

Zur Geochemie der ostalpinen Siderite

P. Dolezel und E. Schroll

Es wurden über 150 Siderite, davon 98 aus dem Bereich der Ostalpen, auf ihre chemische Zusammensetzung und ihren Gehalt an Spurenelementen untersucht. Die Hauptelemente Eisen, Magnesium, Mangan, Calcium und Zink (bei einem Teil der Proben) wurden mit Hilfe der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) bestimmt, die Spurenelemente mit der Kohlenbogenmethode der optischen Spektroskopie (OS). Es wurde jedoch der Siderit nicht direkt verdampft; Carbonate brennen bei der Kohlenbogenmethode schlecht ab und Sideriteichproben sind nicht leicht synthetisch herzustellen. Die Siderite wurden vielmehr durch Erhitzen im Sauerstoffstrom bei 550° C in eine Fe₂O₃-Matrix übergeführt. Spektralreines Fe₂O₃ diente zur Herstellung der entsprechenden Eichproben. Die Spektralaufnahmen wurden mit einem Jarel & Ash-3,4 m-Ebert-Gitterspektrographen (30.000 Linien/Zoll, 1. Ordnung) durchgeführt.

Die mit den beiden analytischen Methoden erreichten Nachweisgrenzen sind in Tabelle 1 angegeben.

In den Sideritproben wurden vor allem die Übergangselemente Sc bis Zn analysiert. Die vorgefundenen Maximalgehalte in ostalpinen Sideriten sind in Tabelle 2 mitgeteilt.

Während für die zweiwertigen Elemente Mg, Mn, Ni, Co, Zn und Ca wohl kein Zweifel besteht, daß sie als kristallchemisch gebundene Bestandteile im Siderit auftreten können, ist dies für die drei- und mehrwertigen Spurenelemente wegen des erforderlichen Valenzausgleiches nicht sichergestellt. Am ehesten wäre dies noch bei dreiwertigen Elementen, wie Sc⁺³, Y⁺³, V⁺³ und Cr⁺³, vorstellbar. Ti⁺⁴ ist sicher an Fremdphasen, wie Rutil, gebunden. Bezüglich Sc⁺³ liegen verschiedene Hinweise vor, daß es tatsächlich das Fe⁺² vertreten kann. Die Gehalte kommen an 100 ppm Sc (in einem Siderit aus der Slowakei 99 ppm!) heran. Das Scandium ist weder an Lösungsrückstände gebunden noch läßt es sich bevorzugt aus dem Siderit auslaugen. Wie schon Schroll (1955) gefunden hat, ist jedoch ein heterovalenter Ausgleich durch Ersatz des Kohlenstoffatoms durch Bor auszuschließen: Fe⁺²C⁺⁴O₃ — Sc⁺³B⁺³O₃. Die Art des Valenzausgleiches, etwa durch ein einwertiges Kation, wäre noch zu klären. Beim Cr⁺³ sprechen die geringen Gehalte eher für die Bindung an Fremdphasen. Bernard (1961) gibt in Sideriten von Rudňany/Slowakei auf Grund spektralanalytischer Untersuchungen folgende »isominerale« (= kristall-

Tabelle 1

Nachweisgrenzen der angewandten analytischen Methoden (OS, AAS) in Sideriten:

S, V, Ti, Cr, Ni, Co, (OS)	0,3 ppm
Y (OS)	10
Zn (AAS)	30
Mg, Mn, Ca (AAS)	100

Tabelle 2

In ostalpinen Sideriten aufgefundene Maximalgehalte:

Mg		11,8	%
Sc		77	ppm
Ti		942	ppm
V		144	ppm
Cr		28	ppm
Mn		7,17	%
Ni		408	ppm
Co		67	ppm
Zn	bis	1	%
Ca		5,16	%
Y		115	ppm

