data  
of sulphur isotopic composition in sul-

- phides. Geol. J., 38, I: 1-19, Kiev.
- BELEVTSSEV Y. N. & BELEVTSSEV R. Y. (1981): Geological structures and iron ores of the Krivoyrozhsky basin. 48 p., (Naukova Dumka) Kiev.
- BELEVTSSEV Y. N., ZHUKOV F. L., & SAVCHENKO L. T. (1984): Accumulation processes of sediments in Krivoy Rog's iron-silica formations, based on data of carbon and sulphur isotopical investigations. Geol. J., 44: 94-102, Kiev.
- BELEVTSSEV Y. N., TOKTUEV G. V. & STRYGIN A. I. (1984): The Geology of Krivoy Rog iron ore deposits. Academy of Sciences USSR. 331 p., (Naukova Dumka) Kiev.
- BELEVTSSEV Y. N., EPATKO Y. M. & LEBEDEV Y. S. (1986): Formation of iron deposits. Precambrian metamorphogenic ores formations. Academy of Sciences USSR. Revue, 2: 60-74, Kiev.
- BELEVTSSEV Y. N., RECHETNIAK V. V. & CHERNOVSKY M. I. (1989): The Krivoy Rog-Kremenchug Ores Province. In: Precambrian banded iron formations of the European part of the USSR. Structure of deposits and ore-Provinces. IGCP, Unesco Project N° 247: 7-18, (Naukova Dumka) Kiev.
- BELEVTSSEV Y. N. & KRAVCHENKO V. M. (1991): Classification and Relationships between iron ores formations. In: Precambrian banded iron formations of the European part of the USSR. Genesis of iron-ores. IGCP, Unesco Project, N° 247: 6-9, (Naukova Dumka) Kiev.
- BELEVTSSEV Y. N. & KRAVCHENKO V. M. (1991): About the genesis of rich iron ores. In: Precambrian banded iron formations of the European part of the USSR. Genesis of iron-ores. IGCP, Unesco Project, N° 247: 13-14, (Naukova Dumka) Kiev.
- BELEVTSSEV Y. N., KRAVCHENKO W. M., KULIK D. A., LAZURENKO W. I., SKORTSOV W. W., SAVCHENKO L. T. & DROZDOVSKAYA A. A. (1991): The Reconstruction of the sedimentary and diagenetical conditions of iron and silica contained rock-types. In: Precambrian banded iron formations of the European part of the USSR. Genesis of iron-ores. IGCP, Unesco Project, N° 247: 15 - 69, (Naukov Dumka) Kiev.
- BELEVTSSEV Y. N., KRAVCHENKO W. M. & ZANKEVITCH B. A. (1991): Metamorphical ore formations and Genesis of magnetite rich ores. In: Precambrian banded iron formations of the European part of the USSR. Genesis of iron-ores. IGCP, Unesco Project, N° 247: 125-157, (Naukova Dumka) Kiev.
- BELEVTSSEV Y. N. & KULIK D. A. (1991): Evolution and Impression about the Genesis of Iron Quarzites. In: Pre-

- cambrian banded iron formations of the European part of the USSR. Genesis of iron-ores. IGCP, Unesco Project, N° 247: 10 - 12, (Naukova Dumka) Kiev.
- BELEVTSSEV Y. N., KULIK D. A., KORZEEV M. N., PIKOVSKY E. CH. & YAROCHUK M. A. (1991): Formation of the iron quartzites. In: Precambrian banded iron formations of the European part of the USSR. Genesis of iron-ores. IGCP, Unesco Project, N° 247: 104-119, (Naukova Dumka) Kiev.
- BELEVTSSEV Y. N., PIROGOV B.I., KUCHEEV V. V., STEBNOVSKAYA Y. M., TERECHENKO S. I. & YAROCHUK M. A. (1991): The Reconstruction of metamorphic processes of iron-silica rocks. In: Precambrian banded iron formations of the European part of the USSR. Genesis of iron-ores. IGCP, Unesco Project, N°247: 70-103, (Naukova Dumka) Kiev.
- BELEVTSSEV Y. N.(1992): The genesis of epigenetic iron ores in Precambrian iron silica rocks. In: Precambrian banded iron formations of the European part of the USSR. Precambrian iron accumulation. IGCP, Unesco Project, N° 247: 135-151, (Naukova Dumka). Kiev
- BELEVTSSEV Y. N., KULIK D. A. & KORGEEV M. H. (1992): General aspects and global evolution of Iron Deposition in the Early Precambrian. In: Precambrian banded iron formations of the European part of the USSR. Precambrian iron accumulation. IGCP, Unesco Project, N° 247: 199 - 217, (Naukova Dumka) Kiev.
- BERNADSKAYA L. G. (1961): Volcanic rocks of the Dnjepr-Donetz Basin. Academy of Sciences USSR. 190 p., (Geoisdatelstvo) Kiev.
- BILOUS A. I., GALETSKY L.S. & DOLGIHNOV E. A. (1996): Geochemistry and petrogenesis of Archean metavolcanic amphibolites and Early Proterozoic metasediments: Implications for Krivoy Rog. Proceedings Intern. Conf. " Deep Lithosphere and Utilisation of the Earth's Interior ". 125-126, (Naukova Dumka) Kiev.
- BUTHIRYAN W. K., ZHUK B. P., PARAHNKO I. S. & TROCHENKO W. (1992): Stratigraphic and paleontologic questions of the Krivoy Rog-Serie. Geol. J., 3: 50-56, Kiev.
- CHEGOLEV I. N., SAVCHENKO L. T. & KOROSTICHEVSKY Z. (1988): Investigation of sulphur, carbon and oxygen isotopic variations, in iron-silica rich Precambrian formations of the KMA Geol. J., 3: 90-97, Kiev.
- CHEKUNOV A. V., MITROFANNOV F. P., TRIPOLSKY A. A., CHAROV N. W., HARITONOV O. M. & ZAGORODNY W. G. (1992): Deep lithosphere structures and dynamics of suture zones in the Ukrainian and the Baltic

