

Sitzung der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse
vom 9. März 1978

Sonderabdruck aus dem Anzeiger der math.-naturw. Klasse der
Österreichischen Akademie der Wissenschaften, Jahrgang 1978, Nr. 2

(Seite 34 bis 41)

Das wirkl. Mitglied Josef Zemann legt für den Anzeiger
eine Arbeit vor:

„Calcium-Gehalte in ostalpinen Baryten.“ Von
Werner Tufar, Marburg/Lahn.

Baryt tritt in den Ostalpen in einer Reihe verschiedener
Erzlagerstätten als typische Gangart auf, zum Teil liegen auch
fast monomineralische Schwespat-Vorkommen vor. Beispiele
sind u. a. Vorkommen im Semmering- und Wechselgebiet,
Blei-Zink-Lagerstätten im Grazer Paläozoikum oder die Baryt-
Mineralisation vom Großkogel bei Brixlegg in der Grauwackenzone
Nordtirols.

Eine Untersuchung der Strontium-Gehalte ostalpiner Baryte
durch W. Tufar (1965) zeigte, daß signifikante Unterschiede
auftreten und eine genetische Unterscheidung von Baryt-
Mineralisationen mit Hilfe des Strontium-Gehaltes möglich ist.
So weisen die Schwespat-Lagerstätten des Grazer
Paläozoikums, charakteristisch für syngenetische Bildungen,
niedrige Strontium-Konzentrationen auf und entsprechen dem
Typ Meggen a. d. Lenne bzw. Rammelsberg im Harz. Die relativ
hohen Strontium-Gehalte der Baryte vom Großkogel bei Brixlegg
(Tirol) in der Nördlichen Grauwackenzone sprechen dagegen
eindeutig für eine hydrothermale Gangvererzung im unterdevoni-
schen Schwazer Dolomit.

Derartige Ergebnisse waren eigentlich zu erwarten, da
 $Ba[SO_4]$ und $Sr[SO_4]$ nicht nur isotyp, sondern auch isomorph
mischbar sind und der isomorphe Einbau von Strontium in
Baryt von den geologischen Bedingungen der jeweiligen (Erz-)
Mineralisationen abhängig ist.

Als Mischkristall ist auch Calcio-Baryt, $(Ba, Ca)[SO_4]$,
bekannt (vgl. z. B. H. Strunz 1970).

In bezug auf den Ionenradius ist für einen isomorphen Einbau in Baryt der Unterschied zwischen Barium und Calcium etwas größer als der zwischen Barium und Strontium. Die effektiven Ionenradien betragen nach R. D. Shannon und C. T. Prewitt (1969, 1970) für $\text{Ba}^{[12]}$ 1,60 Å, $\text{Sr}^{[12]}$ 1,40 Å und $\text{Ca}^{[12]}$ 1,35 Å.

Es stellte sich somit die Frage, ob eine genetische Unterscheidung ostalpiner Baryte auch mit Hilfe ihrer Calcium-Gehalte möglich ist.

Wie aus dem umfangreichen Schrifttum (vgl. z. B. L. Baumann 1958, H. Bolduan et al. 1961, F. Buschendorf und H. Puchelt 1966, H. Gundlach 1959, H. Puchelt 1967, R. Starke 1962, 1964, G. Tischendorf 1955, 1962, W. Tufar 1965) zu entnehmen ist, befassen sich zwar zahlreiche Arbeiten sehr eingehend mit der Strontium-Verteilung in Baryten, dagegen liegen aber nur relativ wenige Untersuchungen vor, die auf die Calcium-Gehalte von Schwerspäten eingehen.

Untersuchungen des Calcium-Gehaltes von Baryt führten z. B. L. Baumann (1958), H. Bolduan et al. (1961) und G. Tischendorf (1962) durch. Während L. Baumann (1958) im Baryt I der „eba-Formation“ (Eisen-Baryt-Formation) Freibergs $<< 0,01-0,21-1,8\%$ CaSO_4 , im Baryt II $< 0,01-1,05-4,5\%$ CaSO_4 ermittelte, fanden H. Bolduan et al. (1961) in einigen Baryt-Proben des Harzes 110—1 000 ppm CaSO_4 .

