

Verh. Geol. B-A.	Jahrgang 1978	Heft 3	S. 293-299	Wien, Dezember 1979
Proceed. 3 rd ISMIDA (Leoben, Oct. 7-10, 1977)			S. 119-125	Wien, Dezember 1979

Beitrag zur Geochemie der Siderite in den Ostalpen

Von P. DOLEZEL und E. SCHROLL*)

Mit 3 Abbildungen und 2 Tabellen

Schlüsselwörter

Geochemie
Ostalpen
Siderite
Erzlagerstättentypen
Spurenelemente

Abstract

The chemical composition and the trace element content of siderite ores of the Eastern Alps are compared with geochemical data of siderite ores of sedimentary, volcanogenic-sedimentary or magmatogenic-hydrothermal origin. Three binary variation diagrams (Mn/Mg, Co/Sc and Mg/Ni) are used for the geochemical evaluation. A preliminary preposition for the geochemical characterization of siderites is made.

1. Einleitung

Beim letzten Symposium in Bled konnte über die ersten Ergebnisse geochemischer Untersuchungen an ostalpinen Sideriten berichtet werden (DOLEZEL/SCHROLL 1972).

Es wurden damals drei Haupttypen von Sideriten der Ostalpen aufgestellt:

1. „Diabastyt“: $Mg > Mn$, $Ni/Co = 3$, Sc! (Neuberg-Grillenbergl, westliche Grauwackenzone).

2. „Keratophyrtyp“: $Mn > Mg$, $Ni/Co = 10$, (Erzberg).

3. „Hüttenberg“: $Mn > Mg$, $Ni/Co = 3-5$ (Hüttenberg, Lölling).

In der Zwischenzeit wurde das Datenmaterial aus dem alpinen Bereich erweitert, vor allem durch Proben aus Vorkommen der westlichen Grauwackenzone (Probenahme SCHULZ/Innsbruck) und aus dem Permoskyth der Ost- und Südalpen (Probenahme NIEDER-MAYER/Wien, bzw. OMENETTO/Padua). Zum Vergleich konnten ferner mehr als 60 Proben sedimentärer Eisenkarbonate, wie Toneisensteine (Großbritannien und CSSR) und Sideriterze der sedimentären Eisenlagerstätten des europäischen Mesozoikums (Mittel- und Nordeuropa) sedimentär-vulkanogene Sideriterze (Gonzen/Schweiz, Urkut/Ungarn, Vareš/Jugoslawien, Grazer Paläozoikum, Lahn-Dill-Gebiet) untersucht werden. Einbezogen wurden auch rezente Sideriterzschlämme (Santorin/Griechenland (PUCHELT/SCHROLL 1973) und Rotes Meer). Als Gegensatz sollen einige sicher magmatogenhydrothermale Siderite (Ivig-tut/Grönland, Pegmatitvorkommen/Edling, Spittal a. d. Drau/Kärnten, Gleichenberg/Oststeiermark (aus Trachyandesit) u. a.) das Vergleichsmaterial ergänzen. Zusätzliche Daten wurden der Literatur entnommen, wie über präkambrische und postpräkambrische sedimentäre Sideriterze (JAMES 1966, WOLF(ed.) 1976).

*) Anschrift der Verfasser: Dr. P. DOLEZEL, Prof. Dr. E. SCHROLL, Geotechnisches Institut der Bundesversuchs- und Forschungsanstalt Arsenal - Wien.

In Tab. 1 sind jene Elemente angeführt, die zur geochemischen Charakterisierung der Sideriterze verwendet worden sind oder hiezu noch zusätzlich in Frage kommen können. Die Analyse auf Ca ist nur zur Kontrolle auf Fremdphasen (Ankerit, Dolomit, Calcit) von Interesse, da Siderit höchstens ein Gewichtsprozent Ca^{+2} aufnimmt. Der Einbau des Scandiums Sc^{+3} erscheint noch ungeklärt; im Lösungsrückstand von Sideriterzen ist es im Gegensatz zu anderen drei- oder mehrwertigen Spurenelementen nicht angereichert. Der hypothetische angenommene gekoppelte Ersatz von $2\text{Fe}^{+2} - \text{Na}^{+1} \text{Sc}^{+3}$ ist wegen der hiezu benötigten geringen Natriumkonzentration kaum beweisbar. Da Bor als relativ brauchbares Leitelement für marines Milieu bekannt ist, wäre die Untersuchung des vorhandenen Probenmaterials jedenfalls wünschenswert. Ob die Analyse der Lanthaniden verwertbare Ergebnisse erbringt, wie dies von PAREKH/MÖLLER/BAUSCH/DULSKI (1977) für Kalkspäte zuzutreffen scheint, wäre erst zu prüfen.

