

# Zur Frage des Schwefelgehaltes in Camgiten

Von Josef Hanselmayer

(Eingelangt am 16. März 1953)

Im Laufe von petrographischen Untersuchungen paläozoischer Kalke und Dolomite der Grazer Umgebung, mit ihren wechselnden Beständen an Fossilien einerseits und der möglichen Umkristallisation unter Vernichtung des Fossilbestandes andererseits, tauchte die Frage auf, wie groß die möglicherweise organisch bedingten Schwefelgehalte dieser Sedimentgesteine sind und zu welchen Schlüssen man durch Vergleich sowohl mit analogen jüngeren alpinen Gesteinen als auch mit bisherigen diesbezüglichen Befunden an Gesteinen weit abliegender Örtlichkeiten kommen kann.

Es wäre dies gleichzeitig ein kleiner Beitrag zur Geochemie des Schwefels in den sedimentären Gesteinen. Für diesen weiteren Ausblick erscheint die vergleichende Zuziehung diesbezüglicher Daten abgebracht.

DISCHENDORFER O. (1924) gibt als Ursache des Geruches eines fast weißen Stinkmarmors von Salla, Steiermark, einen H<sub>2</sub>S-Gehalt von 0,0003 % an.

GOLDSCHMIDT V. M. (1935) fand bei der Untersuchung einer Durchschnittsprobe von 32 Kalkgesteinen des Devons aus Deutschland 0,14 % S.

HÜBL H. H. (1942) stellte in einem Schöckelkalkrückstand 0,24 Gew.% S<sub>2</sub> fest. Der Rückstand betrug 0,67 % des Gesteins. Daraus ergibt sich für diesen paläozoischen Kalk ein Gehalt von 0,0032 Gew.% S.

HOPPE W. (1930): Gesteine aus dem Kalksteinbruch des Zementwerkes Göschwitz a. S.:

	SO <sub>2</sub> in Gew.% (Literatur):	Hievon S berechnet:
1. Oberer Wellenkalk	0,15	0,06
2. Fester Kalkstein der Terebratulatenbank	0,26	0,10
3. Fester Kalkstein der unteren Terebratulatenbank	0,23	0,09
4. Wellenkalk zwischen den beiden Terebratulatenbänken	0,05	0,02
5. Konglomeratischer, fester Wellenkalk	0,49	0,20
6. Dichter Kalk, Oolithbänke $\alpha$ und $\beta$	0,14	0,06

EHMANN A. Emil (1931):

Kalkstein, Weißjura, Monk bei Salmendingen	0,11	0,04
Trochitenkalk v. Galgenberg bei Weilderstadt	0,08	0,03

LANG R. (1922, speziell Gelberdeverwitterung):

Hellgrauer Liaskalk von Ellwangen	0,02	0,01
-----------------------------------	------	------

MAURMANN G. (1931):

Profil I: Plattenförmiger Muschelkalk, Plesseforst bei Göttingen	0,05	0,02
Profil II: Anstehender Muschelkalk, verwittert	Spur	Spur
Profil III: Muschelkalk, Plesse-Ruine	0,13	0,05
Profil IV: Dolomitisches Gestein, mittlerer Zechstein, Sooden an der Werra	0,08	0,03

## BLANCK E. und PASSARGE S. und RIESER A. (1926):

Schichtenfolge aus der sogenannten „Lehmgrube“  
bei Waldheim, Palästina:

1. Kreidegestein, Senon	0,56	0,22
2. Gestein unter der Kalkkruste	0,17	0,07
3. Unterer Teil der Kalkkruste	Spur	Spur
4. Oberfläche der Kalkkruste	0,09	0,04
5. a) Rinde des an der Luft liegenden Kalkblockes	0,12	0,05
5. b) Kern des an der Luft liegenden Kalkblockes	0,11	0,04
Kalksteinbruch (Cenoman-Turon), westlich von Jerusalem:		
Anstehender Kalk Nr. 1, dicht, gelb	—	—
Kalkbruchstücke aus der Roterde	—	—
Gelber „Kalksand“ (erdige Kalkmassen) Nr. 4	0,33	0,13
Kristallinischer, spätiger Kalk der Blöcke Nr. 2	—	—
Kalkkruste über senonem Kreidekalk, Ölberg	0,09	0,04

## BLANCK E. und GIESECKE F. (1928):

1. Muschelkalk (Hauptdolomit) Nr. 3 des Probenmaterials v. Pilzante b. Ala, Trias	—	—
2. Grauer Jurakalk, Lias, Nr. 5 von Noriglio	—	—
3. Rosa- bis rotgefärbter Jurakalk, Lias, Nr. 22 v. S. Vigilio	—	—
Grauer Jura-(Lias-)Kalk, Nr. 23 v. S. Vigilio, Gardasee	—	—
4. Rosa- bis rotgefärbter Jurakalk Nr. 4, unterer Malm	—	—
5. Weißer bis gelblicher Jurakalk (oberer Malm) Nr. 17 <sub>1</sub>	0,34	0,14
Gelblich-bräunlicher Jurakalk (oberer Malm) Nr. 17 <sub>2</sub>	0,52	0,21
Bunter Jurakalk (oberer Malm) Nr. 17 <sub>3</sub> v. S. Ambrogio	0,48	0,19
6. Weißer Kreidekalk, vermutl. untere Kreide, Nr. 11a	0,12	0,05
7. Etwas grau gefärbter Kreidekalk, vermutl. untere Kreide, Nr. 21	—	—
8. Oberer Kreidekalk, weiß-hellrosa von Sirmione, Nr. 11	0,09	0,04
Oberer Kreidekalk, weiß-hellrosa von Nago, Nr. 6	—	—
Oberer Kreidekalk, von der Toscolana-Schlucht, Nr. 20	—	—
Oberer Kreidekalk, weiß-hellrosa v. Monte Ghello, Nr. 1	Spur	Spur
9. Tertiärer (Eozän) Nummulitenkalk, grau, Nr. 7, bei Nago	—	—

BLANCK E. und DÖRFELDT W. (1931): Barranco  
de Portrichol b. Valenzia

A) Lichtweißer, dichter oberer Oberkreidekalk	0,03	0,01
B) Dichter, hellgraubrauner oberer Oberkreidekalk	0,10	0,04

## BLANCK E. und MUSIEROWICZ A. (1931):

Kreidekalk, dicht, dunkelgrau, Crikvenica	—	—
Kreidekalk, dicht, dunkelgrau, Lavrana	—	—

## BLANCK E. und GIESECKE F. (1931):

Dichter, hellgrauer Kalkstein von Hagios Elias	0,06	0,02
--	------	------

BLANCK E. und OLDERSHAUSEN E. v. und  
MAURMANN G. (1932):

Mittlerer, wenig verwitterter Zechstein bei Sooden, Nr. 1	0,20	0,08
Angewitterter Zechsteinkalk Nr. 2	0,21	0,08
Weißer, verwitterter, erdiger Kalksteinmasse Nr. 3	0,06	0,02
Dolomitische Kalkgestein, Profil I, Westerbürg	0,08	0,03
Angewitterter Kalkstein, Profil II, Westerbürg	0,18	0,07