Bei den vorliegenden Untersuchungen wurde die Reinheit der Baryt-Proben unter dem Mikroskop geprüft und etwaige noch vorhandene Fremd Beimengungen aussortiert. Bereits vorher waren mit Schwereflüssigkeiten Verunreinigungen abgetrennt worden. Außerdem wurden die Proben mit konzentrierter Salzsäure abgeätzt, um letzte Spuren von Karbonaten, die die Meßergebnisse verfälscht hätten, zu entfernen. Dies war notwendig, da Baryte häufig mit Karbonaten (Calcit, Dolomit usw.) verwachsen sind.

Die Bestimmung des Calcium-Gehaltes der Baryte erfolgte röntgenfluoreszenzanalytisch nach der Additionsmethode. Die so gefundenen Calcium-Gehalte der Schwerspäte wurden zusätzlich mittels Atomabsorptions-Analyse überprüft und sind in Tabelle 1 angeführt. Tabelle 2 enthält zum Vergleich die Calcium-Gehalte einiger mitanalysierter ausländischer Baryt-Proben.

Wie aus den vorliegenden Ergebnissen ersichtlich ist, weisen die untersuchten Baryte in bezug auf den Calcium-Gehalt relativ kleine Schwankungen auf. Die Schwerspäte (vgl. Tabelle 1—2) enthalten zwischen 0,08—0,12% CaSO_4 , durchschnittlich um

Tabelle 1
Calcium-Gehalte ostalpiner Baryte

Fundort	<i>ppm CaSO₄</i>
1. Nördliche Kalkalpen	
Prigglitz	1 070
2. Nördliche Grauwackenzone	
Hirschwang, unterste Halde	920
Brixlegg, Großkogel.....	920
Brixlegg, Großkogel.....	810
Brixlegg, Großkogel.....	870
Brixlegg, Großkogel.....	900
Brixlegg, Großkogel.....	880
3. Grazer Paläozoikum	
Rabenstein/Frohnleiten	930
Talgraben/Frohnleiten	920
Glück Auf! bei Peggau	840
Deutschfeistritz.....	860
Arzwaldgraben/Waldstein	770
Arzwaldgraben/Waldstein	800
Ob. Schieferstollen, Übelbach	910
Gstettner-Stollen, Guggenbach	850
Gstettner-Stollen, Guggenbach	840
Affenthal, E Weizklamm	910
Schrems, Talhalde	870
Riegel, S Kathrein a. O.	990
Fürstbauer, Rechberg	810
4. Gurktaler Decke	
Christophberg	880
Christophberg	1 200
5. Mittelostalpinen Altkristallin	
Oberzeiring	900
Oberzeiring	960
Hüttenberg, Heinrichsohle, E-Lager	920
Hüttenberg	840
6. Permomesozoikum des Semmering- und Wechselgebietes	
Probeschurf Wiesenhöhe, NNW P. 1246	880

Fundort	ppm CaSO ₄
Probeschurf Wiesenhöhe, NNW P. 1246	930
Kleinkogel, Mulde NE Gipfel	1 120
Kleinkogel, Mulde NE Gipfel	1 100
Kleinkogel, SW-Hang, Elfriedestollen	1 040
Otterthal, S-Fuß Großer Otter	830
Otterthal, S-Fuß Großer Otter	870
Erzkogel, Stollen bei zirka 1 426 m SH	960
Erzkogel, P. 1446, „Tagbau“	1 010
Hirschenkogel, W-Kamm, 1 160 m SH	970
Arzberg ober Waldbach	1 170
Arzberg ober Waldbach	990
7. Altkristallin des Semmering- und Wechselgebietes	
Prinzenkogel/Kaltenegg	870
Prinzenkogel/Kaltenegg	990
Arzberg/Fröschnitz	880
Arzberg/Fröschnitz	1 000

Tabelle 2

Calcium-Gehalte ausländischer Baryte (Bundesrepublik Deutschland, DDR, ČSSR, Ungarn, Italien, Brasilien)