Tab. 1: Geochemische Charakterisierung in Sideriterzen

Gittergebundene Nebenelemente	Mg^{+2} (Fe-Mg), Mn (Fe-Mn) Ca^{+2} ($\leq 1\%$)
Spurenelemente	Ni^{+2} , Co^{+2} , Zn^{+2} Sc^{+3} ($2 \text{Fe}^{+2} - \text{Na}^{+1} \text{Sc}^{+3}$)
Nicht gittergebunden	Ti^{+4} , V^{+3} , Cr^{+3} , Y^{+3}
Andere nicht berücksichtigte Spurenelemente	La^{+3} , B^{+3}

Die chemische Analyse der in Betracht gezogenen Haupt-, Neben- und Spurenelemente wurde mit Hilfe der Atomabsorptionsspektrometrie (Fe, Mn, Mg, Ca und Zn) und der optischen Emissionsspektrographie unter Verwendung eines Gitterspektrographen großer Dispersion – 500 nm/mm – (Ni, Sc, Co, Ti, V, Cr und Y) vorgenommen.

2. Geochemische Auswertung

Zur Auswertung wurde die bildliche Darstellung von drei binären Variationsdiagrammen: Mn/Mg, Co/Sc und Ni/Mg herangezogen. Es sind dies Elemente, die auf Grund ihrer Gittergebundenheit, wie von den untersuchten Proben überwiegend angenommen werden darf, für geochemische Aussagen am ehesten geeignet erscheinen.

2.1 Das Mn/Mg-Variationsdiagramm (Abb. 1)

Auf der geochemischen Entwicklungslinie (d. h. Linie der Clarkwerte der Hauptgesteinstypen) liegen rezente sedimentäre Sideritmineralisationen, wie in den eisenhaltigen Meeresschlämmen von Santorin/Griechenland oder Mineralisationen von salinaren Tiefenwässern des Neusiedlersee-Gebietes. Marin-sedimentäre karbonatische Eisenerze zeigen eine temporale Gruppenbildung. Präkambrische Sideriterze zeichnen sich durch etwas höhere Mangan- und Magnesiumgehalte aus. Allerdings gibt es auch Ausnahmen, wie Sideriterze von Minas Gerais/Brasilien, Gun Flint (USA) oder von Kriwoi-Rog/Ukraine mit extrem tiefen Mn-Gehalten. In ein eigenes Konzentrationsfeld, das durch die Varianz der Mg-Gehalte etwas gestreckt erscheint, fallen Kohleisensteine und Sphärosiderite. Siderite aus Lagerstätten des Lahn-Dill-Typ sind mit Sideriten von Santorin vergleichbar. Sideritproben aus Fe-Mn-Erzvorkommen (Gonzen, Urkut) sind eher durch mäßige Mn-Konzentrationen gekennzeichnet. Es folgen die manganreichen Eisenspäte von Vareš/Jugoslawien und Haufenreith/Grazer Paläozoikum. Die rezenten manganreichen Sideritschlämme des Roten Meeres („Atlantis-Tief“) schließen als Extremfall ab. Gleichfalls manganreich sind Eisen-