BLANCK E. und CREDNER W. und		
OLDERSHAUSEN E. v. (1934/35): Nordsiam		
Permokarbonkalk, graublau, Handst. Nr. 63	0,01	0,004
Kalkkrusten, Handst. Nr. 65, 66, je	Spur	Spur
BLANCK E. und OLDERSHAUSEN E. v. (1936):		
Südliche Frankenalb, Altmühltalgebirge.		
Weißjurakalkstein-Schwammkalk Nr. 5, Weißenburger		
Marmor	0,19	0,08
Weißjurakalkstein, Pseudomutabilisstufe, Nr. 19	Spur	Spur
Weißer Kalk im Liegenden Nr. 20	0,09	0,04
Schwammkalk, fast weißer Kalkstein, (Malm $\gamma$ ) Nr. 13	0,17	0,07
Pseudomutabiliskalk Nr. 28, bei Walting	0,15	0,06
BLANCK E. und MELVILLE R. und BOCHT B. (1942):		
Grobkörniger Lias- oder Gryphaeenkalk v. Ellwangen	0,017	0,01
Krebsscherenkalk der unteren plattenförmigen Ablagerungen (weißer Jura)	0,026	0,01
Oberer Krebsscherenkalk, weißer Jura (festes Gestein)	—	—
Dichter, hellgraublauer Briloner Massenkalk, Devon	0,021	0,01
Grauweißer Schaumkalk, südlich Schweinsbühl	0,043	0,02
Grauweißer bis gelblicher, dichter Kalk, südl. Schweinsbühl	0,093	0,04
Dunkelgrauer, oberer dolomitischer Hauptmuschelkalk, Strohgäu bei Stuttgart	0,032	0,01

In wieviel Fällen bei BLANCK und Mitarbeitern das ausgewiesene  $\text{SO}_3$  als Sulfat mineralisiert ist und in wieviel Fällen als Sulfid, kann aus den Originalarbeiten nicht schlüssig entnommen werden. Es scheint das Vorhandensein von Gips angenommen worden zu sein. (Z. B.: BLANCK-OLDERSHAUSEN, 1936: 34, BLANCK-PASSARGE, 1926, 391). Auch der Gips-Schwefel kann auf dem Umwege Sulfid-Sulfat von organischen Substanzen herkommen. Bedauerlich ist aber, daß die Anwesenheit von Gips in keinem Falle bestätigt wurde, weder z. B. im Dünnschliff, noch z. B. durch Herauslösen.

Weiters möchte ich auf die Studie von SCHMITT (1934/35) verweisen, die Camgite (zum Teil mehr oder weniger schwach tonig-mergelige Gesteine) aus dem fränkischen Wellenkalk mit 60 vollständigen chemischen Analysen umfaßt. Ausgewiesen werden  $\text{SO}_3$ -Gehalte von 0,08 bis 3,41 %, das wären 0,03 bis 1,364 % S. (13 Gesteine mit 0—0,5 %  $\text{SO}_3$ , 15 Gesteine mit 0,5—1,0 %  $\text{SO}_3$ , 29 Gesteine mit 1—2 %  $\text{SO}_3$ , 1 Gestein mit 2,13 %  $\text{SO}_3$  und zwei „sandige Kalke“ mit 3,33 und 3,41 %  $\text{SO}_3$ ). Wie dieses  $\text{SO}_3$  mineralisiert ist, wird nicht angegeben. Der Verfasser weist aber S. 330, allerdings ohne direkte Verbindung mit dem ausgewiesenen  $\text{SO}_3$  auf hohen  $\text{H}_2\text{S}$ -Gehalt von Watteschlickten hin und S. 324 schreibt er: „Im mittleren und oberen Wellenkalk kommt (meist in Nestern) Cölestin oft vor.“

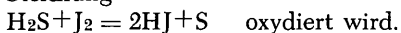
Prinzipiell kann der Schwefelgehalt in Camgiten (SANDER 1948) zurückzuführen sein auf

1. die umgesetzte organische Substanz,
2. auf beigemenzte Sulfate und
3. auf sulfidische Vererzung.

Für die Grazer Umgebung konnte diesen offenen Fragen in einzelnen Fällen nachgegangen werden. Für das sonstige Vergleichsmaterial fehlen aber die Unterlagen.

**Arbeitsgang:** Zuerst wurde der Schwefelgehalt der 35 untersuchten Gesteine (7 Dolomite, 5 Marmore und 23 Kalkgesteine) nach der Methode **Zimmermann** (PREGL-ROTH, 1947:152) bestimmt. Einwaage 40 bis 50 mg. Um treffende Durchschnittswerte zu erzielen, wurden ca. 50 g des betreffenden Gesteines analysenfein gepulvert und gut vermischt.

**Methode Zimmermann:** Die Substanz wird in geschlossenem Röhrchen mit metallischem Kalium erhitzt, wobei der Schwefel eine Bindung als Kaliumsulfid erfährt. Der Inhalt des Röhrchens wird nach Öffnen desselben in der hiefür vorgesehenen Destillationsapparatur unter Wasserstoffstrom mit Salzsäure zersetzt und der durch Kochen ausgetriebene Schwefelwasserstoff in einer Lösung von Kadmiumazetat absorbiert. Das ausgefallene Kadmiumsulfid wird unter Beobachtung bestimmter Vorsichtsmaßnahmen in einer sauren Jodlösung gelöst, wobei der frei werdende Schwefelwasserstoff durch Jod gemäß der Gleichung



Der Überschub der vorgelegten Jodlösung wird mit Natriumthiosulfat zurücktitriert.

Die mit Hilfe dieser Analysenmethode gewonnenen Daten wurden durch **Dünnschliffbeobachtungen** in der Hinsicht ergänzt, als nach Schwefelmineralien (Sulfide, Sulfate) geforscht wurde. Das Material für diese Dünnschliffe lieferten die analysierten Gesteinsproben.

### A) Dolomite aus den Ostalpen

1. **Weißer, unterdevonischer Dolomit, Straßgang bei Graz** (Hanselmayer, 1952): Pyrit ist im Dünnschliff nicht sichtbar, wohl aber Roteisen, möglicherweise pseudomorph nach Pyrit, und Brauneisen. Die Roteisenkörnchen erscheinen als kleine Klümpchen, die eigentlich Würfelform haben. Durchmesser = 0,016 mm, überwiegend noch kleiner. Gegen die Kontaktstellen des Liegend-Diabastuffs zunehmend, nimmt man vereinzelt und unregelmäßig verteilt rotbraune bis opake Erzkörnchen (Durchmesser = 0,04 mm—0,01 mm, selten 0,06 mm) wahr, die teils dem Magnetit, teils dem Hämatit zugehören.
2. **Heller, gelblichgrauer, unterdevonischer Dolomit, Karolinenhof, Vorderplabutsch** (Hanselmayer, 1950). Das Eisenmineral sind kleine Goethit-Krümelchen, Durchmesser = 0,016 mm und kleiner.

Schliff-

ausmessung:	0,3 Vol.%	Erz	0,5 Gew.%
	2,0 Vol.%	Quarz	1,9 Gew.%
	97,7 Vol.%	Dolomit	97,6 Gew.%

Wenn Pyrit vorhanden ist, dann jedenfalls nicht in oben angegebenen Größen, sondern höchstens selten oder nur staubförmig. Der analytische  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Wert (Hanselmayer, 1952:126) beträgt 0,55 Gew.%, daraus Goethit

0,42 Vol.%; das ist innerhalb der Fehlergrenzen gleich dem beobachteten.

Der aus der Mikroanalyse berechnete Pyritwert ist 0,056 %. Das ist im Verhältnis zum Gesamteisen sehr wenig, so daß dieser Pyrit nur unter besonders günstigen Verhältnissen (örtliche Konzentrate) im Dünnschliff auffindbar wäre.

In diesen beiden ersten Gesteinen ist kein Pigment vorhanden.

3. Graublauer, unterdevonischer Dolomit vom Plabutsch (Hanselmayer, 1952). Der Erzanteil im Gewebe ist spärlich, man sieht Hämatit und Goethit mit mittleren Durchmesser von 0,008 mm, maximal 0,016 mm. Einzelne dieser mittelgroßen Goethitkriställchen zeigen wiederum würfelförmige Umgrenzung.

