

## Zur Verteilung der Begleitelemente in rhomboedrischen Karbonaten

(Mineralogische Bemerkungen zu H. Haas: Die Begleitelemente in rhomboedrischen Karbonaten)

Von H. Meixner, Knappenberg

(Lagerstätten der Österreichischen Alpine-Montangesellschaft)

*(Erste Feststellungen über die Verteilung von Neben- und Spurenelementen in rhomboedrischen Karbonaten verschiedener Lagerstättentypen der Ostalpen.)*

*(First reference to the distribution of secondary elements and traces of elements in rhombohedral carbonates of the different types of mineral deposits of the Eastern Alps.)*

*(Première constatation sur la répartition des éléments secondaires dans les carbonates rhomboédriques de différents types de gisements des Alpes orientales.)*

In einer anderen gleichzeitig in dieser Festschrift erscheinenden Arbeit (6) habe ich mich in einem anderen Zusammenhange mit Magnesit-, Eisenspat- und Mg-Fe-Mischkarbonatanalysen von Ostalpenvorkommen beschäftigt und dabei feststellen müssen, daß es fast gar keine neueren chemischen Untersuchungen an mineralogisch als homogen befundenem Material gibt und daß die vorhandenen älteren Analysen nahezu ausschließlich nur die Hauptelemente Mg und Fe, die Nebenelemente Ca und Mn und „Unlöslich“ oder „SiO<sub>2</sub>“ ausweisen.

Von weiteren Nebenelementen ist bisher so viel wie nichts bekannt gewesen, von Spurenelementen liegen nur vereinzelte Daten z. B. von Köhler-Leitmeier (5) oder neuerdings wieder von Haberlandt (3, S. 623 ff.) vor, die durch Lumineszenzuntersuchungen an Kalkspat gewonnen werden konnten. Auf diesem Wege ist aber nur eine begrenzte Anzahl von Elementen erfaßbar und die Deutung der Leuchterscheinungen ist noch nicht in allen Fällen gelungen.

Hauptzweck der vorstehenden Arbeit von H. Haas (2) sollten also erste Hinweise auf bisher in unseren rhomboedrischen Karbonaten übersehene Nebenelemente sein, sowie auf Spurenelemente, soweit sie ohne Anreicherungsverfahren spektrochemisch nachgewiesen werden können. Trotzdem dabei schon um 150 Proben bearbeitet wurden, sind wir uns bewußt, daß dies nur ein Anfang sein kann, daß der jetzige Zeitpunkt für weitreichende Schlüsse noch verfrüht ist und wir hoffen in den nächsten Jahren diese Untersuchungen systematisch gemeinsam noch weiter fortsetzen zu können.

Entgegen verschiedenen neueren Arbeiten, in denen spektrochemisch Glieder ganz anderer Mineralgruppen untersucht worden sind und bei denen die Verfasser in der Lage waren, die Mengen der Spurenelemente in % oder in g/to zu fassen, erfolgt hier die Elementangabe in anderer Weise. Nach den Erfahrungen im Radentheiner Forschungslaboratorium (4), in dem in den letzten Jahren über 20.000 Aufnahmen durchgeführt worden sind, muß bei den Karbonaten bei Fremdzusätzen für Eichaufnahmen sehr vorsichtig verfahren werden.

Für die vorstehende Arbeit von H. Haas (2) verdanken wir je 23 Proben den Koll. O. Friedrich (Mineralog. Inst. d. Montanist. Hochschule

Leoben) und E. Krajicek (Mineralog. Abt. d. Landesmuseums Joanneum in Graz), während 100 von mir gelieferte Proben teils der „Hüttenberger Werkssammlung“, teils den Sammlungen von Bergdirektor Dipl.-Ing. K. Tausch und Dipl.-Ing. K. Matz entnommen sind, oder aus umfangreichen eigenen Materialsammlungen herrühren. Allen Beteiligten sei für ihre Hilfe bestens gedankt.

Wir haben uns bemüht, frisch abgeschlagene, lupen- bzw. binokular-mikroskopisch als möglichst rein befundene Proben zu gewinnen, die entweder von Kristallen auf Klüften (xx) oder von Spaltstücken (#) aus dem Gesteins- (Erz-, Gangart-) Bestände stammen. Bei dem von mir gelieferten Material sind in vielen Fällen bereits optische, kristallographische oder spezifische Gewichtsbestimmungen (Berman-Mikrowaage) vorgenommen worden, um die mineralogische Bezeichnung der Proben festzulegen; insgesamt hält sich die Namengebung der Proben aber oft an die Sammlungsetiketten und an die im Schrifttum für die betreffenden Lagerstätten üblichen Namen. Nach den Ergebnissen der spektrochemischen Untersuchungen werden in einigen Fällen zu einem späteren Zeitpunkt noch ergänzende Untersuchungen erforderlich sein. Damit im Einklang stehen Erfahrungen, die kürzlich bei der Neubearbeitung von Mg-Fe-Mischkarbonaten gemacht worden sind (6).

