

Vorläufige Mitteilung über Uranglimmer aus dem Semmering-Wechselgebiet, NE-Steiermark.

Von ROBERT SEEMANN ¹⁾ und REINHARD KALBSKOPF ²⁾

(Mit 2 Tafeln, davon 1 Farbtafel und 4 Textabbildungen)

Manuskript eingelangt am 26. Jänner 1972

Einleitung

Durch geologische Prospektion der Bergbaufirma PRYSSOK, Wien und durch Forstarbeiten im Wechselgebiet wurde eine der interessantesten Uranmineralfundstellen Österreichs aufgeschlossen.

Die Kristalle der Uranverbindung überraschen nicht nur durch ihre Größe, sondern auch durch ihr gehäuftes Auftreten. Das Mineral steckt im kluftfüllenden Verwitterungsmaterial des Semmeringquarzits.

Auf Grund von Untersuchungen mit dem Röntgendiffraktometer, der Elektronenstrahl-Mikrosonde (EMS) und chemischer Analysen wurde das Mineral als Mikroverwachsung von Meta-Uranocircit-II ($\text{Ba}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) und Meta-Autunit-II ($\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) bestimmt, wobei die Bariumform bei weitem überwiegt.

Topographie und Geologie

Das Vorkommen liegt am Südabfall des Wechsels bei Rottenegg in der NE-Steiermark und ist in etwa 1000 m Seehöhe aufgeschlossen. Die Gesteine in denen die Uranglimmer-Vorkommen liegen, gehören der Wechseleinheit an. Diese umfaßt folgende Serien: Permomesozoikum, Hangende Wechselschiefer, Liegende Wechselschiefer und Wechselgneise. Das Permomesozoikum besteht aus metamorphen Kalken und Dolomiten, Rauhwacken, dem Semmeringquarzit und der Arkoseschiefer-Breccien-Porphyrroid-Serie (ABP-Serie).

Die letzte Serie führt metamorphe Abkömmlinge von sauren Vulkaniten und wird auf Grund von Vergleichen mit der Gesteinsabfolge des Magdalensberges (Kärnten) für Rotliegendes gehalten.

Die Uranglimmer selbst sind auf den Semmeringquarzit beschränkt. Dieser stellt eine Serie von feinkörnigen Metaquarziten, mittel- bis grob-

¹⁾ Min. Petrograph. Abteilung d. Naturhistor. Museums, Wien.

²⁾ Inst. für Min. u. Krist. der Universität Wien.

körnigen Meta-Arkosen und Metaquarzitkonglomeraten dar. Nach FAUPL P. werden diese Serien in das Oberperm-Skyth eingestuft. Das Liegende des Semmeringquarzits bildet die ABP-Serie. Die Hauptmasse dieser Gesteine sind metamorphe Abkömmlinge von tonigen Sedimenten mit Breccienhorizonten. Ein markanter Porphyroidhorizont bildet an vielen Stellen das hangende Schichtglied (FAUPL P. (1970) u. VETTERS W. (1970)). Die Gesteinsabfolge ist im geologischen Profil (Abb. 1) dargestellt.

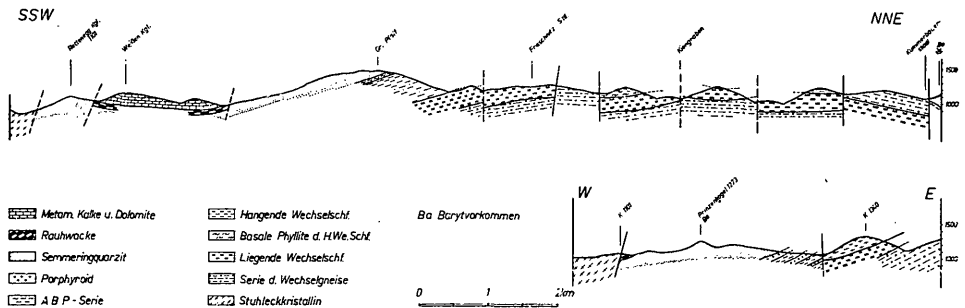


Abb. 1. Geologisches Profil durch das westliche Wechselgebiet (Trattenbach-Rettenegg) und durch das engere Fundgebiet. Erstellt von GÖTZINGER M. nach der geologischen Karte des westlichen Wechselgebietes von FAUPL P. (1970) und VETTERS W. (1970).