Pigmentbestäubung: Die Dolomitmörner zeigen eine stärkere Absorption und sind weniger durchsichtig als im Dolomit Nr. 2. Der feinen Verteilung wegen kann die Ursache des graublauen Pigmentes nicht erkannt werden (Schungit, Graphit, es kann auch noch andere organische Substanz sein).

4. Dunkelgraublauer Amphiporendolomit, Plabutsch (Hanselmayer, 1952). Ganz selten ist u. d. M. Brauneisen zu sehen. Das Pigment ist aus kleinsten, dunklen, unauflösbaren, undurchsichtigen Flocken geballt. Pyrit ist nicht vorhanden.

Möglicherweise könnte das organische Pigment noch S enthalten. Aber es ist jedenfalls mehr Fe vorhanden als zur Bindung des S in Pyrit erforderlich wäre. Es könnte also sein, daß der S, der einmal in Pyritform vorhanden war, durch Oxydation entfernt worden ist, während jener, den die Analyse heute noch ausweist, zum Teil im organischen Pigment enthalten ist.

5. Blauer, mitteldevonischer Dolomit, Ölberg, Plabutsch (Hanselmayer, 1950b, 1952). Es sind u. d. M. einige Erzkörnchen zu sehen, die zwar Brauneisenpseudomorphosen darstellen, aber der Form nach Pentagondodekaederschnitte sind. Von ihnen gehen auch limonitische\* Verfärbungen der Umgebung aus. Diese Körnchen enthalten noch unzersetzte Pyritsubstanz. Durchmesser = 0,02 mm

\* BLANCHARD ROLAND (1944) veröffentlichte eine kleine Studie über die Zusammensetzung „von 20 typischen Limoniten“, um eine Klärung in die Frage zu bringen, wofür tatsächlich das Wort Limonit verwendet wird. Er zeigt, daß das gebräuchlich als Limonit bezeichnete pseudomorphosierende Material an oder in sulfidischen Erzen oder anderen leicht oxydierenden Mineralien besser als limonitischer Jaspis zu bezeichnen wäre, da nachweislich dieses Gemenge aus Kieselsäure in Jaspisform und Ferrioxymonohydrat immer wieder erkannt werden konnte.

Wichtig ist der Hinweis darauf, daß sehr häufig der Wassergehalt für eine Formel des Eisenhydroxydes in der Gestalt  $2 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  nicht ausreicht,

bis 0,05 mm. Der S (siehe Tabelle) genügt nicht, um das analytisch ausgewiesene  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (= 0,32 Gew.%) in Pyrit abzubinden; dies stimmt ganz zum optischen Befund. Die Dolomitmörnchen sind feinst grau pigmentiert.

6. **Blaugrauer Wettersteindolomit**, Trias, Kreinerhütte bei Baden: Limonit und Goethit in geringer Menge, Durchmesser = 0,008 mm und kleiner. Die Dolomitmörnchen sind stark trüb durchstäubt, auch gibt es stärker pigmentierte wolkige Flecken. Des öfteren sieht man bei den Dolomitmörnchen einen einschlußreicheren Kern und eine klarere Hülle.
7. **Weißer, fast dichter Diploporendolomit**, Trias, Flattach, Kärnten. U. d. M. sieht man Roteisenpseudomorphosen nach Pyrit, auch Goethit. Die Formen sind unregelmäßig oder Pentagondodekaeder. Durchmesser = 0,04 mm bis 0,08 mm, des öfteren auch 0,01 bis 0,03 mm und kleiner. Optische Diagnose: Alles in Goethit und Hämatit umgewandelt, in Übereinstimmung damit zeigt auch die Mikroanalyse keinen S-Gehalt.

In allen diesen untersuchten Dolomiten aber auch in den nachfolgenden Gesteinen war Gips nicht nachweisbar, gleichgültig ob es sich um paläozoische oder um jüngere Sedimente handelte.

**Tabelle 1: Dolomite aus den Ostalpen.**

Dolomite:	Fundort:	Alter:	Pyrit beobachtet:	S analytisch in Gew. %:
1. Weißer Dolomit	Plabutsch bei Graz, Stmk.	Unterdevon	—	0,02
2. Heller, gelblichgrauer Dolomit	„	Unterdevon	—	0,03
3. Graublauer Dolomit	„	Unterdevon	—	0,03
4. Dunkelgraublauer Amphiporendolomit	„	Unterdevon	—	0,06
5. Blauer Dolomit	„	Mitteldevon	+	0,05
6. Wettersteindolomit	Kreinerhütte bei Baden	Trias	—	0,03
7. Diploporen-Dolomit	Flattach in Kärnten	Trias Seidl-Winkl-Trias	—	—

sondern bloß der Goethit-Formel entspricht. Die untersuchten Vorkommen beziehen sich indes fast ausnahmslos auf Hutzonen von Erzlagerstätten. Nicht behandelt wurde das Auftreten von Eisenhydroxyd in Limonitform in Sedimenten. Dem alten Gebrauch folgend, scheint es besser, das Wort Limonit für Nadeleisenerz in feiner Verteilungsform und mit über das Formel-Wasser hinausgehenden Absorptionswassergehalt beizubehalten und den alten Begriff nicht dadurch mit einem Inhalt zu füllen, daß man nun in die Definition Jaspiskieselsäure mithineinnimmt. Hingegen erscheint es praktisch, die kritisch untersuchten, früher als Limonit bezeichneten Mineralgemenge, die BLANCHARD anführt, als limonitischen Jaspis zu bezeichnen.

## B) Steirische Marmore

1. **Heller, grauweiß geflammt er Marmor** von Salla, Weststeiermark. Vereinzelt sind Pyritkristalle zu sehen, meist aber Körnchenaggregate davon. Die Ausmessung ergab im ersten Schliff 0,9 Vol.%, im zweiten Schliff, in dem neben Pyrit auch Pseudomorphosen (Goethit) auftreten, war das Ergebnis 3,3 Vol.%. Erz: Durchmesser = vereinzelt bis 0,3 mm, meist 0,04—0,08 mm und kleiner.

Die chemische Analyse ergab einen so geringen S-Wert, daß man nicht erwartete, im Dünnschliff dieses Marmors den als Pyrit gebundenen S zu sehen. Tatsächlich aber kommt er in 2 Schliffen einzeln und in relativ großen Körnergruppen vor. Selbst wenn man von der Pyritmenge abrechnet, was in Goethit pseudomorphisiert erscheint und das ist insbesondere in einem der beiden Schliffe der größere Teil der Erzkörnchen, ergibt die Ausmessung dieser Schliffe immerhin den mindestens 10fachen S-Wert für Pyrit. Es zeigt sich damit, daß der Pyrit nach dem Konkretionsprinzip **ESKOLAs** für metamorphe Differentiation sich konzentriert und außerdem lokalisiert hat. Daher ist zwar der analytisch gefundene S-Gehalt für größere Gesteinsbereiche durchschnittlich der angegebene, der sich also in der Größenordnung vom S-Gehalt der bisher behandelten Sedimente nicht unterscheidet. Aber man kann sowohl Handstücke als auch Schliffe finden, in denen nur örtlich auf ein paar cm<sup>2</sup> der Pyrit gesammelt erscheint, wogegen unmittelbar daneben schon auf größere Gesteinsbereiche der Pyrit nicht mehr sichtbar ist.

So wie in diesem Gestein die Kalzitkörner des Marmors gegenüber nicht metamorphen Kalksteinen (und Dolomiten) eine Vergrößerung darstellen, ist dasselbe hier auch mit dem Pyrit zu konstatieren. Damit stimmt eine von **Blümel** (1939) im Bilde festgehaltene Beobachtung überein, die den schon kristallinen Schöckelkalk vom Koller-michlsteinbruch bei Graz betrifft.