Weiterhin schien es von großem Interesse, ob der nach der geschilderten Methodik spektrochemisch feststellbare Elementbestand es gestatten würde, Leitelemente auszusondern, die Hinweise auf die Mineralbildung und auf die Lagerstättenentstehung geben würden. Die Auswahl des Probematerials ist bereits von solchen Fragestellungen beeinflusst; außerdem wurde z. B. auf Gleich- und Ungleichmäßigkeiten innerhalb einer Lagerstätte nach Ort und Jahr der Aufsammlung, nach der Kristalltracht, nach den Mineralsukzessionen auf einer Stufe, nach bereits erkannten Bildungsunterschieden usw. geachtet. Genauere Aufzeichnungen darüber liegen für jede Probe vor, auf sie soll im einzelnen erst später an Hand eines größeren Materials zurückgekommen werden.

Nach Mineralgruppen aufgegliedert, enthält das vorliegende Material

21 „Magnesite“

31 „Siderite“

- 12 Mg-Fe-Mischkarbonate
- 19 Kalkspäte
- 46 „Dolomite“
- 20 Proben Braunspat bis Ankerit.

Nach Lagerstätten und Fundorten geteilt, ergibt sich die folgende Aufstellung:

Aus Magnesitlagerstätten:

- Arzbachgraben / Neuberg (Nr. 134)
- Asturreta / Spanien (Nr. 15—17, 28—32)
- Erhard / Breitenau (Nr. 14, 18, 19)
- Kaswassergraben / Großreifling (Nr. 96, 111)
- Leogang (Nr. 139)
- Mariazell (Nr. 146)
- Oberdorf a. d. L. (Nr. 12, 13, 20—27, 33—36, 49, 99)
- Radenthein (Nr. 98)
- Sunk / Trieben (Nr. 41, 54, 143, 145, 147)
- Tux, Umgebung (Nr. 4—11, 101, 102)
- Veitsch (Nr. 144)
- Wald (Nr. 47)

Aus Talklagerstätten:

- Greiner (Nr. 136)
- Hirt (Nr. 38—40)
- Ingelsberg / Gastein (Nr. 44)
- Peitler / Rennweg (Nr. 109)
- Rabenwald (Nr. 105)
- Schellgaden (Nr. 100, 141)

Aus Fe-Lagerstätten:

- Arzbach / Vorau (Nr. 124)
- Dienten (Nr. 113, 128, 135)
- Felixbau / Hüttenberg (Nr. 61, 65, 80)
- Fluderalpe / Seewiesen (Nr. 149)
- Fürbach / Wagrein (Nr. 115)
- Gollrad (Nr. 107)
- Hirschwang (Nr. 121)
- Höllgraben / Werfen (Nr. 137, 138)
- Hohentwiel / Pongau (Nr. 114)
- Hüttenberger Erzberg (Nr. 1, 2, 57—60, 62—64, 66—69, 76—79, 81—90)
- Olsa / Friesach (Nr. 3)
- Pitten (Nr. 125)
- Sohlenalpe / Veitsch (Nr. 55, 106, 142, 150)
- Steirischer Erzberg (Nr. 45, 46, 52, 124, 130, 131, 148)
- Turnhof / Flachau (Nr. 37, 116)
- Turrach (Nr. 91, 108)
- Veitsch (Nr. 133)
- Waldenstein (Nr. 126)
- Wölch (Nr. 95)

Gangarten aus Cu-Lagerstätten:

- Giglerbaue (Nr. 119)
- Hammergraben / Radstadt (Nr. 112)
- Larzenbach (Nr. 118)
- Mitterberg (Nr. 43, 50, 51, 56, 70—75, 93, 117)
- Schwabegg (Nr. 123)
- Seekar (Nr. 110)

Aus anderen Lagerstätten und Vorkommen:

- Bachleralpe / Pregratten (Nr. 140)

- Eisenkappel (Hg) (Nr. 120)
- Raibl (Pb-Zn) (Nr. 92)
- Rotgülden (As) (Nr. 122)
- Schellgaden (Au) (Nr. 132)
- Schmirn (Nr. 53)
- Traversella (Nr. 94)
- Unterlaussa (CaF<sub>2</sub>) (Nr. 48)
- Untersulzbachtal (Nr. 42)
- Wallhoralpe (Nr. 97)

Besondere Sensationen, wie es etwa die Auffindung eines Ceriumankerits (Codazzit) gewesen wäre, sind nicht herausgekommen; es ist mir auch nicht bekannt, ob die spektrochemische Methodik zur Feststellung von Ce-La-Gehalten überhaupt geeignet ist.