Tabelle 3

Mittelwerte der Gehalte von Spuren- und Nebenelementen in ostalpinen Sideriten

	Westl. Grauwackenzone*	Östl. Grauwackenzone* (einschl. Erzberg)	Erzberg	Südl. Gruppe Turrach-Hüttenberg	Alle Siderite
	(51)	(29)	(14)	(26)	(98)
Mg	4,3 %	2,1 %	1,6 %	2,0 %	2,7 %
Sc	3,0 ppm	7,7 ppm	0,9 ppm	3,4 ppm	5,2 ppm
Ti	68,6	99,0	198,0	139,0	99,8
V	13,2	13,8	9,2	12,2	13,3
Cr	2,7	2,9	5,3	4,7	3,4
Mn	1,5 %	2,1 %	2,2 %	3,0 %	2,2 %
Fe ₂ O ₃	47,4	51,9	—	49,4	50,0
Co	22,7 ppm	7,3 ppm	3,9 ppm	7,0 ppm	11,8 ppm
Ni	65,6	30,2	34,5	29,1	40,4
Zn	199,0	314,0	n. b.	214,0	256,0
Y	3,8	10,3	n. b.	1,0	6,1
Ca	0,5 %	0,9 %	1,1 %	1,1 %	0,8 %

* einschließlich des ostalpinen Altkristallins.

chemisch gebundene) Elemente an: »Ni, der überwiegende Teil des Ca, Mg, Mn, Zn«. Der mittlere Nickelgehalt läge etwa bei 0,005 %.

Zur statistischen Auswertung wurden die Sideritproben der Ostalpen in drei regionale Gruppen geteilt: Östliche Grauwackenzone mit anschließendem Altkristallin, westliche Grauwackenzone und die südliche Sideritzone Turrach—Hüttenberg. Die Mittelwerte und Variationsspannen der drei regionalen arithmetischen Gruppen und aller ostalpinen Siderite sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Die Aufstellung der Summenhäufigkeitskurven für die Elemente Mg, Mn, Sc, Ti, V, Cr, Ni und Co aus dem ostalpinen Gesamtkollektiv und den drei Teilkollektiven zeigt jedoch, daß fast durchwegs keine einfache Normverteilungen vorliegen, sondern heterogene Kollektive (vgl. Abb. 1—8). Die drei regionale Gruppen zeigen markante Unterschiede.

Es wurde versucht, die heterogen zusammengesetzten Kollektive in Normverteilungen aufzulösen, die in Abb. 1—8 in Form von Häufigkeitskurven eingezeichnet sind. Bei jenen Elementen, die kristallchemisch gebunden sind, gelingt dies in mehr oder weniger einfacher Weise. Bei Elementen, die als Bestandteile von Fremdphasen anzusprechen sind, wie z. B. Ti, Cr, vielleicht auch V, liegen zuviele Häufigkeitsmaxima vor.

Am auffälligsten ist in der Gruppe »Östliche Grauwackenzone« die Zweiteilung in die westliche »Erzberggruppe« und in die östliche Neuberg-Grillenberg-Gruppe«. Die geochemische Charakteristik der »Neuberg-Grillenberg-Gruppe« wiederholt sich auch in der Gruppe »Westliche Grauwackenzone«. Die Spurengehalte in diesen Sideriten sind typisch für Siderite, die in geologischen Formationen mit Grüngesteinen vorkommen. Als charakteristische Elemente dieser Siderite sind zu bezeichnen: Mg, Mn, Sc, Ni und Co.

Man kann mit diesen Elementen folgende drei Typen von ostalpinen Sideritvorkommen aufstellen:

- | | |
|--------------------------------|--|
| 1. $Mg \geq Mn$, Sc, Ni/Co 3: | »Diabastyp« (Neuberg-Grillenberg, westliche Grauwackenzone). |
| 2. $Mn > Mg$, Ni/Co 10: | »Keratophyrtyp« (Erzberg). |
| 3. $Mn > Mg$ (Sc), Ni/Co 3—5: | »Typ Hüttenberg«. |

Siderite, die durch relativ hohe Ni, Co und auch Sc-Gehalte gekennzeichnet sind, werden auch von sulfidischen Erzen (vor allem mit Kupfer) und Gold reichlicher begleitet. Die Gegenüberstellung des »Diabastyp« und »Keratophyrtyp« ist auch slowakischen Sideriten aus den beiden Erzbezirken Rudňany (Kotterbach) und Rožňava (Rosenau) möglich. Toneisensteine und Siderit in vulkanischen Gesteinen (Trachyandesit von Gleichberg (Steiermark) zeichnen sich durch relativ hohe Gehalte an allen Ferriden (Sc—Ni) aus.