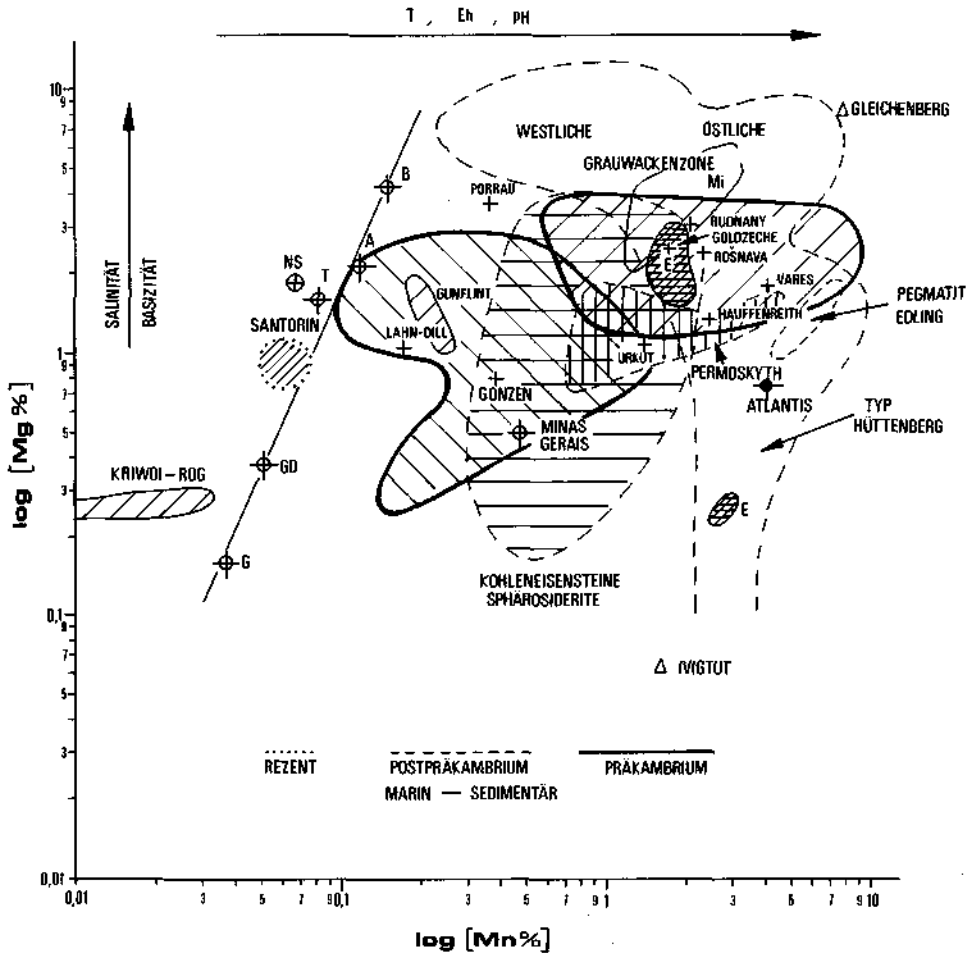


Abb. 1: Mn-/Mg-Variationsdiagramm. Auf der geochemischen Linie der Clark-Werte der Hauptgesteinstypen die Abkürzungen: G(Granit), GD(Granodiorit), T(Tongesteine), A(Andesite), B(Basalte), NS Neusiedlersee/Purbach, Mi Mitterberg, E Erzberg.

späte aus hydrothermal-magmatogenen Bildungen, wie aus dem Trachyandesit von Gleichenberg, Edling oder Ivigtut.

Die meisten Eisenkarbonate der Grauwackenzone der Ostalpen fallen in Bereiche des Variationsdiagrammes, für das keine vergleichbaren Proben zur Verfügung gestanden sind. Die Siderite vom Erzberg (E) findet man überwiegend im Mittelfeld, nahe Sideriten aus dem Permoskyth, Vares, Hauffenreith oder Rošnava/Slowakei. Eine Koizidenz wäre eine Probe von der Goldzeche/Hohe Tauern, eine höher thermale Sideritmineralisation mit Sulfiden, das der alpidischen Vererzung zuzuzählen sein dürfte. Am Erzberg gibt es aber auch, sowie BERAN (1975) vermerkt hat, eine Mg-ärmere Population. Die Siderite vom Typ Hüttenberg sind gleichfalls arm an Mg.

Das zur Zeit vorliegende Beobachtungsmaterial gestattet folgende Aussagen:

a) Marine Sideriterze, sofern sie keine wesentliche Veränderung durch diagenetische Prozesse erfahren haben, sollten sich durch Mg-Konzentrationen im Bereich von 0,5 bis 3% Mg auszeichnen.