2. **Weißer, mittelkörniger Marmor** von Wegscheid bei Übelbach, Steiermark. Sehr wenige Erzkörnchen (Durchmesser um 0,008 mm, selten bis 0,03 mm), wieder offenbare Pyritpseudomorphosen (Goethit), teilweise mit Würfelgestalt. Auch hier wirkt schon das Konkretionsprinzip.
3. **Feinkörniger, lichtgrauer Marmor**, St. Martin im Ennstal. U. d. M. sieht man schwarzes Pigment, das nicht Erznatur hat, sondern wohl organisch (graphitisch) ist. Ganz vereinzelt Erzkörnchen (Durchmesser = 0,03 mm bis 0,05 mm) mit gelben limonitischem Hof, also wieder Pyritpseudomorphosen (Goethit). Das Gestein ist als Ganzes scharf mechanisch geregelt, das dunkle Pigment und Glimmerschüppchen markieren ein „s“. Die Pigmentstreifen werden auch von Pyritkriställchen begleitet, auch vereinzelt Hämatitkörnchen; manchmal ist der Pyrit direkt im

Pigment eingestreut (Durchmesser = 0,008 mm und kleiner). Einschlußfreier Epidot ist ebenfalls vorhanden.

4. Feinstkristalliner, weißer, etwas grau fleckiger Marmor, St. Martin im Ennstale. Verschiedentlich tritt Roteisen pseudomorph nach Pyrit auf, ausnahmsweise auch in großen Körneraggregaten (Durchmesser = 0,02 mm bis 0,1 mm), dazu ein wenig organisches Pigment, zeilenartig angeordnet.

In diesem Marmor kommen auch Epidote vor (z. B. 0,05 mm mal 0,24 mm). Bei dieser Marmorisierung mit Epidotkristallisation wurde auch der Pyrit zerstört. Man findet nämlich Pseudomorphosen von Roteisen nach Pyrit als Einschluß in Epidot.

5. Weißer, feinkörniger Marmor, St. Martin im Ennstal. Das Pigment tritt weitgehend zurück, Erz nur in Spuren (Durchmesser = 0,01 mm und kleiner). Kein Pyrit.

**Tabelle 2: Steirische Marmore**

Marmore:	Fundort:	Alter:	Pyrit beobachtet:	S analytisch in Gew. %:
1. Heller, grauweiß geflammter Marmor	Salla, Weststeiermark	Vormesozoisch, möglicherweise	+	0,02
2. Weißer Marmor	Wegscheid bei Übelbach	paläozoisch, aus dem Gleinalmkristallin	—	0,01
3. Lichtgrauer Marmor	St. Martin im Ennstale	Vormesozoisch,	+	0,06
4. Weißer, etwas grau fleckiger Marmor		vielleicht Karbon,	—	0,02
5. Weißer Marmor		aus der Grauwackenzzone	—	0,01

### C) Kalke aus den Ostalpen

1. Kölbergit (= tektonisch entmischter Kalkmergel) von Straßgang bei Graz (Hanselmayer, 1949). Der Grundkitt besteht aus winzigen Kalkspatkörnchen (Durchmesser um 0,016 mm), die durch dünne Limonitfilme aneinandergekittet sind. Mehrere Körnchen deutlich als Pyrit (Durchmesser = 0,016 mm und kleiner) diagnostizierbar. Es gibt auch feine Kalkspatgängen mit grobem Kalkspatkornewebe. An deren Rändern konzentriert sich tiefbrauner, meist sogar opaker Limonit in Klümpchen verschiedener Formung. Außerdem ist das Gestein mit Quarzgängchen durchsetzt, in denen kein Pyrit festgestellt werden konnte. Die Ausmessung ergab 1 Vol. % Pyrit.
2. Sauberger Devonkalk, weißrötlich, vom steirischen Erzberg. Selten sind kleinste Erzpartikelchen (Durchmesser = 0,002 mm und kleiner) zu sehen. Die scheinbare Trübung bei schwacher Vergrößerung beruht darauf, daß sich im Schliiffquerschnitt mehrere Stockwerke



von Kleinstkörnern übereinander befinden, was mit stärkster Vergrößerung zu erkennen ist; die Überschneidung der Korngrenzen bewirkt den optischen Trübungseffekt.

3. **Graublauer Pentameruskalk** vom Plabutsch bei Graz. Von Pyrit ist nichts zu sehen, auch keine Beziehung zum vorhandenem Limonit herstellbar. Zahlreiche Spuren von Pigment sind vorhanden, und zwar konzentriert im feinen Detritus zwischen den Korallenästchen. Das Pigment selbst ist nicht auflösbar, es macht sich dadurch bemerkbar, daß es die Kalkspate etwas trübt.
4. **Hellgraugelblicher Flaserkalk** vom Hochtrötsch, Steiermark. (Hanselmayer 1950a). Im gesamten Schlibfbereich ist nur 1 Pyritkörnchen (Durchmesser ist 0,001 mm) zu sehen. Das würde bei gleichmäßiger Verteilung ca. 0,05 % S ergeben. In den tonig belegten, gefalteten „s“, die neben Glimmer und Quarz auch Chlorit enthalten, sind in mäßiger Konzentration Brauneisen und organisches Pigment vorhanden. Limonitische Fahnen imprägnieren das Gewebe.
5. **Flaserkalk** (fast weißer, marmorisierter Kalk mit Glimmerflasern) vom Hochtrötsch, Steiermark (Hanselmayer, 1950a). U. d. M. sieht man sparsam verteilte Brauneisenkörnchen (Durchmesser = 0,016 mm und kleiner), die den Verdacht auf Pyritpseudomorphosen erwecken. Pyrit selbst ist nur in allerkleinsten Stäubchen (Durchmesser = 0,004 mm bis 0,005 mm) nachweisbar. Das Kalkspatgefüge ist durch schwache Brauneisenfahnen wolkig angefärbt, ohne daß man dieses Erz zu Pyrit in Beziehung setzen kann. Es ist durchsetzt von ganzen Muskowitzügen, die ein gefaltetes und zerrissenes „s“ darstellen, begleitet von graphitischem Pigment.
6. **Hellblaugrauer „Schöckelkalk“** von Peggau, Steiermark. Dieses gleichmäßig gefärbte Gestein ohne Bänderung zeigt Pigmentierung durch regelmäßig verteilte organische Krümelchen, aber auch Spuren von Hämatit (Durchmesser = 0,016 mm und kleiner). Weder Pyrit noch seine Pseudomorphosen wurden beobachtet.
7. **Grauer Kornflaserkalk Nr. 2 mit Dolomitidioblasten** vom Plabutsch bei Graz (Hanselmayer, 1951). Erze: Eisenglimmer, Limonit, kein Pyrit. U. d. M. sieht man Eisenglimmer in Gestalt opaker, sechseitiger Tafelchen von großer Dünne, fast ausschließlich Schnitte (0001), strengstens eingeregelt in ac des Gefüges. Der Limonit als Besteg um die Dolomitkörner, auf Intergranularen oder Zwischenkornfugen sowie als Imprägnation auf „s“-Flächen bildet Flockenfilze, innerhalb deren die Flockenabgrenzung nicht oder nur undeutlich wahrnehmbar ist. In dünnster Schichte ist er gelb durchsichtig, braun durchscheinend oder bei zunehmender Schichtdicke opak.