Nach dem gegenwärtigen Untersuchungsstand ist es wahrscheinlich, daß die Siderite vom »Diabastyp« ihren Stoffbestand, sowohl die Spurenelemente als auch Elemente der Erzparagenese (Cu, Au, etc.) und möglicherweise auch das Eisen selbst, aus basischem Gesteinsmaterial bezogen haben. Über sedimentäre Sideritausscheidungen liegt noch kein hinreichendes Datenmaterial vor.

Die Korrelationsdiagramme (Abb. 9 und 10) zeigen, daß das Sc/Co-Verhältnis, das in Magmatiten relativ ungestört ist, ausgenommen bei der Gruppe der extrem Sc-reichen Sideriten, weitgehend erhalten bleibt und daß Nickel gegenüber Kobalt eindeutig bevorzugt wird.

Eine Betrachtung von Abb. 11 beweist, daß nur das Mangan das Eisen ins Carbonat in äquivalenter Menge begleitet, während Nickel und Kobalt im Vergleich zum Eisen stark diskriminiert werden.

Text zu den Abbildungen 1—8

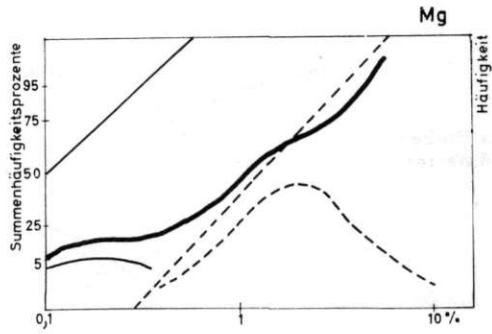
Lognormale Summenhäufigkeits- und Häufigkeitskurven für die Neben- und Spurenelemente Mg, Mn, Sc, Ni, Co, Ti, V und Cr in Sideriten, untergegliedert nach allen untersuchten Proben, bzw. nach den Proben aus der östlichen Grauwackenzone, der westlichen Grauwackenzone und der Zone Turrach-Hüttenberg.

Erläuterung

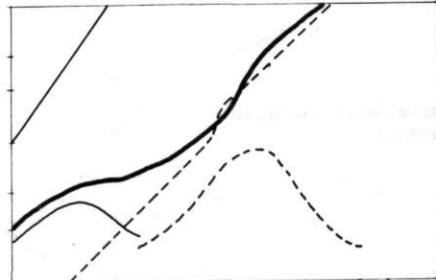
Die Summenhäufigkeitskurven der meist heterogenen Gesamtkollektive (stark ausgezogen) sind in homogenere Teilkollektive aufgelöst, die sowohl durch Summenhäufigkeitskurven als auch Häufigkeitskurven dargestellt worden sind.

HÄUFIGKEITSVERTEILUNG

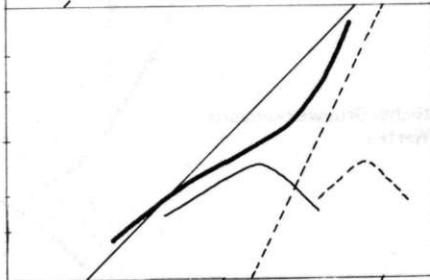
alle Proben
(98 Werte)



östliche Grauwackenzone
(45 Werte)



westliche Grauwackenzone
(29 Werte)



Zone Turrach-Hüttenberg
(24 Werte)

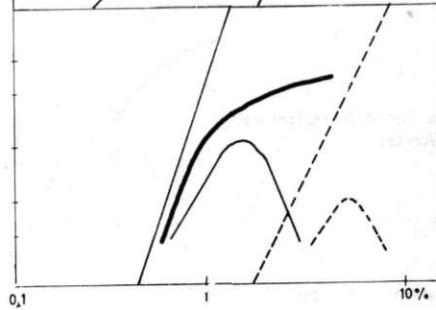
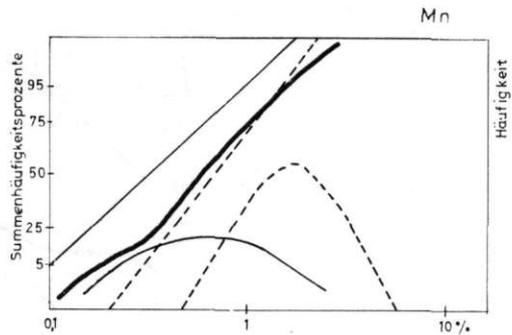
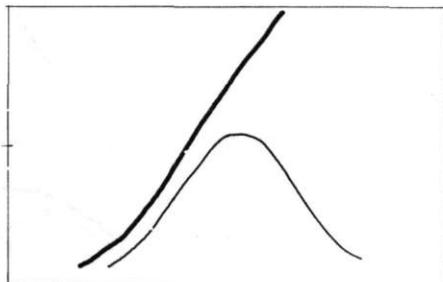