Fundort	ppm CaSO ₄
Meggen/Lenne	840
Meggen/Lenne	1 120
Antongrube, Heubachtal, Kienzigtal, Baden	860
Offenburg	800
Offenburg	880
Freiberg/Sachsen	860
Schemnitz/ČSSR	890
Mies, ČSSR	970
Příbram, ČSSR	970
Felsöbanya, Ungarn	980
Monte Paterno, Bologna	940
Valle Trompia, Brescia	830
Antonio Pereira, Brasilien	1 140

0,09% CaSO_4 . Diese Gehalte entsprechen etwa den Gehalten, die H. Bolduan et al. (1961) von Baryten des Harzes angeben. Gehalte von einigen Prozent CaSO_4 , wie sie L. Baumann (1958) als Maximalkonzentrationen in einigen Freiburger Baryten bestimmen konnte, wurden im vorliegenden Probenmaterial nicht gefunden.

Die Calcium-Gehalte der syngenetischen Baryte aus den Blei-Zink-Lagerstätten des Grazer Paläozoikums zeigen deutliche Übereinstimmung und liegen zwischen 770 und 990 ppm CaSO_4 . Aus der genetisch mit den schwerspatführenden Blei-Zink-Lagerstätten des Grazer Paläozoikums vergleichbaren Lagerstätte von Meggen/Lenne (vgl. W. Tufar 1965, 1972) zeigt eine Baryt-Probe mit 840 ppm CaSO_4 einen übereinstimmenden Gehalt, eine weitere Probe von Meggen/Lenne weist mit 1 120 ppm CaSO_4 eine etwas höhere Konzentration auf.

Ebenfalls einigermaßen konstant sind die Calcium-Gehalte der aus der Nördlichen Grauwackenzone (Hirschwang, Brixlegg) analysierten Baryte.

Die höchste Calcium-Konzentration der bisher untersuchten ostalpinen Proben weist ein Baryt vom Christophberg in der Gurktaler Decke mit 1 200 ppm CaSO_4 auf, eine weitere Schwerspat-Probe dieses Vorkommens fällt mit 880 ppm CaSO_4 dagegen ab.

Ähnlich hohe Calcium-Gehalte wie die Maximalkonzentration einer Probe aus der Gurktaler Decke weisen auch Schwerspäte aus dem Semmering-Mesozoikum auf. Die Baryte der Semmering-Trias lassen außerdem eine relativ breite Streuung der Calcium-Gehalte erkennen. Die Schwerspat-Mineralisation ist dort an den Permoskyth-Quarzit gebunden, tritt aber sowohl in diesem als auch im Anis-Ladin-Dolomit auf. Es könnte durchaus vermutet werden, daß die Baryte aus dem Dolomit wesentlich mehr Calcium eingebaut enthalten als die Schwerspäte aus dem Quarzit. Die höchsten Calcium-Konzentrationen weisen aber die Baryte vom Kleinkogel auf, die im Permoskyth-Quarzit auftreten, ebenso wie eine Probe vom Arzberg ober Waldbach, die ebenfalls aus dem Quarzit stammt. Im Gegensatz dazu enthält der Baryt aus dem Dolomit vom Südfuß des Großen Otters, Otterthal, die niedrigsten Calcium-Gehalte. Die Baryte vom Kleinkogel waren bereits dadurch aufgefallen, daß sie im Semmering-Mesozoikum die maximalen Strontium-Konzentrationen enthielten und darüber hinaus die höchste natürliche radioaktive Strahlung der darauf untersuchten ostalpinen Schwerspäte (vgl. W. Tufar 1965) nachweisen ließen.