Petrographie

Die uranföhrnden Klüfte sind durchwegs mit Bruchschutt und Tonmineralien gefüllt. Das Mineral selbst tritt in Form allseitig ausgebildeter Kristallaggregate und Blättchen lose in diesem Sediment auf. Nebenbei sitzen sie auch noch aufgewachsen auf Klüftflächen, in Quarzsnüren und in Gesteinshohlräumen, nicht aber direkt im Quarzit.

Die Verteilungskurve der Korngrößen der uranföhrnden Matrix ist in Abb. 2 dargestellt. Sie zeigt deutlich ein Maximum im Korngrößenbereich, unter 0,063 mm, das andere Maximum liegt bei den größten Fraktionen, die aber in diesem Fall nicht berücksichtigt werden konnten. Der Verlauf der Kurve ist somit charakteristisch für nicht sortierten Bruchschutt mit in oberflächennahen Zonen stark angereichertem „Tongehalt“ (als Minerale treten praktisch nur Muskovit und Quarz auf).

Untersucht man die einzelnen Korngrößenfraktionen auf ihren Urangehalt, so erhält man ein deutlich ausgeprägtes Maximum im Bereich zwischen 2 und 4 mm. Das bedeutet, daß die Hauptmenge der Kristalle dieser Größendimension angehört, was weiters die Schlußfolgerung zuläßt, daß während des Kristallwachstums einheitliche und konstante Bedingungen geherrscht haben müssen. Der flach zu den feinen Korngrößenfraktionen abfallende Teil der Uranverteilungskurve läßt sich deuten als Bruchmaterial der größeren Aggregate, welches bei Probenahme und Verarbeitung entstanden ist.

Zur sedimentpetrographischen Untersuchung wurden 6180 g des Kluffüllungsmaterials herangezogen, dabei ergab sich ein durchschnittlicher Gehalt von 0,28% Uran. Die Fraktion 2 bis 4 mm wies den höchsten Prozentsatz von 0,96 auf.

Aus der Tatsache, daß die Uranglimmer diffus verteilt und lose in Sedimenten zwischen den Gesteinspaketen des Semmeringquarzits sitzen und daß die Kristalle selber auch noch Quarzkörner und Tonminerale der Matrix um-

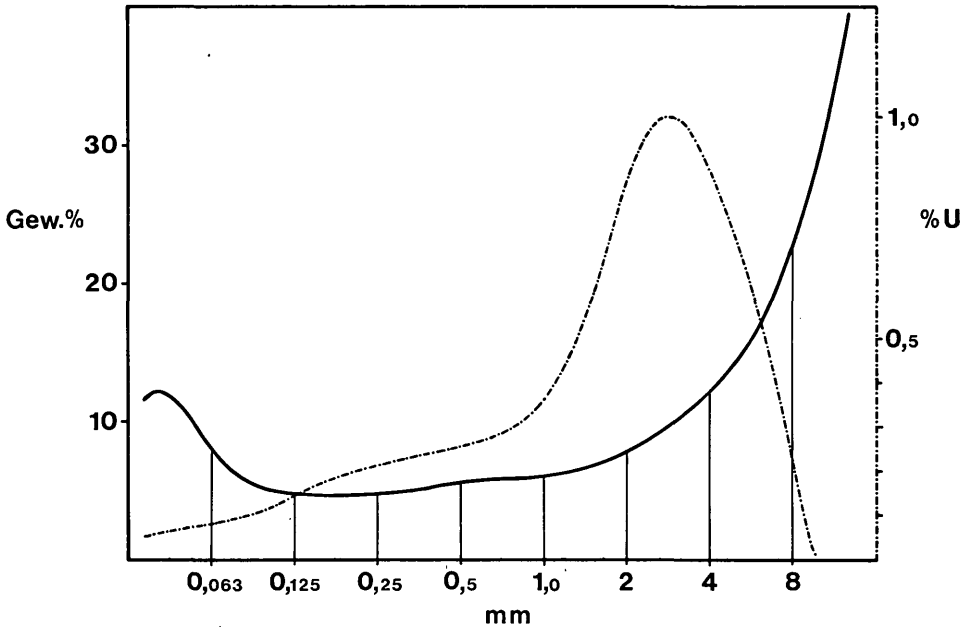


Abb. 2. Korngrößenverteilungskurve des kluffüllenden Sediments zusammen mit der Uranverteilungskurve. (Die „%U“ sind bezogen auf die jeweilige Fraktion).

schließen, läßt sich leicht der Schluß ableiten, daß die Bildung einerseits eindeutig sekundär ist und andererseits — geologisch gesehen — in die jüngere Zeit einzuordnen ist.