### Schliffausmessungen der Eisenglimmer:

Durchmesser:	0,010 mm—0,016 mm	= 72,3 %
Durchmesser:	0,032 mm	= 20,1 %
Durchmesser:	0,080 mm	= 6,8 %
Durchmesser:	0,11 mm—0,12 mm	= 0,8 %

8. Hellgrauer Flaserkalk Nr. 3 mit tiefgrauen bis violetten glimmerigen Tonhäutchen vom Plabutsch. Das hellgraue Kalkgewebe hat Linsenbau. Zwischen den Fugen sind Tonglimmerhäutchen, in welchen sich der Eisenhydroxydgehalt (Fahnen, kleinste Körnchen und Körnchengruppen) häuft und so ein Netzwerk erkennen läßt, das makroskopisch tiefbraun bis violett erscheint. Kein Pyrit.
9. Hellgrauer Flaserkalk Nr. 5 mit hellgelben glimmerigen Tonhäutchen vom Plabutsch. Limonit sammelt sich an den Grenzen von Kalkgewebe und Tonglimmerhäutchen krustenförmig an. Einzelumrisse von Körnchen sind nicht erkennbar. Dickere Lagen sind schon opak, sehr dünne Stellen scheinen gelbbraun durch. Auch die glimmerigen Massen sind gleichmäßig limonitisch durchfärbt. In den Limonitanhäufungen sind im auffallenden Licht kleinste Pyritreste erkennbar.
10. Graugelber Flaserkalk Nr. 6 mit bräunlich-violetten Häutchen vom Kollerkogel bei Graz. Unzersetzter Pyrit ist nicht zu sehen, sondern nur Goethitpseudomorphosen darnach, vereinzelt Würfelschnitte mit Kantenlängen von 0,1 mm und etwas darunter, manchmal auch kleine Kristallgruppen mit 3—4 Individuen. Viel kleinere Kristalle (Durchmesser = 0,01 mm bis 0,004 mm) sind zahlreich in lockerer Verteilung über das Gewebe verstreut. Limonit tritt in Form feiner Flöckchen und opaker Krusten auf.
11. Gelbroter, dichter Flaserkalk Nr. 7 vom Gaisberg bei Graz. Lehmgelbe Trübung im feineren Kalkkorngewebe und anderseits Konzentration von Goethit auf „s“-Flächen. Eine Beziehung zu Pseudomorphosen scheint nicht auf. Den Goethitmassen ist Eisenocker beigemischt, was durch die Reflexfarbe kenntlich wird. Wo sich noch unzersetzter Pyrit aufhält, ist nicht feststellbar. Graphitisches Pigment ist nicht vorhanden.
12. Gelber Flaserkalk Nr. 8 mit bräunlich-violetten, tonigen Zwischenhäutchen vom Gaisberg bei Graz (Hanselmayer, 1951). In den intensiv gefärbten Tonglimmerhäutchen befinden sich feinste Rot-eisenkörnchen und -schüppchen vermischt mit Goethit; daher die Farbe bräunlichviolett. Limonit tritt in Form feiner Flöckchen und opaker Krusten auf. Goethit hat die Form sechsseitiger Scheibchen, bzw. Blätterchen. Die Korngrößen von Hämatit und Goethit halten sich um 0,015 mm und darunter.

13. Feinstkristalliner, graugelblicher, stengeliger Flaserkalk Nr. 10 vom Gaisberg bei Graz. Nachdem durch die Mikroanalyse kein Schwefelgehalt nachgewiesen werden konnte, wurde kein Dünnschliff angefertigt.
14. Dunkelgrauer Gutensteiner Kalk vom Leopoldsteiner See, SW-Ufer, Trias. Das Gesteinsgewebe ist dicht, gleichmäßig grau pigmentiert und zwar in solcher Feinheit, daß das Pigment selbst optisch nicht mehr auflösbar ist. Die Äderung ist mit weißen groben Kalkspatkörnern bewachsen. Es sind zwar einige Limonitflecken da, aber ihre Herkunft von Pyrit ist nicht nachweisbar. Pyrit oder ein anderes Erz sind nicht zu sehen.
15. Weißer, dichter Wettersteinkalk von Bleiberg, Kärnten. Ganz spärlich verteilt kommen im Dünnschliff tiefbraune Erzkörnchen (Goethit, Durchmesser = 0,03 mm und kleiner) vor. Pyrit als solcher ist nicht zu sehen. Sehr vereinzelt und unmeßbar klein tritt eine ganz lockere Durchstäubung der Karbonatkörner auf; ein Teil hiervon ist eben noch als Brauneisen in Körnchenform erkennbar, der größere Teil ist aber für eine Diagnose zu klein.
16. Lichtgrauer, fast weißer Dachsteinkalk von Hallstatt, Weg zum Salzberg. Im dichten Kalkgewebe befinden sich sehr vereinzelt Goethit-Pseudomorphosen nach Pyrit in Form von teilweise noch erkennbaren Würfeln (Durchmesser = 0,032 mm und kleiner), einzeln oder in Gruppen und außerdem limonitische Fahnen in sehr bescheidenem Umfang. Von Pyrit selbst ist nichts mehr zu sehen.
17. Fossilreicher, dichter weißer Hallstätter Kalk, Rabenstein bei Golling. Das sehr feinkörnige Grundgewebe erscheint etwas getrübt; aber auch mit der stärksten zur Verfügung stehenden Vergrößerung können Pigmentkörnchen, welche die Trübung eventuell verursachen, nicht mehr aufgelöst, geschweige denn ihrer Natur nach erkannt werden. Längs vorhandenen Klüften ziehen zarte Limonitfahnen, man bemerkt auch einzelne limonitgefärbte Stellen, sonst ist kein Erz u. d. M. sichtbar.
18. Lichtroter Adneter Kalk mit weißen, fleckenartigen Zeichnungen. Feines, fleckigrot pigmentiertes Grundgewebe mit zahlreichen Fossilschnitten. Die Rotfärbung stammt von Goethit, welcher Fossilien imprägniert und umrindet, aber auch wolkig im feinkörnigen Gesteinsgewebe verteilt ist; er kann aber mit Pyrit nicht in Beziehung gebracht werden. Organisches Pigment in winzigen Stäubchen und sehr dünner Verteilung ist in den gröber kristallinen Kalkkörnchen zu erkennen, wo es gegenüber dem trüben feinstkörnigen Grundgewebe doch etwas vergrößert erscheint. In den Räumen mit chemisch niedergeschlagenem Kalk (z. B. Adern) fehlt jeder Hinweis darauf, daß dabei Pigment oder Pyrit mitgegangen wäre.

19. Grauer, dichter Korallenkalk, Gosauschmied, obere Kreide. Der S-Gehalt ist dem Auge vollkommen verborgen, d. h. man sieht u. d. M. weder Pyrit noch Brauneisenkörner, die in Beziehung damit gebracht werden könnten. Im Bezug auf die bescheidene Quarzeinstreu wäre zu sagen, daß der grobkristalline, spätdiagenetische Kalk, der die Hohlräume auskleidet, weder Quarz (noch Pyrit) mitbringt. Der gesamte Quarz liegt in der Frühdiagenetik darinnen. Brauneisenflocken sind nur einige zu sehen, die sich in den Intergranularen ausbreiten. Feinstes Pigment organischer Natur ist vorhanden, ein Teil der Trübung wird aber sicherlich durch feinsten Tonstaub verursacht.
20. Hellbräunlichgrauer Hippuritenkalk, Gosauschmied, Oberkreide. Dichtes Grundgewebe mit einer Unzahl verschieden gestalteter Fossilbruchstücke und -umrisse. Das Pigment ist staubfein und organischer Natur. In der feinen Kalkspatmasse sind Limonitpseudomorphosen vorhanden, die aber im Bereich der größeren und gröber körnigen Fossilien, sowie im Bereich der Kalkspatanwachstgefüge fehlen. Kein Pyrit.
21. Gelblichweißer, fossilreicher, locker-poriger Leithakalk, Wildon (Steiermark). Das Schliffbild zeigt fossile Teile und dazwischen Wachstumsgewebe von Calcitkörnern in sedimentärer Anlagerung. Kein Pyrit. Man sieht wohl Limonitfetzchen, aber keine kompakten Erzkörnerchen, die man als Pseudomorphosen nach Pyrit deuten könnte.
22. Graugelblicher, schwach oolithischer Kalk des Obersarmat, Gnas, Oststeiermark. Graues, dichtes Grundgewebe mit zahlreichen Fossilischnitten, deren Bau durch gelbe Limonitimpregnation sichtlich betont wird. Auch hier ist der S-Gehalt nicht in Form von Pyrit sichtbar. Ist solcher vorhanden, dann müßte er staubförmig und gleichmäßig verteilt sein.
23. Gelblicher, lockerer und poriger Sarmat-kalk, Kumpergraben bei Obergroßau (Oststeiermark). Ziemlich häufig findet man limonitische Krümelchen, die sich meist um einen kleinen, schwarzen, bzw. tiefbraunen Kern gruppieren. Es erscheint möglich, daß sich diese Krümelchen von Pyrit herleiten, der dann vor der Verwandlung in Eisenhydroxyd in relativ großen Mengen vorhanden gewesen sein müßte, womit ja auch der Reichtum an Fossilien übereinstimmen würde.