- Shields. Academy Sciences UdSSR. Geological Series, 6: 78-87, Kiev.
- CHEKUNOV A. V., SOLLOGUB V. V., GALETSKY L. S. & KURLOV N. S. (1989): Geodynamic model of the central part of the Ukrainian Shield and the Krivoy Rog deep drilling hole. *Geophysic. J.*, 11: 3-13, Kiev.
- CHERNOVSKY M. I. (1989): Comparison of Krivoy Rog and Kremenchug structures. Structures of Deposits and Ores-Provinces. In: Precambrian banded iron formations of the European part of the USSR. Precambrian iron accumulation. IGCP, Unesco Project, N° 247: 19-23, (Naukova Dumka) Kiev.
- CHERNOVSKY M.I., KORZNEEV M.N., GRECHICHNIKOV & ZANKEVICH (1992): Structures of deposits and iron ores Fields. In: Precambrian banded iron formations of the European part of the USSR. Precambrian iron accumulation. IGCP, Unesco Project, N° 247: 119-125, (Naukova Dumka) Kiev.
- DOBROKHOTOV M. N., BERZENIN B. Z., BOYKO V. L. (1981): Stratigraphic correlation of Precambrian formations of the Ukrainian Shield. *Geol. J.*, 41: 6-13, Kiev.
- EVTEHOV V. D. & ZANKEVICH B. A. (1989): The type of Pervomai-iron ores. In: Precambrian banded iron formations of the European part of the USSR. Genesis of iron-ores. IGCP, Unesco Project, N°247: 102-112, (Naukova Dumka) Kiev.
- EVTHEHOV V. D. (1992): Genetic aspects and applied mineralogy of alkaline metasomatic processes in iron formations of the Ukrainian Shield. Report Habilitation-Thesis, 39 p., Mining Inst., Lviv.
- GALETSKY L. S. (1975): Criteria of prognosis on the deposits in the Ukrainian Shield and its tectonic frame. 420 p., (Naukova Dumka) Kiev.
- GALETSKY L. S., SHMIDT A. O., TITOV V. K., & KOLOSOVSKAYA V. A. (1990): Tectonics and metallogenesis of the East-European Platform based on of geoblocks development and reactivation of the earth crust. *Geol. J.*, 2: 49-56, Kiev.
- GALETSKY L. S. (1994): Formation, evolution of geoblocks and ore mineralogenesis of the East-European Platform. *Geol. J.*, 4: 3-10, Kiev.
- GALETSKY L. S., BOSCHAI L. V., & LEBED L. I. (1994): Map of gold-bearing ore mineralizations of the Ukraine. *Geol. J.*, 3: 14-29, Kiev.
- GORILSKY B. A. (1970): Trace elements in stream sediments and metallogenic problem of Precambrian volcano sedimentary formations in the Ukrainian Shield. 51 p., (Naukova Dumka) Kiev.



- GRECHECHNIKOV N. P. (1989): Main types of ores controlling structures of the iron rich deposits. In: Precambrian banded iron formations of the European part of the USSR. Structures of deposits and ore-Provinces. IGCP, Unesco Project, N° 247: 145- 147, (Naukova Dumka) Kiev.
- GRIGORIEV V. M. (1971): Distribution patterns and conditions of accumulation of Ge in iron deposits. 153 p., (Nauka) Moscow.
- KALYAEV G.I.(1960): Early Precambrian and plate tectonics: Problems of tectonics in the Early Precambrian. 158 p., (Nauka) Leningrad.
- KALYAEV G. I.(1964): Precambrian Tectonics of the Ukrainian iron ore Province. In: Precambrian banded iron formations of the European part of the USSR. Structure of deposits and ore-Provinces. IGCP, Unesco Project, N° 247: 75-99, (Naukova Dumka) Kiev.
- KALYAEV G. I. (1981): Structural evolution of Precambrian iron ore provinces of the Ukraine. 152 p., (Naukova Dumka) Kiev.
- KALYAEV G. I., GLVATSKY E. B., & DIMITROV G. K. (1984): Paleotectonics and structure of the earth crust of the Precambrian iron ore province of the Ukraine. 271 p., (Naukova Dumka) Kiev.
- KALYAEV G. I. & KUCHEEV W. W. (1992): Tectonical position of iron-silica formations. In: Precambrian banded iron formations of the European part of the USSR. Precambrian iron accumulation. IGCP, Unesco Project, N°247: 30-49, (Naukova Dumka). Kiev
- KANIBOLOVSKY C. M. (1946): Petrogenesis of rocks and ores of the Krivoy Rog iron basin. Acad. of Sci. Int. Geology. 312 p., Kiev.
- KRUTIKOVSKAYA Z. A., SILINA I. M & PASKEVICH I. K. (1982): Magnetic model and related structure of the earth crust within the Ukrainian Shield. 215 p., (Naukova Dumka) Kiev.
- KULIK D. A & POKALYUK V. V. (1990): The balance of solid matter in sedimentary cycles of iron accumulation in the Krivorozhsky Basin: Lithology and ore deposits. Geol. J., 2: 36 - 49, Kiev.
- KULIK D. A. (1992): Ore bearing lithogenetic factors of iron-silica Formations. In: Precambrian banded iron formations of the European part of the USSR. Precambrian iron accumulation. IGCP, Unesco Project, N° 247: 75-99, (Naukova Dumka) Kiev.
- LAZURENKO W. I. (1989): The geological activity of iron bacteria. 92 p., (Naukova Dumka) Kiev.

- LAZURENKO V. I. (1991): The importance of microorganisms in the lithogenesis of iron-silica rocks. In: Precambrian banded iron formations of the European part of the USSR. Genesis of iron ores. IGCP, Unesco Project, N° 247: 42-46 (Naukova Dumka) Kiev.
- MELHNIK Y. P. (1973): Physico-chemical conditions during the formation of the Precambrian iron-silica quartzites. 287 p., (Naukova Dumka) Kiev.
- MICHALSKYI A. S. (1908): Certain basic questions on the geology of Krivoy Rog. Compilation of unpublished papers by the Geological Committee. New Serie, 32: 3-60, Kiev.
- PARAHNKO I. S. (1988): Geological formation and stratigraphic division of metamorphic and volcano-sedimentary suites in the North-West part of the Ukrainian Shield. Geol. J., 1: 57 - 68, Kiev.
- PARAHNKO I. S. (1992): Gold prospects in precambrian conglomerates of the Ukrainian Shield. Geol. J. 4: 48-54, Kiev.
- PARAHNKO I. S. (1995 a): Geological formation and stratigraphic correlation of the Early Proterozoic of the Krivoy-rojia. Report D. Sc-Thesis, Mining Inst., Lviv.
- PARAHNKO I. S. (1995 b): Stratigraphic features of metavolcanics in the Pridnjieprovjia, based on geochronologic and isotopic investigations. 88 p., (Geoisdatelstvo), Krivoy Rog.
- PARAHNKO I. S. & MIKHNISKAYA T. P. (1991): Stages of the Krivoy Rog structural development. 46 p., (Geoisdatelstvo) Kiev.
- PASTUKHOV V. G. (1983): Corellation between deep and shallow structures of the Ukrainian shield's crust. Geol. J., 4, Kiev.
- PASTUKHOV V. G. (1993): Geological report of the Ukraine 54 p., (Geoprog-nos) Kiev.
- PIROGOV B. I., KRESTNIKOV Y. M. & HAKOSOV Y. L. (1986): Mineralogic aspects and the formation of rich iron ores in Krivoy Rog basin. Geology and Exploration, 2: 67-72, Krivoy Rog.
- PIROGOV B. I. & STEBNOVSKAYA Y. M. (1992): Mineralogic criteria of the genesis of iron-rich rocks and ores. In: Precambrian banded iron formations of the European part of the USSR. Precambrian iron accumulation. IGCP, Unesco Project, N° 247: 42-46, (Naukova Dumka) Kiev.
- PEYVE A. V., YANSIN A. L. & ZONENSHAYN L. P. (1976): Origin of continental crust in Northern Eurasia. Geotectonics, 5: 6-24, Alma Ata.
- PLAKSENHKO N. A., CHEGOLEV I. N. & YAROCHUK M. A. (1992): Types