Weiters kann durch Beobachtung und Vergleichsanalysen gesagt werden, daß das Uran nicht aus dem anstehenden Semmeringquarzit stammt, sondern aus anderen Bereichen; eventuell aus den liegenden Serien des Quarzits (ABP-Serie). Ein im Bereich der Fundstellen gelegener, den Semmeringquarzit durchschlagender Barytgang läßt auch noch Beziehungen zu dem sehr hohen Barium-Gehalt der Uranglimmer herstellen.

Mineralogie und Chemie

Zur Untersuchung gelangten Kristalle der Korngröße 2 bis 4 mm und 0,063 bis 0,125 mm, welche aus der entsprechenden Sedimentfraktion ausge-

lesen, oder unter Zuhilfenahme von: Magnetscheider [und Schwereflüssigkeit angereichert wurden.

Das Mineral bildet tetragonale Tafeln und Blättchen, welche zu größeren Aggregaten (Kristallrosen) verwachsen (Tafel 1). Nach (001) ist die Spaltbarkeit vollkommen, deutlich nach (100) und (010).

Die Farbe schwankt zwischen hellgelb und dunkelgrün, mit kontinuierlichem Übergang. Im UV-Licht erscheint die für viele Uranverbindungen charakteristische intensive hellgrüne Fluoreszenzfarbe.

An Kristallaggregaten im Bereich zwischen 2 und 8 mm wurde die Dichte mit dem Pyknometer bestimmt. Es ergab sich ein durchschnittlicher Wert von $\rho = 3,69 \text{ g/cm}^3$. Durch zahlreiche Luft- und Fremdeinschlüsse und durch Inhomogenitäten in der Zusammensetzung ist dieser Wert jedoch mit einem Fehler von $\pm 0,2$ behaftet. Die auf das reine Bariumendglied bezogene Röntgendichte errechnet sich zu $D_x = 3,92 \text{ g/cm}^3$.

Zu mikroskopischen Untersuchungen wurden Kristalle der Korngrößen 0,063 bis 0,25 mm verwendet. Unter dem Mikroskop konnten nur in diesem Bereich Einkristalle gefunden werden, welche — wie in Tafel 2 oben gezeigt — häufig Flüssigkeitseinschlüsse aufweisen. In diesen Größenbereichen zeigen viele Kristalle auch polysynthetische Verwilligungen nach [100] und [010] (Tafel 2 unten). Eine genauere optische Untersuchung wurde dadurch außerordentlich erschwert. An einigen ausgewählten Stücken konnte trotzdem die Lichtberechnung mit $n_y = 1,58$ bis 1,61 und die Doppelberechnung in der Blättchenebene mit $\Delta \sim 0,006$ bestimmt werden. Bei negativem optischen Charakter ist Zweiachsigkeit von $2V_x \sim 0^\circ$ bis 30° zu beobachten.

Die Bestimmung der Mineralphasen erfolgte am Röntgendiffraktometer, wobei auf Kaliumbromat als Eichsubstanz bezogen wurde. Nach einer von WALENTA K. (1963) aufgestellten Nomenklatur liegt ein Meta-Uranocirit-II vor: $(\text{Ba}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$. Die Hauptreflexe mit den stärksten Intensitäten liegen bei:

d	I
8,35	100
4,20	70
3,59	35
3,20	50
2,11	25

Einige Reflexe konnten auch dem Meta-Uranocirit-I (8-Hydrat) zugeordnet werden.

Die Gitterkonstanten ergaben bei tetragonaler Indizierung folgende Werte: $a_o = 6,98 \text{ \AA}$ und $c_o = 16,95 \text{ \AA}$.

Nach MOROZ K. (1971) besitzt der Uranocirit die rhombische Raumgruppe Cmmm. Zu genaueren Symmetrieuntersuchungen wurden vom vorliegenden Material Röntgen-Einkristallaufnahmen nach der Präzessions-

methode gemacht. Einkristalle standen nur bis zu einer Größe von 0,5 mm zur Verfügung. Diese ergaben jedoch kein Beugungsbild ausreichender Intensität. Eine mögliche Deutung dieser sehr diffusen Streuung ist eine Amorphisierung der ursprünglich kristallinen Substanz, d. h. eine Zerstörung des Kristallgitters durch eigene α -Strahlung. Eine Kristallplatte von 1,5 mm Kantenlänge war stark verzwilligt bzw. verwachsen und zeigte eine so starke Aufspaltung der Reflexe, daß die Daten zur Gitterkonstantenbestimmung nicht brauchbar waren. Abbildungen des reziproken Gitters mit [001] als Präzessionsachse