**Tabelle 3: Ostalpine Kalke**

Kalke:	Fundort:	Alter:	Pyrit beobachtet:	S-Gehalt in Gew. %:
1. Kølbergit, gelbbraun, tektonisch entmischter Kalkmergel	Straßgang bei Graz	Unterdevon	+	0,03

Kalke:	Fundort:	Alter:	Pyrit beobachtet:	S-Gehalt in Gew. %:
2. Sauburger Kalk, weißbrötlich	Erzberg, Steiermark	Unterdevon	—	—
3. Pentameruskalk, graublauer Korallen- stock ( <i>Favosites sty-</i> <i>riacus</i> Pen.)	Plabutsch bei Graz	Mitteldevon	—	—
4. Flaserkalk, hellgrau- gelblich	Hochtrötsch bei Semriach	Devon	+	—
5. Flaserkalk, fast weiß, mit Glimmerfasern	Hochtrötsch bei Semriach	Devon	+	0,02
6. Schöckelkalk, hell- blaugrau	Peggau, Steinbruch Strauß, Steiermark	Devon	—	—
7. Kornflaserkalk Nr. 2, grau	Gaisberg bei Graz	Oberdevon	—	—
8. Flaserkalk Nr. 3, hellgrau mit violet- ten Tonhäutchen	Gaisberg bei Graz	Oberdevon	—	0,01
9. Flaserkalk Nr. 5, hellgrau mit gelben Tonhäutchen	Gaisberg bei Graz	Oberdevon	+	0,05
10. Flaserkalk Nr. 6, graugelb mit violet- ten Tonhäutchen	Kollerkogel bei Graz	Oberdevon	—	0,01
11. Flaserkalk Nr. 7, gelbrot	Gaisberg bei Graz	Oberdevon	—	0,02
12. Flaserkalk Nr. 8, gelb	Gaisberg bei Graz	Oberdevon	—	0,01
13. Flaserkalk Nr. 10, graugelblich, sten- gelig	Gaisberg bei Graz	Oberdevon	—	—
14. Gutensteiner Kalk, dunkelgrau	Leopoldsteiner See, SW-Ufer, Steiermark	Trias	—	—
15. Wettersteinkalk, weiß	Bleiberg, Kärnten	Trias	—	0,01
16. Dachsteinkalk, licht- grau, fast weiß	Hallstatt, Weg zum Salzberg	Trias	—	0,02
17. Hallstätter Kalk, weiß	Rabenstein bei Golling	Trias	—	—
18. Adneter Kalk, lichtrot mit weißen flecken- artigen Zeichnungen	Adnet, Tropfbruch	Lias	—	0,03
19. Korallenkalk, grau	Gosauschmied bei Hallstatt	Obere Kreide	—	0,02
20. Hippuritenkalk, hellbräunlich-grau		Obere Kreide	—	0,02
21. Leithakalk, gelblich- weiß, locker-porig	Wildon-Schloßberg, Steiermark	Torton	—	0,06
22. Kalk des Ober- sarmat, graugelblich, schwach oolithisch	Gnas, Oststeiermark	Sarmat	—	0,03
23. Sarmatkalk, gelblich, locker-porig	Kumpergraben bei Ober- großau, Oststeiermark	Obermiozän	—	0,02

**Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist folgendes:** Der analytische Schwefelnachweis führt in sehr vielen Fällen weiter als der durch einen Dünnschliff mögliche; denn wir sehen in mehreren Fällen namhafte Schwefelgehalte festgestellt, welchen im Schliff keine sichtbare entsprechende Mineralisation zur Seite gestellt werden kann. Hier sind wieder 2 Fälle zu unterscheiden:

- a) An Stelle des erwarteten sulfidischen Erzes trifft man überhaupt auf keine Anzeichen eines solchen.
- b) Man trifft eisenoxydische (hydroxydische) Pseudomorphosen darnach.

Sobald der Fall b) eintritt, ist es völlig überflüssig, nach einem anderen Schwefelmineral als Pyrit zu suchen, weil sich aus den Pseudomorphosen ohnedies schon eine größere Schwefelmenge als primär erschließen läßt, als nun restlich analytisch ausgewiesen wurde.

Im Falle a) müßte man eigentlich suchen, in welcher anderen Form S mineralisiert wurde. Es könnte die Eventualität, daß Sulfid-Schwefel noch im organischen Pigment gebunden ist, einige Fälle auflösen. Dann bleiben immer noch andere übrig, wo das sichtlich nicht der Fall ist. Hier müßte man in Erwägung ziehen, daß die Schwefelmineralisation zwar bereits als sulfidisches Erz vorliegt, aber in unerkennbar staubförmiger oder gar ultramikroskopischer Verteilung. Und dann bleiben noch Fälle offen, in denen die Frage berechtigt erscheint, ob nicht ein sulfatisches Mineral der Schwefelträger ist, da die angewandte Methode Gesamtschwefel registriert.

Wegen der Konzentrations- und Lösungsverhältnisse ist in Dolomiten und Kalksteinen wohl kaum an mitsedimentierten Gips zu denken. Es wäre aber örtlich zu überprüfen, ob nicht durch Schwefelsäure, die aus der Oxydation von Sulfiden produziert wird, in Camgiten eine lokale Sulfatproduktion, etwa in Form von Gips oder Anhydrit, verbreiteter sein könnte, als bisher bekannt ist.

Und schließlich ist wohl die Frage zu stellen, ob nicht schwer lösliche Sulfate in geringen Mengen in Camgiten mitsedimentiert worden sind. Wegen der zu erwartenden geringen Prozentsätze ist aber das Dünnschliffbeobachtungsverfahren nicht das geeignete Aufklärungsverfahren hierzu, sondern man müßte größere Mengen dieser Gesteine auf Schwermineralien aufarbeiten. Dies lag aber außerhalb der Zielsetzung der vorliegenden Studie.

Immerhin ergänzt die analytische Schwefelfeststellung die Schliffbeobachtung in einer recht günstigen Weise. Es zeigt sich nämlich entschieden, daß das verbreitetste Schwefelmineral in den untersuchten Gesteinen doch eben der Pyrit ist. Es zeigt sich ferner, daß analytische Mengen von 0,02 % S aufwärts bei günstigen Umständen bereits mikroskopisch wahrnehmbare Pyritgehalte bedeuten. Sinkt der Schwefelgehalt unter 0,02 % S, so ist eine mikroskopische Pyritwahrnehmung nie gelungen, ja kaum noch mittelbar durch Pseudomorphosen.