- of iron-silica formations: a regional comparison. In: Precambrian banded iron formations of the European part of the USSR. Precambrian iron accumulation. IGCP, Unesco Project, N° 247: 176-182, (Naukova Dumka) Kiev.
- PLOTNIKOV A. V. (1994): Internal structure and development of the Krivoy Rog-Kremenchug deep fault system in the Krivoy Rog Area. Unpubl. Ph.D.-Thesis, 201 p., Mining Inst., Krivoy Rog.
- RECHETNIAK V. V. & CHERNOVSKY M. I. (1989): The Krivoy Rog iron ore province. General structure and ore-fields. Structure of deposits and ore-fields. In: Precambrian banded iron formations of the European part of the USSR. Precambrian iron accumulation. IGCP, Unesco Project, N° 247: 75-99, (Naukova Dumka) Kiev.
- RHYABENKO V. A. (1970): Main features of the tectonic structure of the Ukrainian Shield. 124 p., (Naukova Dumka) Kiev.
- SAVCHENKO L. T. & KALINICHENKO O. A. (1991): Variation of sulphur, carbon, oxygen and hydrogen isotopes in iron quartzites and in rich iron ores. In: Precambrian banded iron formations of the European part of the USSR. Genesis of iron ores. IGCP., Unesco Project, N° 247: 166-170 (Naukova Dumka) Kiev.
- SEMENENKO N. P., BOYKO V. L. & BORGUNOV I. N. (1967): Geology of volcano-sedimentary formations of the Ukrainian Shield. 378 p., (Naukova Dumka) Kiev.
- SEMENENKO N. P. (1981): Structure of the Krivoy Rog iron ore province, mode of occurrence into the depth. 188 p., (Naukova Dumka) Kiev.
- SEMENENKO N. P., POLOVKO N. I. & ZUKOV G.V. (1956): The stratigraphy of the banded iron formations of the Ukrainian Shield. Acad. Sci. USSR. 533 p., (Naukova Dumka) Kiev.
- SHATSKI N. S. (1954): Ore formations and metallogeny of maganesia. Acad. Sci. USSR. Geol. Series, 4: 3-37, Kiev.
- SHERBAK N. P., ESIPCHUK K. & BERZENIN B. (1985): Stratigraphic columns of the Precambrian within the Ukrainian Shield. 168 p., (Naukova Dumka) Kiev.
- SHERBAK N. P., BELVTSEV Y. N., & KORZNEV M. N.(1992): The statigraphy of iron formations. In: Precambrian banded iron formations of the European part of the USSR. Precambrian iron accumulation. IGCP, Unesco Project, N° 247: 16-29, (Naukova Dumka) Kiev.
- SKORSSOV W. V. (1991): Trace elements as indicators of sedimentary conditions of iron-silica rocks. In: Precambrian ban-

- ded iron formations of the European part of the USSR. Genesis of iron ores. IGCP, Unesco Project, N° 247: 42-46, (Naukova Dumka) Kiev.
- SKORSSOV W. V. (1991): Significance of trace element in the formation of iron-ores of Sakssagan-type. In: Precambrian banded iron formations of the European part of the USSR. Genesis of iron ores. IGCP, Unesco Project, N° 247: 160-166, (Naukova Dumka) Kiev.
- SOKOLOV N. A. (1989): The Kursk metallogenetical province (KMA). Structure of deposits and ores-provinces. In: Precambrian banded iron formations of the European part of the USSR. Genesis of iron-ores. IGCP, Unesco Project, N°247: 45-68, (Naukova Dumka) Kiev.
- STUPKA O. S. (1980): Main stages in the formation of the earth crust and structures on the southern margin of the East European platform during Pre-Riphean times. *Geotectonics*, 4: 3-17, Kiev.
- SVITALSKY N. I., POLOVINKINA J. I. & DOUBIAGA J. G. (1932): The iron deposit of Krivoy Rog. *Geology and Exploration*. 153p., Kiev.
- TANATAR I. I. (1916): Certain ideas on the genesis of Krivoy Rog ore bearing quartzites. *South Ingeneer*, 7: 8-19, Kiev.
- TANATAR I. I. (1923): Genesis of Krivoy Rog Iron ore bearing quartzites. *Mining J.*, 7: Kiev.
- YAROSCHUK M. A. & ONOPRIENKO V. L. (1973): New data on the mineralogy and related conditions of the deposition of the 6th and 7th horizon of the central part of Krivoy Rog. *Geochemistry and ore genesis*, 2: 31-38, Kiev.
- YAROSCHUK M. A., GORIILSKY B. A., ONOPRIENKO V. & YAROSCHUK E. A. (1975): Geochemical features of iron-silica rocks in the Krivoyroja as a reflection of physical and chemical conditions during their sedimentation and metamorphism. 52 p., (Geoisdatelstvo), Kiev.
- ZELENOV K. K. (1972): Vulcanoes as source of ore forming components in sedimentary suites. 214 p., (Nauka) Moscow.

## ANHANG

Seite

<b>Anhang I</b>	Bestimmungs- und Fehlergrenzen zur RFA.....	102
A-	Kalibrationsbereich für Schmelztabletten Messprogramm " OXIQUNT "...	102
B-	Kalibrationsbereich für Pulvertabletten Messprogramm " POWDER ".....	103
<b>Anhang II</b>	Geochemische Zusammensetzung der Krivoy Rog-BIF.....	104
	Proben sind aus Tagebau, Untertagebau und Bohrkernen entnommen. Untersuchungsmethoden: RFA ; AAS ; ICP-OES. LOI = Glühverlust bei 1000° C.	
<b>Anhang III</b>	Geochemische Zusammensetzung der NVA-Metavulkanite.....	110
<b>Anhang IV</b>	Geochemische Zusammensetzung der Plagiogranite und Migmatite der.....	113
	Dnjeppetrovsk- und Ingul-Inguletsk-Blöcke.	
<b>Anhang V</b>	Qualitätskontrolle der SEE-Konzentration über:.....	115
A-	BIF-Standards.....	115
B-	Basalt-Standards.....	115
C-	Andesit-Standards.....	116

### Abkürzungen:

BIF	= banded iron formation
IF	= iron formation
KRK	= Krivoy Rog Kremenchug
NVA	= Novokrivoyrog Abfolge
NVAM	= Metavulkanite der Novokrivoyrog Abfolge
SA	= Sagssagan Abfolge

### SEE-Normierungsfaktoren (Chondrit) nach TAYLOR und McLENNAN (1985).

La	0,367	Tb	0,058
Ce	0,957	Dy	0,381
Pr	0,137	Ho	0,0851
Nd	0,711	Er	0,249
Sm	0,231	Tm	0,0356
Eu	0,087	Yb	0,248
Gd	0,306	Lu	0,0381

### SEE-Normierungsfaktoren (PAAS) nach TAYLOR und McLENNAN (1985).

La	38,2	Tb	0,774
Ce	79,6	Dy	4,68
Pr	8,83	Ho	0,991
Nd	33,9	Er	2,85
Sm	5,55	Tm	0,405
Eu	1,08	Yb	2,82
Gd	4,66	Lu	0,433

## ANHANG I: BESTIMMUNGS- UND FEHLERGRENZEN ZUR RFA.

A- Kalibrationsbereich für Schmelztabletten, Messprogramm " OXIQUANT ".  
(Minimum = Bestimmungsgrenze)