Die Schlüsselprobe von Santorin läßt bei einem Mg-Gehalt von 9000 ppm Mg im Siderit und etwa 1600 ppm Mg^{+2} in der Porenlösung einen Verteilungskoeffizienten von rund 5 abschätzen. Der im Chemismus vergleichbare Siderit aus einer Bohrung bei Purbach/Neusiedler See ergäbe bei einem Mg-Gehalt von 2% Mg und etwa 2,2 g/l Mg^{+2} in den mineralisierenden Tiefenwässern einen Verteilungskoeffizienten von rund 9. Größenordnungsmäßig ergibt sich also eine Übereinstimmung, da man Temperaturabhängigkeit, nicht ideale Bedingungen der Lösungen, Einfluß dritter Elemente (Mn^{+2} , Ca^{+2}), koexistente Mineralbildungen etc. mit in Betracht ziehen muß.

Höhere Magnesiumgehalte müssen auf ein höheres Angebot in der mineralisierenden Lösung bedingt sein, wie steigende Salinarität des Meerwassers und höhere Magnesiumgehalte in Porenlösungen. Gangförmige Sideritbildungen innerhalb schichtiger Sideritmineralisationen lassen eine Zunahme des Mg-Gehaltes erkennen, analog spätdiagenetischen Dolomitbildungen. Zu vermerken ist auch der Unterschied zwischen dem Eisenspat aus dem Trachyandesit von Gleichenberg mit hohem Magnesiumgehalt und den Mg-armen Sideriten aus granitischem Milieu von Edling oder Ivigtut.

b) Der Mangangehalt ist in stärkerem Maße vom Eh-pH-Milieu und der Bildungstemperatur abhängig. Vom Angebot her sind marinsedimentäre Eisenspatite postpräkambrischen Alters durch geringe Mangangehalte charakterisiert (0,1 bis etwa maximal 2,5% Mn). Hydrothermale Bildungen sind am manganreichsten (etwa mehr als 1%). Reaktionen heißer Wässer mit intermediären oder basischen Gesteinen sollten das Angebot an Mn fördern (vgl. u. a. Erzschlämme des Roten Meeres). Wenn man vom Siderittyp Hüttenberg und Sideriten der westlichen Grauwackenzone als Sonderfälle absieht, scheint eine schwache positive Korrelation zwischen Mg- und Mn-Gehalten bei Eisenspaten zu bestehen, die der geochemischen Entwicklungslinie des Elementpaares entspräche.

2.2 Das Co/Sc-Variationsdiagramm (Abb. 2)

Alle sedimentären Eisenspatbildungen fallen in ein einheitliches Konzentrationsfeld, das sich mit der geochemischen Entwicklungslinie deckt. Das Feld von Sideriten aus dem Permoskyth schließt sich an. Magmatogen-hydrothermale Siderite findet man in Grenzbereichen, vulkanogen-sedimentäre Ausscheidungen zeichnen sich im Vergleich zum rein sedimentären Feld durch verminderte Sc-Gehalte aus. Alle Proben vom Erzberg und Hüttenberg sind arm an beiden Elementen. Die Korrelationspunkte von Proben aus Vareš liegen in der Nähe der vom Erzberg. Vorkommen aus der Grauwackenzone, vor allem Schendellegg a. d. Rax/NÖ sind durch maximale Sc-Werte ausgezeichnet.

2.3 Das Mg/Ni-Variationsdiagramm (Abb. 3)

Das Mg/Ni-Variationsdiagramm ist durch die große Konzentrationsspanne des Nickels von vier Zehnerpotenzen charakterisiert, während sie beim Magnesium nur zwei Zehnerpotenzen ausmacht. Die Konzentrationsfelder tendieren daher zu einem nach der Ordinate gestreckten Anordnung. Wie der Verlauf der geochemischen Entwicklungslinie andeutet, wollten höhere Ni-Gehalte im Eisenspat – mit größter Wahrscheinlichkeit etwa ab 50 ppm Ni – auf eine Herkunft des Eisens aus mehr basischen „Muttergesteinen“ schließen lassen. Die Masse der untersuchten Vorkommen konzentriert sich in einem mittleren Bereich. Siderit aus Santorin, der sein Eisen aus dazitischen Vulkaniten bezieht, liegt etwa im selben Konzentrationsbereich, wie die Vorkommen vom Lahn-Dill-Typ, Erzberg, Permoskyth