Die Hauptmetalle (Mg, Fe, Ca, ± Mn) der rhomboedrischen Karbonate finden sich meistens in der Kolonne „stark“ der Tabellen von H. Haas; jedoch ist es ganz auffällig, daß einige Male bei manchen sicher richtig bezeichneten Mineralen (z. B. einigen Dolomiten, Mg-Fe-Mischkarbonaten und sogenannten „Sideriten“) Ca bzw. Fe erst in der Kolonne „mittel“ aufscheinen. Unter „mittel“ treffen wir in relativ wenigen Fällen gelegentlich auch schon die Elemente Al, K?, Si, Sr und Ti.

Außer diesen Nebenbestandteilen bringt die Kolonne „schwach“ noch Ag, B, Cr, Cu, Na, Sn? und Zn, während unter „Spuren“ außer den bisher aufgezählten, gelegentlich noch Ba, Co?, Ni? und V? beobachtet worden sind.

Der Gehalt an Nebenbestandteilen und Spuren ist trotz der Herkunft des Materials aus einer ganzen Reihe verschiedenartiger Erz- und Mineralagerstätten der Ostalpen überraschend gleichförmig.

Besonders auffallend sind das in nahezu jeder Probe nachgewiesene Strontium und ähnlich häufig treten auch Silber und Kupfer auf. Strontium ist durchaus nicht nur in den Karbonaten jener Lagerstätten zugegen, aus denen bereits eigene Strontiumminerale (Strontianit und Zölestin) bekannt sind, sondern auch in den anderen, denen selbständige Sr-Minerale bisher fehlen, und noch dazu in gegenüber „Spuren“ offensichtlich sogar erheblicheren Mengen. Diese Verbreitung des Strontiums kommt nicht ganz überraschend, die Diskussion der Vorkommen von Strontianit und Zölestin aus dem Ostalpenraum erwies diese Minerale als Durchläufer in recht verschiedenen Lagerstättentypen (7). Sr ist also in ziemlich sämtlichen Sideriten, Magnesiten, Kalkspäten und Dolomiten-Ankeriten der Spatlagerstätten zugegen, auch in Dolomit aus Antigorititen (Hirt, Peitler, Greiner). Gerade der „salinare“ Magnesit vom Kaswassergraben zeigt in der einen Probe kein Sr, in der anderen bloß Spuren davon.

Nach Noll (8, S. 516) gestattet die optische Spektroskopie (ohne chemische Anreicherungen) die Bestimmung bis herunter auf 0,001% SrO. Der Gehalt an Sr in Eruptivgesteinen wird in den Lehrbüchern mit 0,02 bis 0,03% angegeben. Noll (8, S. 548/549) fand in sedimentären Kalksteinen und Dolomiten sowie Kalkversteinerungen SrO in

Mengen zwischen 0,01 und 0,5 Gew.%, in einem Cumberlander Kalkspat < 0,03 %. In diesem Zusammenhang wäre es sehr interessant, wenn für unsere verschiedenen Ostalpen-Späte, die unter „mittel“, „schwach“ und „Spuren“ ausgewiesenen Sr-Beobachtungen ergänzend quantitativ ausgewertet werden könnten.

Weit verbreitet sind, wie schon erwähnt, Ag und Cu, und durchaus nicht nur in den Cu-Erzlagerstätten. Genetisch voll parallelisierbare Proben aus derselben Lagerstätte stimmen in ihren Nebenbestandteilen ganz und gar nicht immer voll überein.

Ba ist in unseren Karbonaten bloß in einem einzigen Dolomit von Oberdorf angetroffen worden; aus der Magnesitlagerstätte Oberdorf, aus der die betreffende Probe stammt, sind Bariumminerale bisher unbekannt, wohl aber wurde in der benachbarten Talklagerstätte Oberdorf ein einziges Mal um 1913/14 Baryt in geringen Mengen nachgewiesen.

Die Magnesite und Dolomite von Asturreta (Spanien) fügen sich auch in den Neben- und Spurenelementen ganz den Beispielen aus den Ostalpen an.

Einige Bestandteile (Si, Al, K, Ti) werden sich bei den metasomatischen Verdrängungsspäten voraussichtlich zwanglos auf Relikte zurückführen lassen.

Neben der Vergrößerung des Materials im Sinne der bisher geübten Auswahl zeigt sich nun schon die Notwendigkeit, bei weiteren Untersuchungen auch auf das nicht metasomatierte Muttergestein außerhalb der Lagerstätten zurückzugreifen, um weitere Vergleichsmöglichkeiten zu gewinnen.