Element	Minimum	Maximum	Absolute Standardabweichung	Anzahl der Standards
	Masse %	Masse %	Masse %	
SiO <sub>2</sub>	0,2	90	0,6	87
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1	59	0,2	85
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,06	75	0,1	92
MnO	0,02	1,25	0,005	82
MgO	0,1	45	0,1	81
CaO	0,1	66	0,1	88
Na <sub>2</sub> O	0,2	11	0,1	68
K <sub>2</sub> O	0,05	13	0,05	80
TiO <sub>2</sub>	0,03	3,8	0,02	78
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,05	34	0,07	68
	ppm	ppm	ppm	
Ba	50	5000	27	68
Ce	40	2200	14	51
Co	20	700	5,2	34
Cr	20	24000	29	62
Cu	20	1300	16	46
Ga	8	400	3,2	68
Hf	6	190	1,4	26
La	40	1300	13	28
Nb	6	960	3,7	57
Nd	15	670	6,5	54
Ni	20	2500	13	46
Pb	20	5200	6	44
Rb	30	3600	11	64
Sc	15	300	3,8	30
Sm	6	110	1,3	28
Sr	10	4600	9,4	80
V	10	950	11	69
Y	10	720	3,6	60
Zn	20	3600	8,8	80
Zr	50	11000	13	62
As	10	410	3	21
Bi	10	1000	3,5	8
Mo	7	700	6,6	10
Pr	15	220	2,6	11
Th	20	1000	6,2	19
U	9	650	2,9	15

Fortsetzung des Anhangs I

B- Kalibrationsbereich für Pulvertabletten, Messprogramm " POWDER ".  
(Minimum = Bestimmungsgrenze)

Element	Minimum	Maximum	Absolute Standardabweichung	Anzahl der Standards
	Masse %	Masse %	Masse %	
SiO <sub>2</sub>	0,2	90	2,4	77
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2	60	1,1	88
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02	34	0,35	97
MgO	0,3	25	0,52	70
CaO	0,1	55	0,41	97
Na <sub>2</sub> O	0,1	9	0,23	80
K <sub>2</sub> O	0,05	13	0,10	90
TiO <sub>2</sub>	0,03	3,8	0,03	79
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,01	7,5	0,05	90
SO <sub>3</sub>	0,05	6,2	0,08	42
	ppm	ppm	ppm	
Ba	30	4000	22	80
Co	10	210	3,7	52
Cr	30	17500	26	57
Cu	10	1300	16	73
Ga	3	100	2,6	71
Mn	150	22300	88	85
Ni	12	3000	9,5	72
Pb	15	11000	22	63
Rb	10	8500	5,5	75
Sr	10	4600	9,7	88
V	10	950	9,2	74
Zn	40	24100	29	76
Zr	40	11000	13	68
Ag	2,5	195	1,2	9
As	10	4000	5,5	37
Bi	7	70	3,3	11
Br	4	300	2,4	19
Cd	5	470	2,7	7
Cl	300	40000	78	15
Cs	8	640	4,2	20
F	800	85000	1000	26
Mo	5	310	2,5	16
Sb	7	410	3	16
Se	3	40	0,75	7
Sn	10	6800	15	17
Th	10	380	2,4	32
Tl	3	35	1,5	8
U	5	650	3,2	27
W	15	450	6	19

## ANHANG II:- GEOCHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG DER KRIVOY ROG-BIF: SHALES UND SHALY BIF.

A)- Shales: kr 2/ 58; kr 2/ 59; kr 2/ 88; kr 32; kr 33a; kr 117 und kr 118.  
Shaly BIF: kr 4; kr 7; kr 71 und kr 120.

Probe-Nr.	kr 2/ 58	kr 2/ 59	kr 2/ 88	kr 32	kr 33a	kr 117	kr 118	kr 4	kr 7	kr 71	kr 120
Masse- %											
SiO <sub>2</sub>	61,82	75,25	63,51	45,76	42,25	59,51	67,45	39,28	46,19	40,87	73,31
TiO <sub>2</sub>	0,93	0,98	0,73	2,47	0,37	2,73	0,79	0,28	0,29	0,20	0,15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,14	11,18	16,95	16,53	10,62	14,95	13,95	5,79	10,13	5,67	5,47
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,44	10,93	10,67	27,67	29,02	12,67	11,67	49,61	29,27	39,96	16,03
MgO	2,67	0,31	2,89	1,06	5,32	2,09	1,89	6,04	6,11	6,12	2,19
CaO	0,06	0,58	0,15	0,16	0,15	1,15	0,15	0,17	0,17	0,13	0,09
Na <sub>2</sub> O	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
K <sub>2</sub> O	1,40	0,76	3,29	3,79	0,21	3,29	2,29	0,09	<0,05	0,14	0,24
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,09	0,11	0,12	0,10	0,08	0,92	0,12	0,01	0,02	0,03	0,01
LOI %	1,50	1,01	1,67	2,43	11,40	3,67	1,67	8,62	7,50	6,85	0,92
Summe	99,97	101,1	99,98	99,99	101,10	99,98	99,98	99,98	99,81	99,97	99,48
ppm											
Cr	<30	8	<30	<30	175	<30	<30	<30	<30	<30	<30
Ni	<12	9	717	<12	637	19	18	<12	<12	4	538
Co	<10	11	<10	18	<10	48	11	<10	10	<10	7
Zn	176	23	16	36	1	11	18	40	23	20	8
W	88	29	21	31	29	17	29	71	72	101	27
Rb	48	98	86	185	18	56	75	17	5	412	21
Ba	45	258	101	341	29	221	148	17	11	199	17
Ga	21	<3	16	14	19	4	5	7	9	7	4
Cu	<10	18	33	7	8	16	21	<10	<10	<10	23
Rb	48	98	86	185	18	56	75	17	5	412	21
Sr	81	9	2	6	11	3	18	10	2	10	51
V	38	48	71	69	135	51	66	69	50	30	26
Y	22	25	27	26	40	6	11	16	11	4	9
Zr	7	16	13	12	4	9	59	55	43	38	31
U	<5	5	<5	6	<5	5	<5	5	<5	<5	27
Hf				2,5	0,3				1,4		
La				34,0	6,5				10,0		
Ce				63,0	14,0				26,0		
Pr				6,4	1,1				2,4		
Nd				24,0	6,0				11,0		
Sm				3,7	1,2				1,3		
Eu				1,3	0,4				0,5		
Gd				3,2	1,1				1,2		
Dy				2,7	1,1				0,7		
Ho				0,5	0,2				0,1		
Er				1,3	0,5				0,4		
Yb				1,3	0,5				0,5		
Lu				0,2	0,1				0,1		

Die Proben wurden aus Tagebau, Untertagebau und Kernmaterial entnommen.



## ANHANG II: GEOCHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG DER KRIVROY ROG-BIF: SHALES UND SHALY BIF.

B)- Shaly BIF.