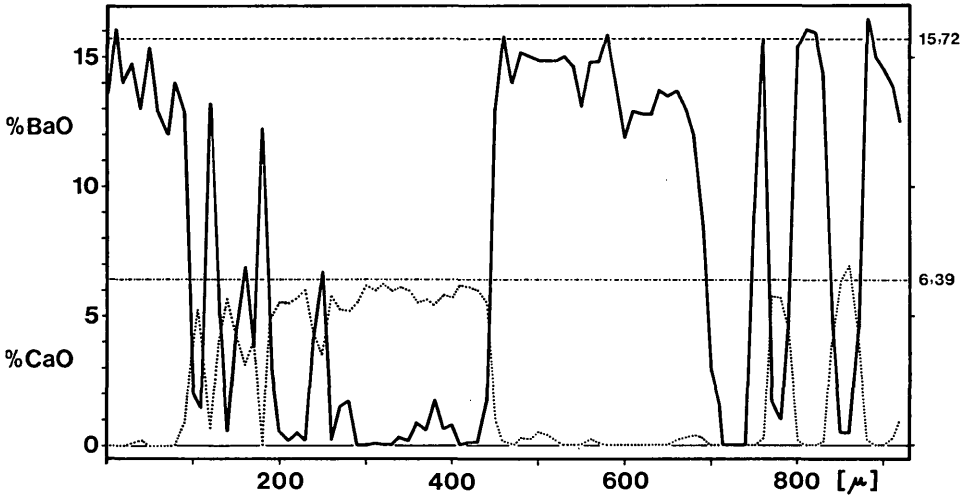


Abb. 3. Calcium-Barium-Verteilung in einem Uranglimmerkristall: Gemessen mit der EMS im „Step-Scanning-Verfahren“. Gemessen wurde vom Rand des Kristalls ($\mu = 0$) in Richtung Zentrum. Von 710 bis 740 μ liegt ein Quarzkorn in der Meßstrecke, was sich dadurch bemerkbar macht, daß sowohl CaO als auch BaO auf 0% abfällt.

zeigte jedoch eine rhombische, pseudotetragonale Symmetrie. Einige Einkristalle, welche unter Röntgenstrahlung kein Beugungsbild ergeben hatten, wurden mit Hilfe der Elektronenstrahlen-Mikrosonde weiter untersucht. Mineralkörner wurden in Kunstharz eingebettet und senkrecht [001] poliert, wobei die vollkommene Spaltbarkeit nach (001) besondere Schwierigkeiten bereitete. In Schritten von 10 μ wurde der Elektronenstrahl entlang einer Geraden über die Kristallfläche geführt („Step-Scanning“). Gemessen wurde Calcium und Barium. Das Ergebnis zeigt Abb. 3 als Beispiel. Barium und Calcium ersetzen einander in Zonen vollständig. Der Barium- wie auch der Calciumgehalt erreicht die Werte des reinen Meta-Uranocircits-II (15,7% BaO) bzw. des Meta-Autonits-II (6,4% CaO). In den untersuchten Kristallen scheint also eine Verwachsung dieser beiden Phasen im Mikrobereich vorzuliegen. Die Konzentrations sprünge vom maximalen Wert auf nahezu Null liegen innerhalb eines Bereiches von etwa 30 μ . Von einer Mischkristallbildung im

üblichen Sinn kann bei dieser sehr scharfen Abgrenzung somit nicht gesprochen werden

Bei Messungen an mehreren Kristallen zeigt sich am Rand stets die Phase des Meta-Uranocircits. Nach FAIRCHILD J. G. (1929) läßt sich Uranocircit auf dem Wege eines Basenaustausches synthetisieren, wenn man auf Autunit eine konzentrierte Barium-Chlorid-Lösung einwirken läßt. Die Möglichkeit einer analogen natürlichen Bildung wird noch später zu erörtern sein. Zur Ergänzung der EMS-Untersuchung wurde mit Hilfe der Atom-Absorption