In einem einzigen von 35 Fällen (Nr. 4, Flaserkalk vom Hochtrötsch) wurde Pyrit im Dünnschliff festgestellt, obgleich die Mikroanalyse zu keinem Schwefelnachweis geführt hat. Hier ist also

durch den Zufall einer örtlichen Konzentration ein Pyritkorn sichtbar geworden, trotzdem der Gesamtschwefelgehalt des Gesteines die Höhe der mikrochemischen Schwefel-Nachweis-Grenze nicht erreichte. Sonst decken sich allgemein beidseitig negative Befunde.

Es kam indes gelegentlich vor, daß der mikroskopisch festgestellte Sulfidgehalt des Schlißbereiches erheblich größere Schwefelgehalte bedeutete, als analytisch nachgewiesen werden konnte. Vorläufig ist in dieser Hinsicht nur zu betonen, daß sich die prägnanteste Wahrnehmung dieser Art auf einen Marmor (Nr. 1, heller, grauweiß geflammter Marmor von Salla) bezog, in dem die Wirksamkeit des ESKOLAschen Konkretionsprinzipes erkannt werden konnte. Zu erwarten wäre, daß auch spätdiagenetische Prozesse in dieser Richtung verlaufen könnten.

Ein anderer Fall einer durch Metamorphose bedingten Pyritkonzentration auf örtlich überdurchschnittliche Schwefelmengen wurde von BLÜMEL (1939) aufgezeigt. Aus seiner Analyse eines hellgraublauen, gebänderten Schöckelkalkes vom Kollermichlbruch in Maria Trost bei Graz läßt sich auf Grund des ausgewiesenen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (= 0,24 Gew.%) ein Pyritgehalt von 0,36 Gew.%, entsprechend 0,19 Gew.% S errechnen. Das ist fast um das 10fache höher als der Durchschnitt bei den 35 Analysen dieser Studie (= 0,02 Gew.% S) und führt zur Frage, welchen Umständen diese Höhe zu verdanken ist. Die Antwort gibt ein bänderiger Schöckelkalk aus demselben Steinbruch, bei dem man den Eisenkies (Korn = 0,1 mm und darunter) in Lagen angereichert sieht. Mittels Auszählung erhält man für ein handgroßes Gesteinsstück etwa 1,3 Vol.% Pyrit, entsprechend 2,75 Gew.% Pyrit, entsprechend 1,4 % S. In diesem Falle ist die sichtbare Anreicherung des Pyrites ein Vielfaches (7,6fach) als beim obigen Schöckelkalk auf Grund der chemischen Analyse feststellbar war. Es scheint der Schwefel mit dem dunklen Pigment gewandert und in Lagen konzentriert worden zu sein; beim Abbau dieses Pigmentes wurde er als Pyrit ausgefällt.

Festgestellt konnte auch werden, daß die Schwefelgehalte von Camgiten des Grazer Paläozoikums und solche der alpinen Trias, Kreide und des randalpinen Tertiärs größenordnungsmäßig und durchschnittlich in ihren Prozentsätzen nicht auseinandergehen. Das ist begreiflich, wenn sich diese Schwefelmengen aus organischen Verbindungen organismischen Ursprunges ableiten. Aber außerdem zeigt sich damit, daß nicht etwa Alterung an sich zur Konkretionierung des Schwefels, bzw. des Sulfidgehaltes führt.

Allgemein wurde die Erfahrung gemacht, daß mit stärkerer Pigmentierung der Schwefelgehalt zwar weniger leicht optisch feststellbar wird, aber sich nicht in lokalen Konzentrationen sondern in positiver meist sogar etwas reichlicherer Sulfidverteilung auswirkt. Wir müssen aber erkennen, daß in keinem der untersuchten Fälle der Metallsulfidgehalt an sich auf die Färbung, bzw. Pigmentierung auffällig Wirkung hat. Diese geht vielmehr immer von organischen Pigmentmassen aus. Ob in anderen, noch nicht untersuchten Fällen, feinst verteilter Pyrit nicht doch Anteil am Pigmenteindruck solcher Gesteine hat, müßte durch weitere Feststellungen an günstigen Objekten erst im einzelnen geklärt werden.

Aus den Tabellen 1, 2 und 3 auf Seite 48, 50, 54 und 55 erhält man folgende **Durchschnittswerte**:

Ostalpine Kalke und Mergelkalke aus

Paläozoikum, Trias, Lias, Kreide, Tertiär . . . . .	<b>0,017 Gew.% S</b>
Ostalpine Dolomite, Devon und Trias . . . . .	<b>0,03 Gew.% S</b>
Steirische Marmore . . . . .	<b>0,024 Gew.% S</b>

Diese Werte gehen größenordnungsmäßig gut zusammen, unabhängig von der Vorgesichte, wenn nicht besondere Stoffwanderungen eintreten, an denen S beteiligt ist, wie z. B. beim oben erwähnten Schöckelkalk aus dem Kollermichlsteinbruch.

Ein Überblick über die eingangs dieser Studie verzeichneten 63 Schwefel-Gehalte zahlreicher nicht metamorpher mesozoischer und känozoischer Kalke (Trias, Jura, Kreide, Eozän), ferner von Zechsteinkalken und Dolomiten ergibt größenordnungsmäßig durchaus mit den von mir bearbeiteten Sedimenten vergleichbare Werte. Es kommen unter jenen nur 4 Schwefelwerte vor, die um 0,2 % liegen und damit doch schon merklich über den Durchschnitt der 35 Mikroanalysergebnisse dieser Arbeit hinausragen. Zieht man aber zum Vergleich noch die Werte der zitierten Wellenkalkstudie von SCHMITT (1934/35) heran, so sieht man, daß nur mehr ganz wenige Fälle in der Größenordnung meiner Ergebnisse liegen. Einige Zahlenwerte sind um 0,2 %, das wäre in der maximalen Höhe der einleitend verglichenen Gesteine, aber die erdrückende Mehrzahl ist sprunghaft höher — 0,4 % bis 0,8 % S — ein paar Einzelfälle zeigen sogar bis zu 1,36 % S an.

Man kann gegenwärtig angesichts dieser Lage noch nicht folgern, daß diese — gegenüber den von mir erhaltenen — höheren Schwefelgehalte auf jüngeres Alter oder auf metamorphe Stoffwanderung zurückzuführen wären. Es sind vielmehr spezifische und zeitlich-örtliche besondere Verhältnisse; die den S-Gehalt so emportreiben (z. B. Cölestin u. a.).

Schon primär zeigt es sich ja, daß die Organismen, je nach ihrer zoologisch-systematischen Stellung sich zur Gänze oder in bestimmten Skelett- und Gehäuseteilen merklich im S-Gehalt unterscheiden (GMELIN, 1953:103).

Als **Gesamtdurchschnitt** aus den 35 Schwefelanalysen dieser Studie erhält man **0,02 Gew.% S**. Dazu gibt es in der Literatur noch folgende vergleichbare Mittelwerte:

Durchschnitt aus 345 Kalksteinanalysen (Clarke, 1924:30) S = 0,09 %, SO<sub>3</sub> = 0,05 %.

Durchschnitt aus 498 Baukalksteinen (Clarke, 1924:564) S = 0,07 %, SO<sub>3</sub> = 0,07 %.

Unter diesen aber gibt es Fälle mit 0,05 % SO<sub>3</sub> (= 0,02 % S) aus Massachusetts und 0,07 SO<sub>3</sub> (= 0,028 % S) aus Kansas.

Magmatite, Durchschnitt (Clarke, 1924:29) S = 0,052 %.

Lithosphäre, Gewichts-durchschnitt (Clarke, 1924:34) S = 0,049 %, SO<sub>3</sub> = 0,026 %.

Durchschnittswert der 10 mille crust, magmatische und sedimentäre Gesteine (Clarke-Washington, 1924:34) S = 0,052 %.

Durchschnittliche Zusammensetzung sedimentärer Gesteine (Clarke-Washington, 1924:29) SO<sub>3</sub> = 0,54 % (= 0,216 % S).