Probe-Nr.	kr 21b	kr 45a	kr 68a	kr 73a	kr 78	kr 79	kr 85	kr 105	kr 108	kr 112a	kr 129
Masse- %											
SiO <sub>2</sub>	48,98	43,87	40,87	42,37	49,18	50,01	51,85	50,90	46,79	39,35	41,01
TiO <sub>2</sub>	0,15	0,15	0,20	0,21	<0,03	0,31	0,03	0,03	0,23	0,26	0,20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,95	6,17	5,61	9,77	6,20	5,30	2,66	5,92	8,02	5,66	7,33
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41,00	42,90	39,96	37,96	31,30	35,10	30,96	35,05	34,71	41,96	39,96
MgO	2,88	2,62	6,12	4,62	2,80	3,59	5,12	1,87	3,88	6,13	4,12
CaO	0,23	0,06	1,01	0,03	0,14	0,09	1,29	0,18	0,64	0,13	1,24
Na <sub>2</sub> O	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
K <sub>2</sub> O	0,44	0,14	0,14	0,62	0,41	0,17	0,16	0,26	0,62	0,15	0,28
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,01	0,03	0,03	0,03	0,01	0,01	0,23	0,02	0,03	0,03	0,03
LOI %	3,34	4,91	6,85	3,35	9,80	6,43	7,60	5,88	5,17	8,34	6,85
Summe	99,64	99,97	99,97	99,97	99,87	101,01	100,05	100,11	100,02	99,97	99,97
ppm											
Cr	11	<30	588	<30	23	<30	3	<30	<30	4	21
Ni	<12	834	<12	<12	<12	4	<12	3	<12	<12	2
Co	<10	<10	13	<10	24	11	12	<10	18	<10	12
Zn	<1	12	6	14	<1	<1	9	3	<1	22	20
W	51	16	65	36	267	41	22	41	263	66	101
Ba	21	98	102	111	30	16	18	43	23	87	23
Ga	5	6	3	8	<3	2	2	<3	4	<3	<3
Cu	<10	2	6	<10	<10	<10	<10	<10	<10	5	3
Rb	5	86	78	46	54	33	3	21	52	86	412
Sr	10	15	19	20	10	<10	15	13	15	14	10
V	35	38	28	43	4	29	29	28	97	31	30
Y	13	17	13	13	18	17	16	14	11	18	14
Zr	66	39	68	42	65	32	69	38	33	56	35
U	6	5	<5	<5	6	5	<5	<5	6	5	<5
Hf						0,5		0,1			
La						<0,2		<0,2			
Ce						2,6		4,3			
Pr						<0,1		<0,1			
Nd						0,4		1,2			
Sm						0,2		0,4			
Eu						0,1		0,1			
Gd						<0,1		0,2			
Dy						0,1		0,3			
Ho						<0,1		0,1			
Er						0,3		0,1			
Yb						<0,1		<0,1			
Lu						<0,1		<0,1			

Fortsetzung des Anhangs II.

**ANHANG II: GEOCHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG DER KRIVROY ROG-BIF:  
CHERTS UND CHERTY BIF.**

C)- Cherts: kr 1; kr 3; kr 5; kr 6; kr 27; kr 28 und kr 98.  
Cherty BIF: kr 8; kr 17; kr 29.

Probe-Nr.	kr 1	kr 3	kr 5	kr 6	kr 27	kr 28	kr 98	kr 8	kr 17	kr 29
Masse- %										
SiO <sub>2</sub>	73,31	56,43	50,08	57,22	69,21	62,40	74,93	42,26	47,18	49,81
TiO <sub>2</sub>	0,15	<0,03	0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	0,03	<0,03	<0,03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,47	<0,1	0,73	0,31	<0,1	0,48	<0,1	0,98	0,20	0,31
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,03	38,13	42,16	31,14	22,07	31,90	15,34	51,45	48,17	40,89
MgO	2,19	<0,1	<0,1	2,04	1,47	0,76	2,15	2,03	1,63	1,74
CaO	<0,1	0,93	<0,1	0,48	0,51	0,75	1,33	0,50	1,08	1,22
Na <sub>2</sub> O	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	0,33	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
K <sub>2</sub> O	0,74	<0,05	<0,05	0,10	<0,05	0,19	<0,05	0,35	<0,05	0,19
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<0,05	<0,05	0,07	0,12	0,10	0,10	<0,05	0,08	<0,05	0,03
LOI %	4,42	4,66	6,55	8,10	6,10	3,04	6,40	2,45	1,73	5,50
Summe	99,48	100,33	99,62	99,51	99,88	99,58	100,26	100,03	100,05	99,68
ppm										
Cr	90	104	18	26	24	150	163	404	3	204
Ni	115	107	<12	194	152	204	<12	112	<12	<12
Co	5	4	19	12	<10	<10	52	<10	6	19
Zn	8	5	2	3	1	3	2	6	<10	1
W	27	83	370	610	62	43	407	60	353	62
Ba	17	11	11	13	16	55	14	35	25	36
Ga	4	11	<3	3	4	6	1	4	<3	5
Cu	<10	2	<10	2	3	<10	<10	<10	2	<10
Rb	21	2	5	6	12	16	3	37	7	14
Sr	51	<10	2	3	5	6	12	19	21	14
V	26	19	8	15	2	23	5	14	11	19
Y	29	13	36	38	16	27	37	12	17	9
Zr	11	1	1	4	2	3	1	5	3	2
U	17	<5	2	<5	<5	2	2	<5	<5	1
Hf						<0,1				
La						<0,2				
Ce						2,0				
Pr						<0,1				
Nd						<0,5				
Sm						0,2				
Eu						0,1				
Gd						0,6				
Dy						0,6				
Ho						0,2				
Er						0,6				
Yb						0,8				
Lu						0,2				

**Fortsetzung des Anhangs II**

## ANHANG II: GEOCHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG DER KRIVOY ROG-BIF: CHERTS UND CHERTY BIF.

D)- Cherty BIF:

Probe-Nr.	kr 33	kr 69	kr 92	kr 93	kr 95	kr 99	kr 100	kr 101	kr 103	kr 106
Masse- %										
SiO <sub>2</sub>	48,81	38,40	49,22	42,01	48,93	48,83	50,78	49,36	50,78	49,40
TiO <sub>2</sub>	0,05	<0,03	0,04	0,04	0,05	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,87	0,15	0,83	0,81	0,19	0,73	0,44	0,21	0,44	0,48
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34,87	58,09	37,22	41,57	45,31	39,84	37,22	32,35	37,22	39,90
MgO	4,03	1,52	2,66	3,65	1,46	2,05	2,47	4,78	2,47	3,76
CaO	2,68	0,24	0,75	2,38	1,84	1,89	0,56	2,97	0,56	0,75
Na <sub>2</sub> O	<0,2	0,28	<0,2	<0,2	0,20	0,63	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
K <sub>2</sub> O	0,20	0,14	0,87	1,13	0,83	0,42	0,34	0,17	0,34	0,19
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,07	0,10	<0,05	0,08	0,42	0,30	0,04	0,04	0,04	0,10
LOI %	7,15	1,45	8,60	8,42	0,78	5,28	8,01	9,52	8,01	5,04
Summe	99,73	100,37	100,21	100,01	99,96	99,97	99,87	99,40	99,87	99,58
ppm										
Cr	558	77	182	227	135	7	63	298	31	550
Ni	650	318	215	17	<12	<12	<12	<12	<12	404
Co	3	60	17	14	<10	25	5	<10	15	<10
Zn	2	1	1	2	<40	13	2	<40	<40	3
W	37	948	202	162	74	381	219	35	279	43
Ba	70	413	70	87	40	58	8	14	32	55
Ga	2	12	13	3	10	10	<3	4	3	<3
Cu	<10	<10	5	<10	<10	5	4	<10	<10	<10
Rb	15	42	122	189	117	35	36	23	40	16
Sr	10	19	4	10	87	31	6	11	8	6
V	11	7	10	2	3	2	6	2	4	3
Y	38	13	13	3	12	9	11	22	26	27
Zr	5	3	5	3250	4	2	3	4	3	3
U	<5	<5	<5	<5	<5	<5	1	2	<5	<5
Hf			0,2			0,2	0,2	0,1	0,2	<0,1
La			0,2			<0,2	0,2	<0,2	<0,2	0,8
Ce			3,8			3,0	4,1	2,6	4,3	5,0
Pr			0,3			<0,1	0,3	<0,1	0,4	0,1
Nd			0,9			0,8	1,3	0,8	1,2	1,6
Sm			0,2			0,1	0,3	0,2	0,2	0,5
Eu			0,1			0,1	0,2	0,2	0,1	0,3
Gd			0,2			0,1	0,3	<0,1	0,2	<0,1
Dy			0,2			0,1	0,2	0,3	0,2	0,3
Ho			<0,1			0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Er			0,2			0,1	0,2	0,2	0,1	0,2
Yb			0,1			<0,1	0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Lu			<0,1			<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1