Sr-Gehalt in Abhängigkeit vom Ca-Gehalt in ostalpinen Baryten

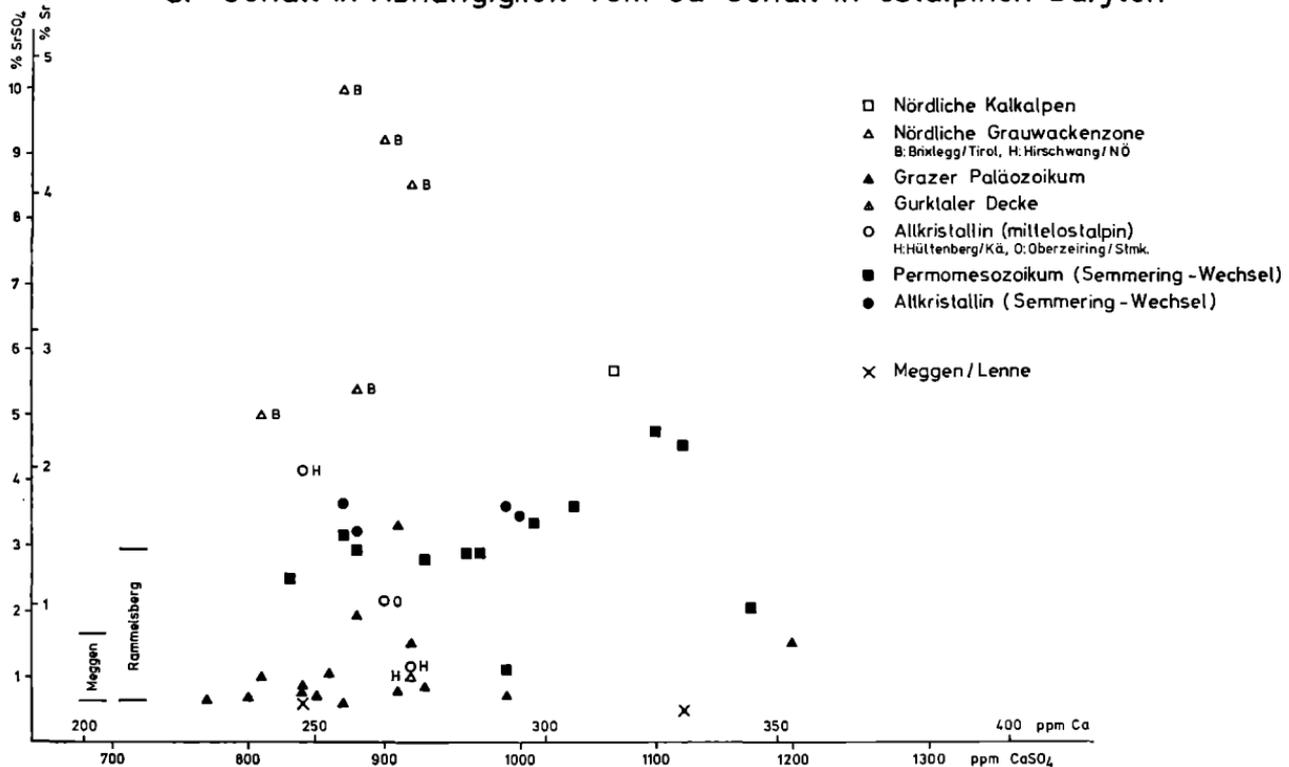


Abb. 1: Der Strontium-Gehalt in Abhängigkeit vom Calcium-Gehalt in ostalpinen Baryten. (Strontium-Gehalte nach W. Tufar, 1965, 1972, Strontium-Durchschnittsgehalte für Meggen und Rammelsberg nach F. Buschendorf und H. Puchelt, 1965 sowie H. Puchelt, 1967.)

Ein Vergleich der Analysenergebnisse zeigt, daß in den ostalpinen Baryten der Calcium-Gehalt nicht parallel mit der Strontium-Konzentration geht (vgl. Abb. 1). Die Steigung der Abhängigkeit des Strontium-Gehaltes vom Calcium-Gehalt verläuft für die Gangbaryte aus dem unterdevonischen Schwazer Dolomit vom Großkogel bei Brixlegg (Tirol) in der Nördlichen Grauwackenzone sehr steil, wesentlich weniger steil für die Baryte aus dem Permomesozoikum des Semmering- und Wechselgebietes und sehr flach für die Schwerspäte aus den syngenetischen Blei-Zink-Lagerstätten des Grazer Paläozoikums, wird also von den Gangbaryten von Brixlegg (Tirol) zu den syngenetischen Baryten des Grazer Paläozoikums immer flacher.