Diese Mittel liegen fast alle wesentlich höher als die nicht allein von mir ermittelten Schwefelgehalte ostalpiner Kalke, Dolomite und Marmore, sondern auch als zahlreiche von mir anfangs gebotene Vergleichswerte von Mitteldeutschland.

Das würde bedeuten, daß in unseren Camgiten keine Schwefelkonzentration gegenüber dem Magmatit- und Lithosphärenmittel eintritt, sondern im Gegenteil eine Verdünnung, wogegen bestimmte andere Sedimente (siehe obiges Mittel), insbesondere auch Tone, den S aus diesen primären Quellen zu konzentrieren imstande sind.

In den eingangs zitierten Arbeiten findet sich kein Hinweis darauf, daß der dort ausgewiesene Schwefel eines anderen als sedimentären Ursprunges wäre; aber auch bei den Schwefelgehalten, welche sich in unseren alpinen Sedimenten feststellen ließen, liegt keine Andeutung vor, daß es sich um hydrothermal zugeführte Sulfide handeln würde. Es wäre zu erwarten, daß sich für den letzteren Fall der Pyrit doch auf Adern mit Gangart finden würde, eventuell mit imprägnativ verteilten Sulfiden in kontrollierbarer Nähe von solchen Aderchen. Das war aber nirgends der Fall. Hingegen erhärtet der auffällige Zusammenhang mit organischer Pigmentierung, bzw. chemisch festgestellten organischen Stoffteilen (z. B. LEITMEIER (1950) zitiert S. 255 eine Carraramarmor-Analyse mit 0,0079 % „organischer Substanz“, wobei dieser Marmor doch als sehr rein bekannt ist), ebenfalls die Ableitung von organisch produziertem Schwefel.

Zum Schlusse möchte ich es nicht versäumen, Herrn Dozenten Dr. E. W i e s e n b e r g e r, derzeit Berlin, der mir auf mikroanalytischem Gebiet mit Rat und Tat zur Seite stand, herzlichst zu danken.

### L i t e r a t u r

- BLANCHARD ROLAND, 1944: Chemical and Mineralogical composition of twenty typical „Limonites“. The American Mineralogist, 29, 111.
- BLANCK E., PASSARGE S., RIESER A., 1926: Über Krustenböden und Krustenbildungen wie auch Roterden, insbesondere ein Beitrag zur Kenntnis der Böden Palästinas. Chemie der Erde, 2, 348.
- GIESECKE F., 1928: Über die Entstehung der Roterde im nördlichen Verbreitungsgebiet ihres Vorkommens. Chemie der Erde, 3, 44.
- DÖRFELDT W., 1931: Über spanische Roterden. Chemie der Erde, 6, 60.
- MUSIEROWICZ A., 1931: Nochmals zur Kenntnis der Roterde der Mittelmeerländer. Chemie der Erde, 6, 381.
- GIESECKE F., 1931: Beiträge zur Kenntnis der Böden der Argolis. Chemie der Erde, 6, 578.
- OLDERSHAUSEN E. v., MAURMANN G., 1932: Über Roterdebildungen im und auf Zechsteinkalken im mittleren Deutschland. Chemie der Erde, 7, 620.
- CREDNER W., OLDERSHAUSEN E. v., 1934/35: Beiträge zur chemischen Verwitterung und Bodenbildung in Siam. Chemie der Erde, 9, 419.
- OLDERSHAUSEN E. v., 1936: Über rezente und fossile Roterde-(Terra-rossa-)Bildung, insbesondere im Gebiet der südlichen Frankenalb, des Altmühltalgebirges. Chemie der Erde, 10, 1.

- MELVILLE R., BOCHT B., 8: mit WELTE E., 1942: Über Roterdebildung auf Zechsteinkalk und devonischem Massenkalk im Gebiete Westdeutschlands. *Chemie der Erde*, 14, 272.
- BLÜMEL Otto, 1939: Gesteinskundliche Beiträge zur Kenntnis von Absatzgesteinen der Grazer Umgebung und ihre Anwendung auf Fragen der Gesteinsmetamorphose des mittelsteirischen Kristallins. Univ. Graz, 1. Unveröffentlichtes Manuskript.
- CLARKE F. W., 1924: The data of Geochemistry. U. S. G. S. Bulletin, 770, 1.
- WASHINGTON H. S., 1924: The composition of the Earth crust. U. S. G. S., Prof. Paper, 127, 1.
- DISCHENDORFER O., 1924: Über die Ursache des Geruches der Stinkmarmore. *Centralblatt f. Min. etc.*, 2, 45.
- EHMANN A. Emil, 1931: Über die Entstehung württembergischer Bohnerze. *Chemie der Erde*, 6, 117.
- GMELINs Handbuch der anorganischen Chemie, 1953: 8. Auflage, Band: Schwefel, Teil A, Lieferung 2, 1.
- GOLDSCHMIDT V. M. und STROCK L. W., 1935: Zur Geochemie des Selens II. *Nachrichten v. d. Ges. d. Wiss. Göttingen, Math. physik. Kl.* 1, Nr. 11, bes. S. 136.
- HANSELMAYER Josef, 1949: Beiträge zur Sedimentpetrographie der Grazer Umgebung I: Die Braungesteine (Kölbergit) des Bergzuges Plabutsch-Buchkogel. *Jahresbericht des 3. B. Rg. f. M.*, Graz, 7.
- 1950a: Petrographische Studien an Hochtrösch-Diabasen einschließlich einer kurzen Charakteristik der mit ihnen auftretenden Tonschiefer. *Sitzungsber. Akad. Wiss., Wien, Math. naturw. Kl., Abt. I*, 159, 1.
- 1950b: Chemische Untersuchungen an devonischen Dolomiten des Bergzuges Plabutsch-Buchkogel bei Graz. *Heidelbg. Beitr. Mineral. u. Petrogr.* 2, 210.
- 1951: Der Chemismus oberdevonischer Flaserkalkes des Gaisberges bei Graz. *Heidelbg. Beitr. Mineral. u. Petrogr.* 2, 492.
- 1952: Beiträge zur Sedimentpetrographie der Grazer Umgebung II: Petrographie und Chemismus der Dolomite des Plabutsch-Buchkogel-Bergzuges bei Graz. *Mitt. Naturw. Ver. Steiermark*, 81/82, 117.
- HOPPE W., 1930: Untersuchungen über Verwitterung und Bodenbildung des Muschelkalkes der Umgebung von Jena. *Chemie der Erde*, 5, 165.
- HÜBL Harald Hans, 1942: Chemisch-petrographisch-technische Untersuchungen an Schöckelkalken (Steiermark), I. Teil: Zur Chemie und Petrographie der Schöckelkalkes und ihrer Rückstände. *Zentralbl. f. Min. etc., Abt. A*, Nr. 5, 60.
- LANG R., 1922: Die Verwitterung. *Fortschr. d. Min. etc.* 7, 175.
- LEITMEIER, 1950: Einführung in die Gesteinskunde. Springer, Wien.
- MAURMANN G., 1931: Über roterdeähnliche Böden auf Kalksteinen Mitteldeutschlands. *Chemie der Erde*, 6, 77.
- PREGL F. und ROTH H., 1947: *Quantitative organische Mikroanalyse*. 5. Aufl. Wien, 1, bes. 152.
- SANDER B., 1948: Einführung in die Gefügekunde der geologischen Körper. I. Teil: Allgemeine Gefügekunde und Arbeiten im Bereich Handstück bis Profil. Springer, Wien, 1.
- SCHMITT Ph., 1934/35: Zur Petrogenese des fränkischen Wellenkalkes. *Chemie der Erde*, 9, 321.

Anschrift des Verfassers: Prof. Dr. Josef Hanselmayer, Graz, Eggenberg, Gallmeyergasse 25.