Fortsetzung des Anhangs II

**ANHANG II: GEOCHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG DER KRIVOY ROG-BIF:  
ALKALISCHE METASOMATISCHE BIF.**

Probe-Nr.	kr 2	kr 19a	kr 23	kr 24	kr 25	kr 26	kr 34	kr 70	kr 76	kr 130	kr 163
Masse- %											
SiO <sub>2</sub>	40,12	45,80	36,60	29,04	53,71	62,52	39,02	27,27	57,53	49,80	47,79
TiO <sub>2</sub>	0,08	0,04<	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	0,09	0,04	<0,03	0,04	<0,03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,48	0,25	0,10	0,03	0,56	0,02	0,25	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	46,04	42,94	55,97	59,16	37,11	29,89	40,87	64,21	31,45	42,94	46,93
MgO	4,87	2,73	3,51	2,40	1,79	1,71	2,47	2,20	1,12	3,03	0,74
CaO	2,85	0,49	0,94	2,11	1,39	1,26	4,56	0,80	0,37	0,49	0,49
Na <sub>2</sub> O	1,59	7,31	1,82	3,71	4,42	5,01	7,43	5,35	7,89	3,01	3,32
K <sub>2</sub> O	3,36	<0,05	0,07	0,05	<0,05	2,39	<0,05	<0,05	0,34	<0,05	<0,05
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,129	0,07	0,11	0,53	0,38	0,18	0,07	0,06	<0,05	<0,05	0,05
LOI %	1,19	0,98	0,95	3,09	1,55	1,10	4,30	0,30	0,81	0,98	0,80
Summe	100,1	100,08	100,17	100,09	100,45	100,06	99,08	100,17	99,55	100,02	99,88
ppm											
Cr	1	182	6	9	144	404	11	7	115	782	602
Ni	47	320	17	<12	265	403	<12	48	454	580	320
Co	2	<10	<10	18	1	7	<10	6	8	<10	<10
Zn	<40	6	31	25	17	<40	30	72	<40	16	28
W	105	47	193	152	32	24	104	259	39	67	21
Rb	16	5	18	7	6	123	6	11	34	5	8
Ba	82	14	18	19	31	110	27	94	15	24	11
Ga	21	5	19	<3	3	<3	6	15	30	<3	<3
Cu	<10	<10	2	<10	4	<10	<10	<10	62	3	<10
Rb	16	5	18	7	6	123	6	11	34	5	8
Sr	16	3	18	51	14	11	44	19	5	3	1
V	10	8	252	142	18	10	8	211	12	9	21
Y	17	26	24	27	19	13	8	13	1	6	26
Zr	29	9	232	89	6	10	1387	123	76	18	21
U	<5	<5	12	10	3	<5	7	<5	<5	3	6
Hf					0,4	0,5			0,2		
La					<0,2	0,3			0,2		
Ce					4,3	5,2			4,3		
Pr					0,3	0,5			0,4		
Nd					2,1	3,1			1,4		
Sm					0,8	1,0			0,4		
Eu					0,6	0,6			0,2		
Gd					0,1	1,1			0,4		
Dy					1,3	1,1			0,3		
Ho					0,4	0,2			0,1		
Er					0,8	0,5			0,3		
Yb					0,8	0,5			0,2		
Lu					0,1	0,1			0,5		

**Fortsetzung des Anhangs II**

**ANHANG II: GEOCHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG DER KRIVOY ROG-BIF:  
VERWITTERTE BIF.**

Probe-Nr.	kr 03a	kr 10	kr 18	kr 20	kr 28a	kr 91
Masse- %						
SiO <sub>2</sub>	36,93	39,59	31,09	38,70	38,26	36,46
TiO <sub>2</sub>	<0,03	<0,03	0,06	0,03	<0,03	<0,03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,1	0,75	0,52	0,70	0,20	0,18
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	61,63	52,71	60,97	55,10	52,12	61,19
MgO	<0,1	<0,1	<0,1	0,53	2,09	1,25
CaO	<0,1	<0,1	0,33	0,17	0,86	0,95
Na <sub>2</sub> O	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
K <sub>2</sub> O	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,08	0,16
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<0,05	<0,05	0,09	0,08	<0,05	<0,05
LOI %	1,66	7,15	8,30	5,55	5,43	1,39
Summe	100,22	100,3	100,14	101,02	99,70	99,92
ppm						
Cr	14	4	863	49	21	6
Ni	267	<12	1532	185	<12	<12
Co	70	78	67	86	62	74
Zn	6	2	563	55	4	5
W	83	350	112	56	543	524
Ba	11	17	58	20	19	54
Ga	10	9	5	4	8	12
Cu	<10	<10	3	157	<10	<10
Rb	2	5	14	6	24	37
Sr	<10	4	<10	4	4	56
V	9	7	31	11	8	5
Y	13	15	24	15	3	38
Zr	1	1	16	4	2	5
U	<5	3	8	<5	<5	<5
Hf						
La						
Ce						
Pr						
Nd						
Sm						
Eu						
Gd						
Dy						
Ho						
Er						
Yb						
Lu						