Abb. 1

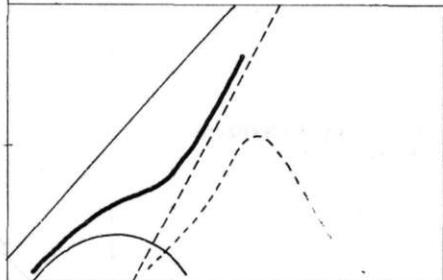
alle Proben
(98 Werte)



östliche Grauwackenzone
(45 Werte)



westliche Grauwackenzone
(29 Werte)



Zone Turrach-Hüttenberg
(24 Werte)

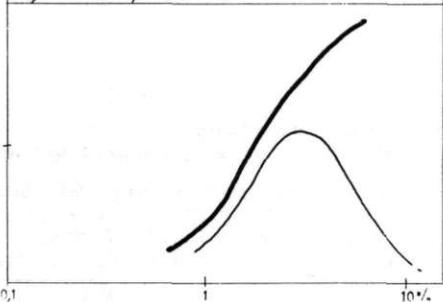
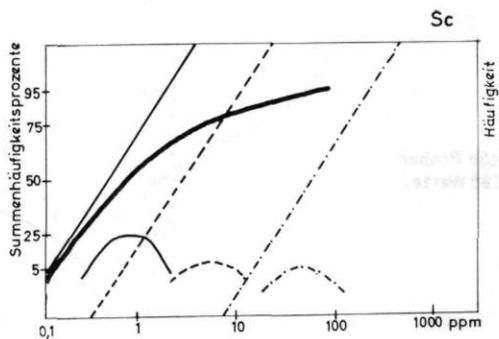
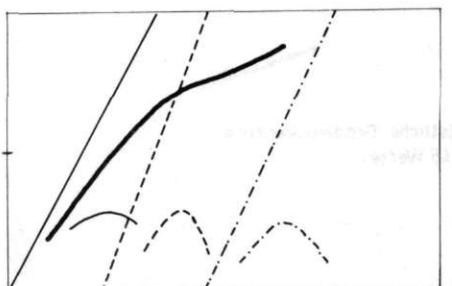


Abb. 2

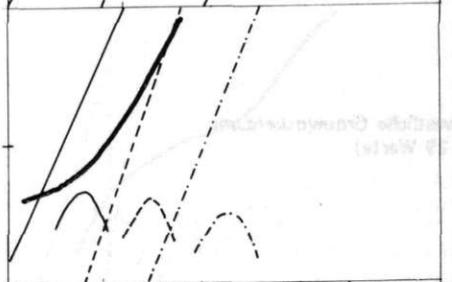
alle Proben
(98 Werte)



östliche Grauwackenzone
(45 Werte)



westliche Grauwackenzone
(29 Werte)



Zone Turrach-Hüttenberg
(24 Werte)

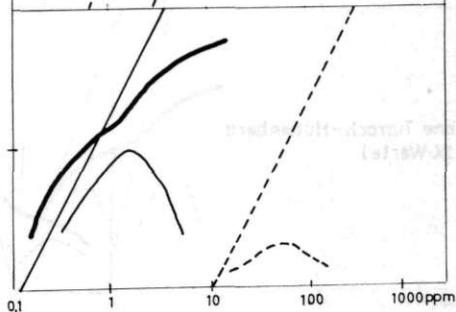
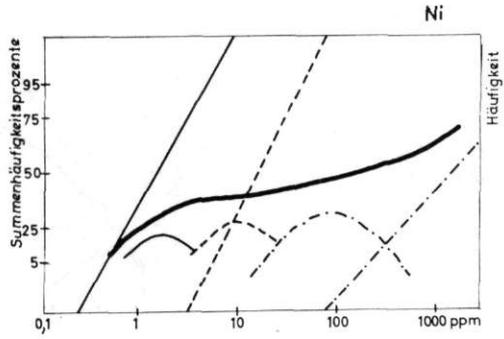
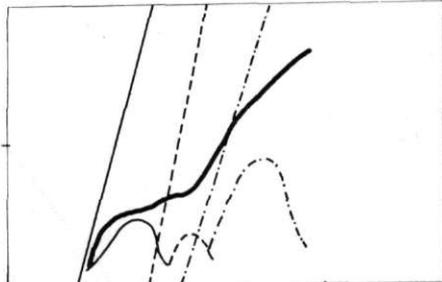