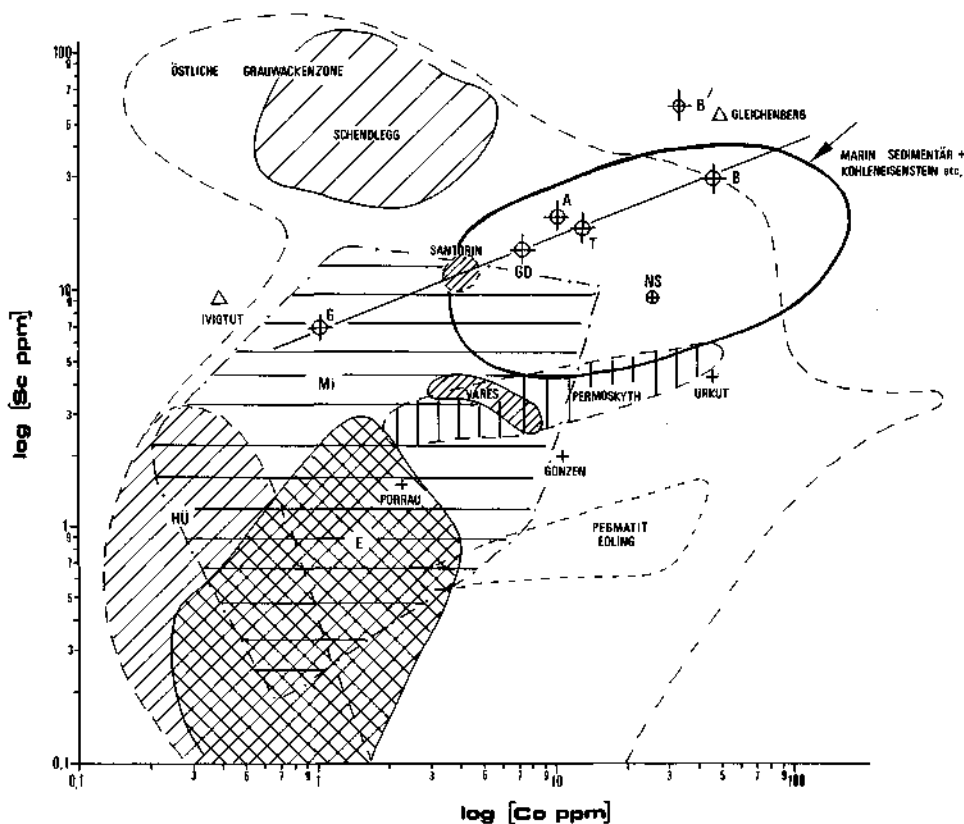


Abb. 2: Co/Sc-Variationsdiagramm. Abkürzungen wie Abb. 1, jedoch B' (hypoabyssische ozeanische Basalte), ferner HU Hüttenberg.

oder Vareš. Die Mg-reichen Vorkommen der westlichen Grauwackenzone können auch sehr Ni-reich sein, Eisenspäte von Lannern/Tirol zeigen eine Abnahme des Nickelgehaltes mit Zunahme des Magnesiums. Hüttenberg (HU) und Lölling (Lö), ebenso wie einige Proben von Mitterberg gelten als ausgesprochen Ni-arm. Ebenso verhalten sich magmatogen-hydrothermale Bildungen, wie Proben von Ivigtut, Edling oder Rudabanya/Ungarn. Es ist fraglich, ob dies allein ein Temperatureffekt sein sollte. Ni-haltige Sulfidausscheidungen könnten auch den Ni-Gehalt des Karbonates beeinflussen.

Marin sedimentäre Sideriterze, soweit Ni-Werte bekannt waren, einschließlich der Proben der beiden Eisen-Manganerz-Vorkommen Gonzen und Urkut fallen in ein eigenes Feld, das sich neben den bekannten niedrigen Mg-Konzentrationen durch Ni-Gehalte auszeichnet und sich über der geochemischen Entwicklungslinie anordnet.