### ANHANG III: GEOCHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG DER NVA-METAVULKANITE

Probe-Nr.	kr 75	kr 55	G- 1	G- 2	G- 3	G- 4	G- 5	G- 6	G- 7	G- 9	G- 30	G- 75
Masse- %												
SiO <sub>2</sub>	55,80	59,03	51,30	52,36	49,14	50,16	56,46	50,23	56,01	55,01	51,52	52,20
TiO <sub>2</sub>	1,31	0,42	0,84	0,79	0,65	0,63	1,34	1,59	1,07	1,43	0,74	1,02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,31	15,87	13,78	11,95	13,78	11,76	12,43	11,65	13,39	10,80	14,10	15,30
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,03	9,22	12,83	12,97	11,83	12,40	11,02	10,06	7,50	11,00	10,15	10,10
MnO	0,10	4,87	0,22	0,11	0,02	0,29	0,26	0,13	0,27	0,17	0,16	0,20
MgO	3,64	2,85	6,80	7,69	6,81	7,04	4,46	7,30	6,70	9,22	6,87	5,90
CaO	6,97	1,59	6,89	5,23	5,73	3,50	2,81	5,41	3,73	5,70	9,01	8,98
Na <sub>2</sub> O	2,14	3,36	2,64	3,09	3,12	3,98	3,63	2,82	3,71	3,32	2,43	2,50
K <sub>2</sub> O	1,43	0,12	0,31	1,65	1,01	1,32	1,68	0,87	2,00	3,76	1,10	0,96
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,20	2,66	0,03	0,30	0,02	0,18	0,03	0,12	0,06	0,08	0,09	0,02
LOI %	5,02	99,99	4,32	4,02	7,81	8,71	5,84	9,78	4,40	2,49	3,81	2,81
Summe	99,99		99,96	99,97	99,82	99,98	99,97	99,96	99,98	99,98	99,99	99,98
ppm												
Cr	12	136	67	14	13	14	65	16	38	79	103	16
Ni	42	108	324	127	332	321	479	57	125	237	41	39
Co	290	20	14	11	12	9	46	65	8	5		288
V	245	79	79	130	49	38	47	114	96	89	180	239
Pb	5	13	4	3	4	3						6
Zn	115	86	116	113	123	115	117	115	116	113	56	118
Rb	33	130	21	27	31	26	31	26	28	23	26	29
Ba	480	440										498
Sr	172	111	123	237	118	142	148	139	210	165	240	177
Ga	15	18	21	13	13	14	16	11	15	18	16	18
Nb	9	10	6	4	6	5	8	7	4	5	5	7
Y	35	21	32	16	25	21	19	15	19	24	13	37
Zr	62	81	115	101	112	96	111	83	118	113	47	131
La	19,0	23,0										
Ce	39,0	48,0										
Pr	4,8	4,9										
Nd	19,0	20,0										
Sm	4,2	4,1										
Eu	1,5	1,1										
Gd	4,6	4,1										
Dy	5,6	4,6										
Ho	1,2	1,0										
Er	3,2	2,6										
Yb	3,9	2,7										
Lu	0,5	0,4										
Hf	3,6	3,1										

Fortsetzung des Anhangs III

## GEOCHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG DER NVA-METAVULKANITE.

Probe-Nr.	CG- 54	PL-1	PL-2	PL-3	PL-4	PL-5	PL-6	PL-7	PL-8	PL-9
Masse- %										
SiO <sub>2</sub>	55,32	49,04	55,02	53,15	53,80	54,14	50,12	57,13	53,55	55,22
TiO <sub>2</sub>	0,57	0,61	1,17	0,92	0,35	1,36	0,68	1,70	0,65	1,42
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,29	13,83	12,12	14,96	14,30	12,22	11,55	12,07	15,01	18,60
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,59	9,00	9,16	10,96	9,45	10,08	9,03	11,63	5,65	10,45
MgO	7,42	6,08	6,13	5,06	5,15	4,23	4,11	2,26	5,12	0,19
CaO	4,44	6,86	3,92	2,69	4,46	3,54	8,51	4,70	6,64	4,00
Na <sub>2</sub> O	2,29	3,96	3,65	3,23	4,17	4,70	3,35	2,94	3,87	2,61
K <sub>2</sub> O	0,91	1,87	2,54	3,09	1,66	3,70	3,80	3,60	2,22	3,41
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,06	0,09	0,04	0,02	0,40	0,02	0,05	0,01	0,09	0,03
LOI %	5,09	8,94	6,28	5,91	6,37	6,00	8,78	4,01	7,18	5,93
Summe	99,98	99,99	99,98	99,97	100,01	99,99	99,98	100,0	99,98	100,00
ppm										
Cr	124	76	101	45	35	63	18	41	98	85
Ni	330	335	482	147	145	486	55	123	254	236
Co	20	10	8	7	25	42	51	9	8	6
V	141	78	73	86	71	48	112	93	45	98
Pb	4	5								
Zn	81	121				111	112	112		38
Rb	21	23	25		19	11	16	12	20	22
Ba	355									
Sr	96	120	114	210	86	118	121	79	96	123
Ga	13	12			9			11		
Nb	4	7	8	7	4	3	7	5	8	4
Y	9	36	25	24	16	23	24	18	21	11
Zr	44	114	120	109	68	59	110	96	75	81
La										
Ce										
Pr										
Nd										
Sm										
Eu										
Gd										
Dy										
Ho										
Er										
Yb										
Lu										

**Fortsetzung des Anhangs III**

## GEOCHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG DER NVA-METAVULKANITE

Probe-Nr.	CG- 59	CG- 60	CG- 66	KU- 1
Masse- %				
SiO <sub>2</sub>	58,62	58,66	58,71	51,32
TiO <sub>2</sub>	0,44	0,48	0,54	0,90
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,18	14,08	14,91	14,30
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,39	12,54	10,48	11,88
MgO	4,31	3,99	4,56	2,82
CaO	2,58	1,68	2,98	5,96
Na <sub>2</sub> O	1,91	2	1,96	2,42
K <sub>2</sub> O	3,26	2,75	3,5	1,72
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,11	0,13	0,12	1,72
LOI %	3,19	3,69	2,25	8,42
Summe	99,99	100,0	100,01	99,95
ppm				
Cr	464	342	312	414
Ni	1663	1141	923	1004
Co	6	9	6	5
V	74	78	81	93
Pb	19	14	17	11
Zn	71	72	100	86
Rb	121	96	130	110
Ba	519	508	720	627
Sr	110	56	143	63
Ga	18	15	15	189
Nb	11	12	11	13
Y	15	12	15	16
Zr	79	101	108	90
La	24,0	18,0	36,0	
Ce	47,0	29,0	64,0	
Pr	4,7	2,8	6,3	
Nd	18,0	11,0	25,0	
Sm	3,2	2,4	4,4	
Eu	0,8	0,6	1,1	
Gd	2,9	2,0	3,8	
Dy	2,7	2,4	2,9	
Ho	0,7	0,6	0,5	
Er	1,5	1,6	1,8	
Yb	1,0	2,1	1,6	
Lu	0,2	0,2	0,2	
Hf	1,9	2,7	2,9	



**ANHANG IV: GEOCHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG DER PLAGIOGRANITE  
UND MIGMATITE DER DNJIEPROPETROVSK- UND INGULETSK-  
BLÖCKE.**