Während bei Baryten der Strontium-Gehalt auf Grund von zum Teil recht signifikanten Unterschieden für genetische Aussagen herangezogen werden kann, scheint der Calcium-Gehalt dafür nicht ohne weiteres geeignet zu sein.

Bereits im Semmering-Mesozoikum war aufgefallen, daß gerade Baryte aus dem Permoskyth-Quarzit die höchsten Calcium-Gehalte, dagegen Schwerspäte aus dem Anis-Ladin-Dolomit und dementsprechend sicher hohem Calcium-Angebot jedoch die niedrigsten Calcium-Konzentrationen aufwiesen. Darüber hinaus ließen auch die übrigen ostalpinen Baryte keine außergewöhnlich hohen Calcium-Gehalte feststellen. Es wird daher zu überprüfen sein, ob bisher in der Literatur beschriebene relativ hohe Calcium-Konzentrationen von einem oder mehreren Prozent CaSO_4 in Baryt tatsächlich diesem isomorph eingebaut sind oder ob dafür nicht vielmehr doch Fremdbeimengungen in Form anderer Mineralien, wie Calcit, Dolomit oder Fluorit, verantwortlich sind.

Für die freundliche Bereitstellung der Arbeitsmöglichkeiten zur Durchführung der elementanalytischen Untersuchungen danke ich herzlichst dem Strahlenzentrum der Justus Liebig-Universität Gießen, besonders den Herren Prof. Dr. E. L. Sattler und Dr. G. Döll.

Literaturverzeichnis

Baumann, L., 1958: Tektonik und Genesis der Erzlagerstätte von Freiberg (Zentralteil). — Freiburger Forschungshefte, C 46.

Bolduan, H., Richter, P. und Tischendorf, G., 1961: Ergebnisse von Untersuchungen auf Baryt im Gebiet vom Schneckenstein (Vogtland). — Z. f. angew. Geologie, Jg. 1961, 11—19.

Buschendorf, F. und Puchelt, H., 1966: Untersuchungen am Schwerspat des Meggener Lagers. Zur Geochemie des Barytes I. — Geol. Jahrb., 82, 499—582.

Gundlach, H., 1959: Untersuchungen zur Geochemie des Strontiums auf hydrothermalen Lagerstätten. — *Geol. Jahrb.*, 76, 637—712.

Puchelt, H., 1967: Zur Geochemie des Bariums im exogenen Zyklus. — *Sitzungsber. Heidelberger Akad. Wiss., Mathem.-naturw. Kl., Jg. 1967, 4. Abh.*, 85—287.

Shannon, R. D. und Prewitt, C. T., 1969: Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides. — *Acta Cryst.*, B 25, 925—946.

Shannon, R. D. und Prewitt, C. T., 1970: Revised values of effective ionic radii. — *Acta Cryst.*, B 26, 1046—1048.

Starke, R., 1962: Die Strontiumgehalte der fba-Baryte des Freiburger Lagerstättenbezirkes. — *Bergakademie*, 14, 282—286.

Starke, R., 1964: Die Strontiumgehalte der Baryte. — *Freiberger Forschungshefte*, C 150, 1—86.

Strunz, H., 1970: Mineralogische Tabellen. — Leipzig: Akad. Verlagsges

Tischendorf, G., 1955: Paragenetische und tektonische Untersuchungen auf Gängen der fluorbarytischen Bleiformation Freibergs, insbesondere am Halsbrückener Spat. — *Freiberger Forschungshefte*, C 18.

Tischendorf, G., 1962: Fortschritte bei Untersuchungen über die Spurenelementgehalte im Baryt. — *Geologie*, 11, 1052—1058.

Tufar, W., 1965: Geochemische Untersuchungen an österreichischen Baryten. — *Tschermaks min. petr. Mitt.*, 9, 242—251.

Tufar, W., 1972: Zur Blei-Zink-Vererzung des Grazer Paläozoikums. — *Joanneum, Mineralog. Mitteilungsblatt*, Jg. 1972, Heft 2, 64—75 (256—267).