3. Zusammenfassende Bemerkungen

Auch dann, wenn man feststellt, daß der Umfang des ausgewerteten Probenmaterials sowohl nach der Anzahl der Proben pro genetischem Typ und pro Einzelvorkommen gering ist und daher die gewonnenen Aussagen noch einen bescheidenen Wahrscheinlichkeits-

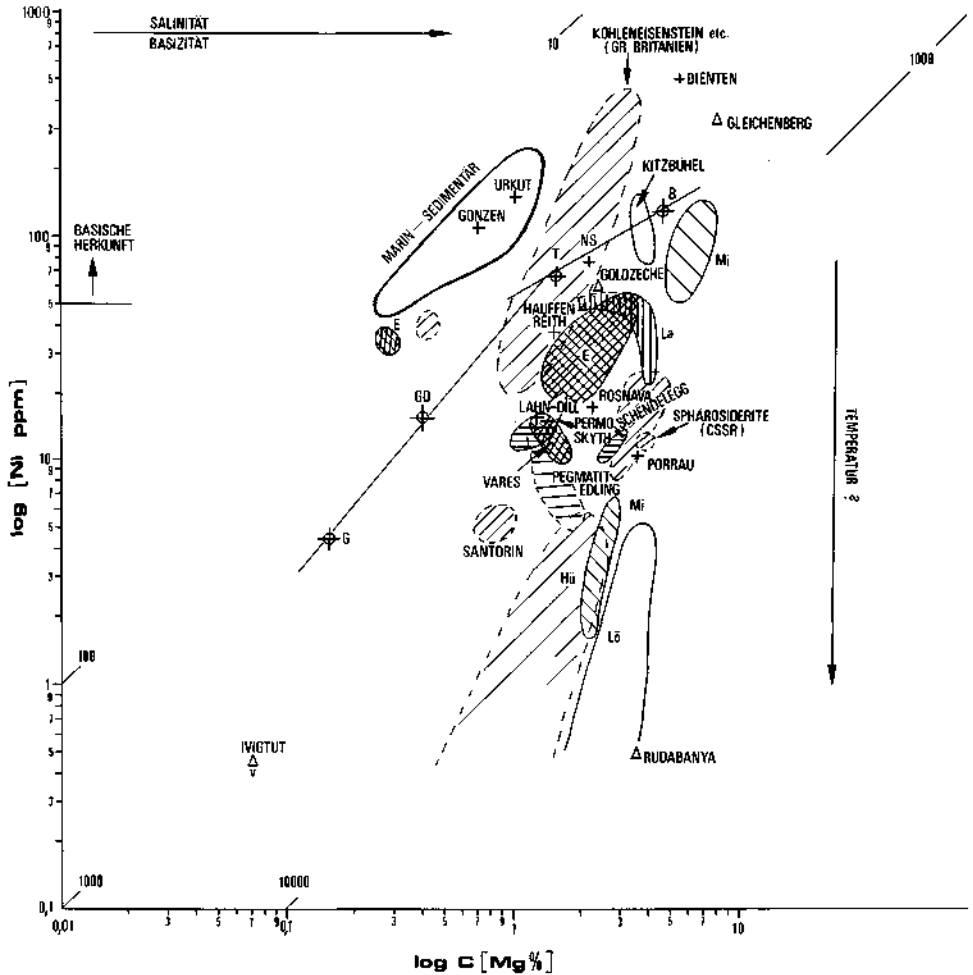


Abb. 3: Mg/Ni-Variationsdiagramm. Abkürzungen wie Abb. 1 und 2. Zusätzlich L6 Lölling.

grad aufweisen, so zeichnet sich doch der Weg zur Charakterisierung der Siderite durch geochemische Indikatoren ab. Tab. 2 gibt eine Übersicht über den gegenwärtigen Stand.

Das bisherige Ergebnis geochemischer Untersuchungen von Eisenspäten des Erzberges zeigt, daß die Annahme einer rein sedimentären Herkunft des Eisens wenig wahrscheinlich ist. In geochemischer Analogie würde eine vulkanogen-sedimentäre Entstehungstheorie eher passen, wenn man auch auf Grund anderer Indizien eine andere Altersstellung annehmen muß. Auch die geochemischen Eigenheiten der meisten Sideritvorkommen der Grauwackenzone lassen keine primitive genetische Deutung zu. Die untersuchten Siderite des Permoskyth ließen sich noch eher als sedimentäre Bildungen einordnen.