Probe-Nr.	CG- 35	CG- 36	CG- 37	CG- 38	CG- 39	CG- 40	CG- 41	CG- 42	CG- 43	CG- 48	CG- 49
Masse- %											
SiO <sub>2</sub>	68,70	52,56	72,80	58,27	68,96	70,83	69,96	69,17	69,04	68,85	69,44
TiO <sub>2</sub>	0,30	0,48	0,22	0,46	0,36	0,31	0,35	0,35	0,34	0,33	0,28
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,76	15,18	13,67	19,12	15,66	14,83	15,43	15,35	15,43	15,84	15,82
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,88	9,88	2,08	3,62	3,12	2,65	3,01	2,88	2,81	3,11	2,94
MgO	0,78	7,15	0,75	6,78	0,95	0,77	0,85	0,85	0,79	1,58	0,69
CaO	1,46	4,99	2,21	1,61	3,08	2,30	3,42	3,28	3,19	2,19	3,38
Na <sub>2</sub> O	4,60	2,45	5,40	6,70	4,83	4,88	4,57	4,60	4,66	4,94	4,86
K <sub>2</sub> O	2,21	2,80	1,10	1,02	1,00	1,63	1,18	1,06	1,07	1,69	1,20
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,08	0,07	0,08	0,12	0,09	0,09	0,09	0,07	0,08	0,08	0,07
LOI %	4,20	4,83	1,59	2,34	1,93	4,11	1,10	0,72	2,59	1,35	1,31
Summe	99,97	100,39	99,90	99,97	99,98	99,99	99,97	100,0	100,0	99,96	99,92
ppm											
As	4	<2	19	<2	16	8	12	16	<2	7	<2
Ba	309	508	248	147	297	277	279	291	256	200	231
Br	6	10	7	6	10	9	8	9	7	6	8
Cr	5	345	5	117	7	5	4	3	284	332	399
Ni	8	65	7	420	6	6	6	8	953	1139	1369
Co	42	14	48	6	62	39	47	61	7	7	4
Cu	5	29	6	4.	9	5	3	13	15	5	11
Zn	20	56	31	77	81	49	47	42	43	46	60
W	340	41	373	13	456	300	341	446	14	16	11
Rb	58	158	32	27	26	48	23	23	26	43	28
Sr	137	132	117	106	227	223	189	215	212	110	182
Ga	16	11	14	16	16	18	15	14	15	19	16
V	25	163	20	35	36	33	29	31	29	32	23
Zr	110	49	94	171	123	130	95	108	115	114	115
U	<5	<5	<5	<5	<5	<5	9	7	<5	<5	<2
F	220	438	122	889	147	1	147	180	112.	19	231.

Die Proben wurden aus Kernmaterial der Tiefbohrungsanlage in Krivoy Rog entnommen

**Fortsetzung des Anhangs IV**

**GEOCHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG DER PLAGIOGRANITE UND  
MIGMATITE DER DNJIEPROPETROVSK- UND INGULETSK-BLÖCKE.**

Probe-Nr.	CG- 50	CG- 51	CG- 53a	CG- 53b	CG- 56	kr 80	kr 83	kr 84	kr 86
Masse- %									
SiO <sub>2</sub>	71,37	70,53	84,83	84,56	59,03	65,58	63,07	66,18	74,37
TiO <sub>2</sub>	0,24	0,31	0,13	0,12	0,42	0,17	0,58	<0,03	<0,03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,79	14,66	5,71	9,82	15,87	15,07	17,17	20,41	13,61
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,95	2,98	4,06	0,44	9,22	2,35	3,95	0,37	0,49
MgO	0,72	1,96	2,12	0,21	4,87	2,41	2,39	0,07	0,13
CaO	1,77	1,02	<0,1	<0,1	2,85	3,93	2,96	2,42	0,24
Na <sub>2</sub> O	4,39	3,39	<0,2	0,05	1,59	3,00	4,78	8,51	3,48
K <sub>2</sub> O	2,23	3,26	0,71	2,49	3,36	4,32	2,37	1,06	6,13
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,06	0,08	0,02	<0,05	0,12	<0,05	0,90	0,07	0,08
LOI %	2,50	1,98	2,40	2,30	2,83	2,95	1,69	0,90	1,51
Summe	100,0	100,1	99,98	99,99	100,16	99,96	99,98	99,99	100,04
ppm									
As	4	15	22	16	40	3	2	33	44
Ba	400	473	72	101	440	722	590	82	23
Br	7	7	7	6	8	6	7	8	8
Cr	409	2	25	6	146	374	304	51	8
Ni	1397	6	18	8	73	1300	1005	12	1
Co	8	40	126	51	41	3	13	90	128
Cu	2	3	497	51	38	<10	145	<10	2
Zn	61	56	14	5	86	11	68	<40	<40
W	14	291	567	427	196	34	14	748	1092
Rb	4	60	21	63	132	121	71	27	112
Sr	106	78	3	12	111	299	455	91	11
Ga	16	15	10	12	18	15	20	19	12
V	20	31	22	28	79	14	62	4	5
Zr	97	119	52	67	81	96	132	15	17
U	<5	<5	32	2	4	<5	3	16	9
F	245	465	676	507	1285	165	374	53	235

## ANHANG V: QUALITÄTSKONTROLLE DER SEE-KONZENTRATION ÜBER:

### A- BIF-STANDARDS.

SEE	Referenz- Wert	TUB- Mittelwert (n = 4)	Präparation + Messung (ICP-AES)			
			TUB 1	TUB 2	TUB 3	TUB 4
Hf	1,0	0,92	1,0	0,9	0,8	1,0
La	12,0	9,55	11,0	12,0	8,2	7,0
Ce	25,0	24,0	24,0	25,0	23,0	24,0
Pr	3,0	2,9	2,7	2,8	3,1	3,0
Nd	12,0	10,75	11,0	11,0	10	11,0
Sm	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Eu	1,25	1,3	1,3	1,4	1,2	1,3
Gd	2,0	2,12	2,1	2,2	2,0	2,2
Dy	2,0	2,1	2,1	2,2	2,1	2,0
Ho	0,6	0,45	0,5	0,4	0,4	0,5
Er	1,5	1,27	1,2	1,6	1,2	1,1
Yb	1,25	1,22	1,3	1,3	1,2	1,1
Lu	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

### B- BASALT-STANDARDS

SEE	Referenz- Wert	TUB- Mittelwert (n = 5)	Präparation + Messung (ICP-AES)				
			TUB 1	TUB 2	TUB 3	TUB 4	TUB 5
Hf	5,6	5,42	8,8	5,6	5,4	0,9	6,4
La	82,0	82,8	83,0	82,0	83,0	87,0	79,0
Ce	151,0	153,6	157,0	156,0	154,0	153,0	148,0
Pr	17,0	16,6	19,0	16,0	16,0	16,0	16,0
Nd	65,0	67,0	67,0	69,0	65,0	69,0	65,0
Sm	12,2	11,8	12,0	13,0	11,0	12,0	11,0
Eu	3,7	4,02	4,0	4,1	3,8	4,2	4,0
Gd	9,5	10,1	13,0	9,8	8,4	10,0	9,3
Dy	6,4	6,26	6,1	6,4	6,1	6,5	6,2
Ho	1,1	1,02	1,2	1,0	0,8	1,1	1,0
Er	2,5	2,86	2,9	3,0	2,6	2,8	3,0
Yb	1,8	1,88	1,8	1,9	1,9	2,0	1,8
Lu	0,25	0,25	0,3	0,3	0,2	0,2	0,26

Fortsetzung des Anhangs V

## C- ANDESIT-STANDARDS

SEE	Referenz- Wert	TUB- Mittelwert (n = 2)	Präparation + Messung (ICP-AES)	
			TUB 1	TUB 2
Hf	3,4	3,55	3,6	3,5
La	9,0	9,15	8,8	9,5
Ce	23,3	21,5	20,0	23,0
Pr	2,3	2,35	2,2	2,5
Nd	12,3	11,5	10,0	13,0
Sm	3,1	2,65	2,5	2,8
Eu	0,9	0,85	0,8	0,9
Gd	2,9	3,05	2,9	3,2
Dy	3,0	3,3	3,2	3,4
Ho	0,5	0,6	0,6	0,6
Er	1,5	2,0	2,0	2,0
Yb	1,7	2,1	2,0	2,2
Lu	0,3	0,3	0,3	0,3