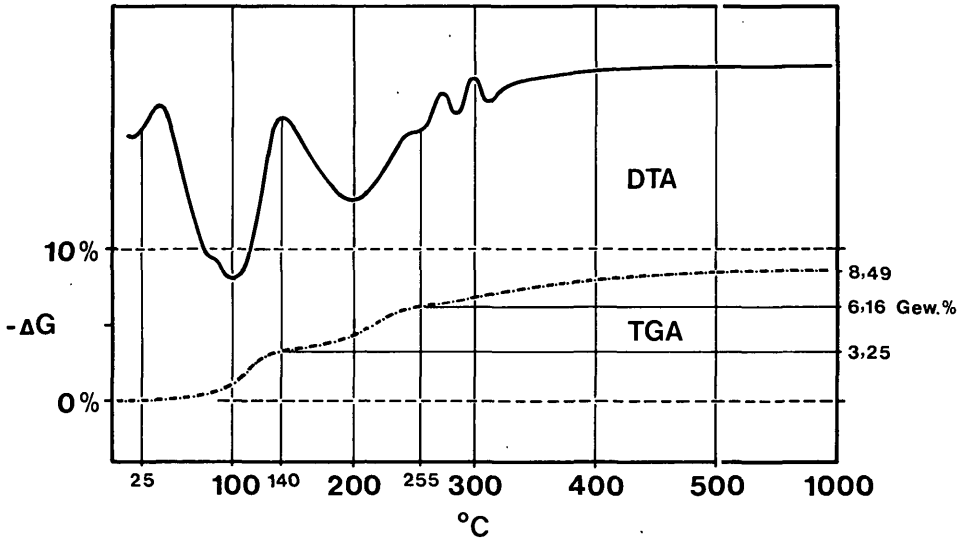


Abb. 4. Kombinierte DTA und TGA des Uranminerals. ($-\Delta G$ entspricht der Gewichtsabnahme in Prozenten)

noch das exakte Verhältnis zwischen Calcium, Strontium und Barium aus einem repräsentativen Durchschnittsmaterial bestimmt. Es ergab sich für

Ca	0,37 Gew. %
Sr	0,075 Gew. %
Ba	9,80 Gew. %

Mit dem Gitterspektrographen wurden auch noch halbquantitative Spurenuntersuchungen vorgenommen. Von der Verteilung der Spurenelemente her bietet sich ein interessantes Bild, das in Hinblick auf größer angelegte Untersuchungen weitere und detaillierte Zusammenhänge zwischen den Lagestätten des Uranglimmers, des Baryts und der anstehenden und liegenden Gesteinsserien bringen wird. Folgende Spurenelemente wurden bestimmt.: (unter 0,1%): Sr, Mn, Co, Ni, Ti, Y, Cu, In, V, Fe.

Mit dem selben Ausgangsmaterial wurde auch noch eine Differential-Thermo-Analyse (DTA) kombiniert mit einer Thermogravimetrischen Analyse

(TGA) zur Bestimmung des stufenweisen Wasserverlustes durchgeführt (Abb. 4).

Die DTA-Kurve weist zwei endotherme Maxima bei 100° und 200° C auf. Die Gewichtsabnahme während der gravimetrischen Aufnahme findet in drei ungefähr gleich großen Schritten statt, wobei nur die erste Stufe relativ deutlich ausgeprägt ist.

Temp. Bereich [°C]	Gew. Verlust [%]
25—140	3,25
140—255	2,91
255—1000	2,33
	8,49

Beim Meta-Uranocircit-II (formal $6\text{H}_2\text{O}$) als Ausgangssubstanz, entspricht dieser Verlauf einem Wasserverlust von jeweils $2\text{H}_2\text{O}$. Nach WALENTA K. (1963) wurden vier Wasser bei 185° C und die zwei restlichen Moleküle Wasser bei 270° C abgegeben.

Zukünftige Arbeiten werden diese Problematik zu klären haben.

Zusammenfassung und Genese

Da sowohl Uran als auch Barium in solch markanter Konzentration bzw. auch Kombination, wie sie hier an diesen Fundstellen im südlichen Wechselgebiet vorliegt, recht selten ist, laufen die ersten grundlegenden Fragen dahin, wo die Quellen dieser Elemente und wie der Mechanismus ihrer Anreicherung war.

Wie bereits erwähnt, kommt der Semmeringquarzit als Uranquelle nicht in Frage, wohl aber die liegende ABP-Serienfolge.

Der Transport bzw. die Anreicherung konnte eventuell im Rahmen aufsteigender oder zirkulierender tiefsthydrothermalen Wässer entlang von Klüftungszonen bis in den Oberflächenbereich (Kontakt mit Oberflächenwässern) stattgefunden haben.