Das in bezug auf die Zahl der Vorkommen immerhin bereits einigermaßen breite Untersuchungsmaterial scheint kaum Aussicht zu bieten, unter den spektrochemisch nachgewiesenen Bestandteilen „Leitelemente“ zu finden, die auf unterschiedliche Bildungsbedingungen Hinweise liefern könnten. Eine neuere und eingehende spektrochemische Untersuchung von S. Gavelin und Gabrielson (1) an sulfidischen Erzen aus dem Skellefte Gebiet (Schweden) zeigt auch, daß „Leitelemente“ selbst in solchen Lagerstätten für genetische Typisierungen sehr schwer zu finden sind.

### Zusammenfassung

Zur spektrochemischen Untersuchung durch H. Haas (2) gelangten 21 Magnesite, 31 Siderite, 12 Mischkarbonate der Reihe  $MgCO_3 - FeCO_3$ , 19 Kalkspate, 46 Dolomite und 20 Braunspate bis Ankerite. Mit Ausnahme von 8 Proben aus der spanischen Magnesitlagerstätte Asturreta, stammt das ganze Material aus den Ostalpen, und zwar 42 aus Magnesit-, 9 aus Talk-, 61 aus Eisen-, 17 aus Kupfer- und 10 aus andersartigen Lagerstätten.

Der Bestand an Neben- und Spurenelementen ist in fast allen Karbonaten auffallend ähnlich. Besonders Strontium, Silber und Kupfer sind allgemein verbreitet. Für genetische Deutungen brauchbare „Leitelemente“ sind nicht gefunden worden. Eine weitere Auswertung soll erst an Hand eines größeren Materials erfolgen.

### Summary

Twentyone samples of magnesite, thirtyone of siderite, twelve of mixed carbonates of the  $MgCO_3 - FeCO_3$  series, nineteen of calcite, forty-six of dolomite and twenty of brownspar, including ankerite were spectrochemically analysed by H. Haas (2). All these samples, with the exception of eight from the Spanish magnesite deposit of Asturreta, originated from the Eastern Alps, namely: forty-two from magnesite, nine from talcum, sixtyone from iron ore, seventeen from copper and ten from other deposits.

The contents of secondary elements and of those present only in traces are in almost all carbonates strikingly similar. Particularly strontium, silver and copper are of general occurrence. Elements that might serve as guides for a genetic interpretation could not be found. When more ample sample material will be available, the results so far obtained will be more extensively utilized.

### Résumé

Les minerais examinés spectrochimiquement par Mlle H. Haas étaient les suivants:

21 de échantillons de magnésiens, 31 de sidérites, 12 de carbonates mixtes du système  $MgCO_3 - FeCO_3$ , 19 de spaths calcaires, 46 de dolomies, et 20 de spaths brunissants jusqu'à des ankerites. A l'exception de 8 échantillons du gisement espagnol de magnésie d'Asturreta, tous les échantillons provenait des Alpes orientales à savoir 42 de gisements de magnésie, 9 de talc, 61 de fer, 17 de cuivre et 10 en provenance d'autres gisements.

La teneur en éléments secondaires est très analogue dans tous les carbonates. Surtout le strontium, l'argent et le cuivre sont très généralisés. — Des „Leitelemente“ permettant l'interprétation génétique n'ont pas été trouvés. Une interprétation ultérieure suivra dès qu'un plus grand nombre d'échantillon sera disponible.

### Literaturverzeichnis

- (1) Gavelin, S., und O. Gabrielson, Spectrochemical investigations of sulphide minerals from the ores of the Skellefte District. Sver. Geol. Undersökning, Avh. och uppsatser Ser. Årsbok 41, Stockholm 1947, 1—45.
- (2) Haas, H., Die Begleitelemente in rhomboedrischen Karbonaten. Radex-Rundschau, 1953.
- (3) Haberlandt, H., Neue Lumineszenzuntersuchungen an Fluoriten und anderen Mineralien IV. Sitzber. d. Akad. d. Wiss., Math. nat. Kl., I, 158, Wien 1949, 609—646.
- (4) Kahler, F., — H. Haas und Chr. Fischer: Die spektrochemische Analyse von Magnesit. Radex-Rundschau, 1952, 33—45.
- (5) Köhler, A., und H. Leitmeier, Das Verhalten des Kalkspates im ultravioletten Licht. Zentralbl. f. Min., A, 1933, 401—411.
- (6) Meixner, H., Mineralogische Beziehungen zwischen Spatmagnetit- und Eisenspatlagerstätten der Ostalpen. Radex-Rundschau, 1953.
- (7) Meixner, H., Mineralogisches zu Friedrich's Lagerstättenkarte der Ostalpen. Radex-Rundschau, 1953.
- (8) Noll, W., Geochemie des Strontiums. Chemie der Erde 8, 1934, 507—600.