Für weitere und gesicherte Aussagen ist allerdings noch eine bessere Kenntnis der Geochemie der Eisenspäte, im besonderen der ostalpinen, erforderlich.

Tab. 2: Geochemische Indikatoren für Sedimentäre Sideritvorkommen

Sphärosiderite und Kohleneisensteine	Mg (0,2–4%), Mn (0,3–3%)	Höhere Gehalte an Ti, V, Cr, Ni Co und Zn, Sc (4–30 ppm)
Epigenetische Bildung saliner Grundwässer	Mg (2%), Mn (<0,1)	–
Marin sedimentäre Siderite		B (> 50 ppm)
a) vorpräkambrisch	Mg (0,2–3%), Mn (0,1–1,5%)	Mg/Ni ~ 1000, Gehalte an Ti, V, Cr, Ni, Co, Zn (V > Ni)
b) präkambrisch	Mg (1–4%), Mn (< 8%, meist ab 0,5%)?	
Vulkanogen-sedimentäre Siderite		Mg/Ni ~ 10.000, V ~ Ni, B!
a) Lahn-Dill-Typ	Mg (0,1–1,5%), Mn (< 0,2%)	
b) Fe-Mn-Typ	Mg (< 2%), Mn (0,5– > 5%)	(Pb, Zn, Cu, Ag)
c) Vareš-Typ	Mg (1–3%), Mn (> 1,5–5%)	Zn
Granitogen-hydrothermide Siderite	Mg (< 1%), Mn (> 1%)	Arm an Sc (< 2 ppm)

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde durch den Österreichischen Fond zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt No. 2224) ermöglicht. Für das Probenmaterial danken wir: Institut of Geological Sciences – London, Sveriges Geologiska Undersökning – Stockholm, Mineralogisch-Petrologisches Institut der Technischen Universität – Clausthal -Zellertfeld, Mineralogisch-Petrologisches Institut der ETH – Zürich, ferner Prof. CHR. OPTEDAL (Oslo), Prof. W. SIEGL (Leoben), Dr. G. NIEDERMAIR (Naturhistorisches Museum Wien), Prof. O. SCHULZ (Innsbruck), Metallgesellschaft Frankfurt, Dr. H. GUNDLACH (Hannover), Prof. P. OMENETTO (Padua), Prof. M. DROVENIK (Ljubljana).

Für spektrochemische Untersuchungen danken wir im Geotechnischen Institut der Bundesversuchs- und Forschungsanstalt Arsenal Wien, Frau Dr. INGEBOG JANDA und Herrn H. BURESCH sowie für die Ausfertigung der Zeichnungen Herrn F. STAUDNER.

Literatur

- BERAN, A.: Mikrosondenuntersuchungen an Ankeriten und Sideriten des Steirischen Erzberges. – *TMPM Mitt.* 3. F. 22, 250–265, Wien 1975.
- DOLEZEL, P. & SCHROLL, E.: Zur Geochemie ostalpiner Siderite. – *Proceedings 2nd Internat. Symp. Mineral Deposits of the Alps = Transactions and Reports 15, 343–360, Ljubljana 1972.*
- DOLEZEL, P.: Beitrag zur Geochemie der ostalpiner Siderite. – *Diss. Univ. Wien 1977.*
- JAMES, H. L.: Chemistry of the iron-rich sedimentary rocks. In: FLEISCHER, M. (ed.): *Data of Geochemistry, Capt. W. (6th ed.)*. – *US Geol. Surv. Prof. Pap. 440 W, Washington D. C. 1966.*
- PAREKH, P. P., MÖLLER, P. et al.: Distribution of trace elements between carbonate and non-carbonate phases of limestone. – *Earth and Planet. Sci. Letters* 34, 39–50, Amsterdam 1977.
- PUCHELT, H. & SCHROLL, E.: Rezente marine Eisenerze auf Santorin, Griechenland. – *Geol. Rdsch.* 62, 786–812, Stuttgart 1973.
- WOLF, K. H. (ed.): *Handbook of Strata-bound and Stratiform Ore Deposits*. – Amsterdam: Elsevier, 1976.