Nach EMS-Untersuchungen konnte weiters gezeigt werden, daß die Kristalle nicht einheitlich aufgebaut sind und somit kein einheitliches Kristallisationsstadium vorlag. Auf Grund der Calcium-Barium-Verteilung in den Uranglimmern kann zusätzlich geschlossen werden, daß der Autunit als primäre Bildung anzusprechen ist und das Barium erst später unter Verdrängung des Calciums nach dem Basenaustausch-Prinzip ins Schichtgitter eingebaut wurde. Nach dem selben Prinzip läßt sich auch synthetisch Uranocircit aus Autunit herstellen (FAIRCHILD J. G. 1929). Als Ursprung der Barium-Lösungen kommt ein der Uranfundstelle nahegelegener Barytgang in Frage, der durch Verwitterung abgetragen wird.

Zur geologischen Abfolge kann derzeit festgestellt werden, daß die Autunit-Bildung jedenfalls erst nach der letzten lokaltektonischen Phase stattgefunden

haben muß, da die Uranglimmer unbeschädigt im losen Kluftsediment stecken, das durch Verwitterung entstand und durch Oberflächenwässer in die Spaltensysteme hineingetragen wurde. Daß die Kristallisation — zumindest in diesen obersten Bereichen — auch erst nach dieser Phase geendet haben muß, läßt sich von der Tatsache ableiten, daß die Kristalle „freischwebend“ in der Matrix liegen und diese zum Teil auch umschließen. Demzufolge kann die Autunitbildung bis in die jüngste geologische Zeit hineinreichen. Gleichzeitig fällt aber auch die sich anschließende oder sich mit der Autunitbildung überschneidende Calcium-Barium-Austauschreaktion in diese Periode. Es spricht an sich auch nichts dagegen, daß die Uranocircitbildung noch heute stattfindet, da nach wie vor Bariumlösungen aus dem höher gelegenen Barytgang entlang von Kluftsystemen im Semmeringquarzit zu den Uranglimmervorkommen gelangen.

Weitere detaillierte mineralogische und petrographische Untersuchungen des Problemkreises um die Uranglimmer des Wechselgebietes sind in Arbeit.

*

Wir danken Herrn M. GÖTZINGER für die Erstellung des geologischen Profils, sowie Herrn F. KOLLER für die Bestimmung der optischen Konstanten.

Für die Unterstützung bei den Uranbestimmungen, den spurenchemischen Untersuchungen, den Differential-Thermoanalysen, den Arbeiten an der Mikrosonde, sowie für die Mithilfe bei den Geländearbeiten danken wir den Herrn Prof. J. KORKISCH vom Analytischen Institut der Universität Wien, P. DOLEZEL, Dr. F. K. KAPPL und Dipl. Ing. S. FONTH von der BVFA-Arsenal und Dr. G. KURAT und Dr. G. NIEDERMAYR vom Naturhist. Museum, Wien.

Das für die Prospektion verwendete γ -Szintillometer wurde uns dankenswerterweise von Frau Prof. B. KARLIK vom Radium Institut der Universität Wien zur Verfügung gestellt. Dr. H. FELBER und Dr. F. HERNEGGER dieses Instituts waren so freundlich uns damit und auch mit einem tragbaren UV-Gerät zu unterstützen.

Ebenso danken wir der Forstverwaltung Feistritzwald für die bereitwillige Genehmigung unserer Geländearbeiten in ihrem Bereich.

Literatur

- FAIRCHILD, J. G. (1929): *Am. Mineralogist*, **14**, pp 265—275.
 FAUPL, P. (1970): *Mitt. Ges. Geol. Bergbaustud.*, **19**, pp 27—70.
 MOROZ, J. KH. (1971): *Soviet Physics-Cristallography*, **16**, 2, pp 246—249.
 VETTERS, W. (1970): *Mitt. Ges. Geol. Bergbaustud.*, **19**, pp 71—102.
 WALENTA, K. (1963): *Jh. geol. Landesamt Baden-Württemberg*, **6**, pp 113—135.

Tafelerklärungen

Tafel 1

„Uranglimmer“ (eine Mikroverwachsung von Meta-Uranocircit-II und Meta-Autunit-II) auf Semmeringquarzit.

oben: vierfach vergrößert — unten: Maßstab 1:1.

Tafel 2

oben: Einschluß von Flüssigkeitslamellen zwischen den Schichten des Uranglimmers. Streupräparat (Bildbreite 0,5 mm, halbgekreuzte Niccols).

unten: „Polysynthetische Verzwilligung“ des Uranglimmers nach (100) und (010). Streupräparat (Bildbreite 1 mm, gekreuzte Niccols).