Abb. 3

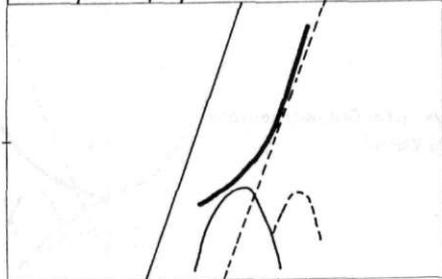
alle Proben
(98 Werte)



östliche Grauwackenzone
(45 Werte)



westliche Grauwackenzone
(29 Werte)



Zone Turrach-Hüttenberg
(24 Werte)

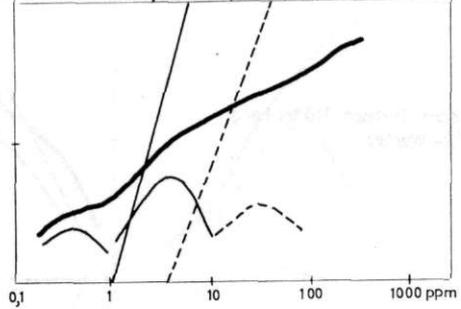
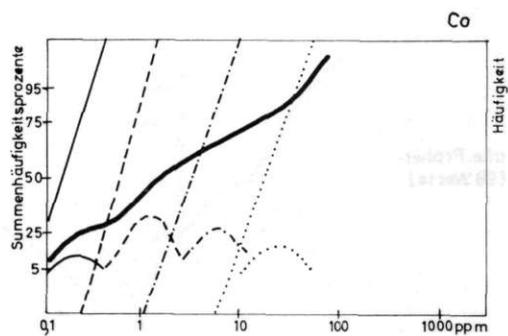
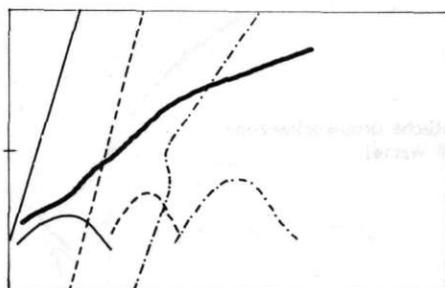


Abb. 4

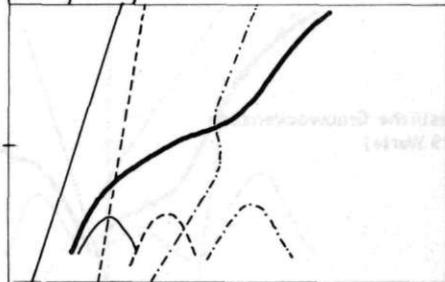
alle Proben
(98 Werte)



östliche Grauwackenzone
(45 Werte)



westliche Grauwackenzone
(29 Werte)



Zone Turrach-Hüttenberg
(24 Werte)

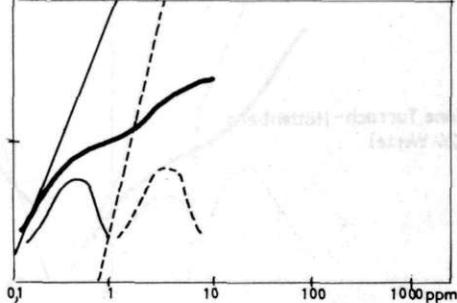
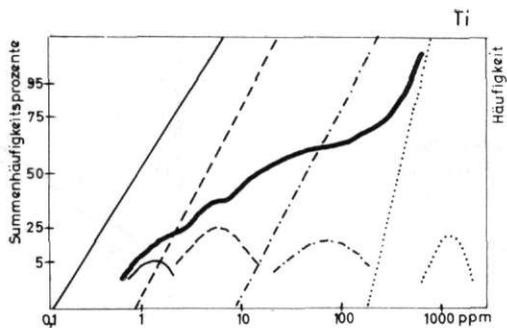
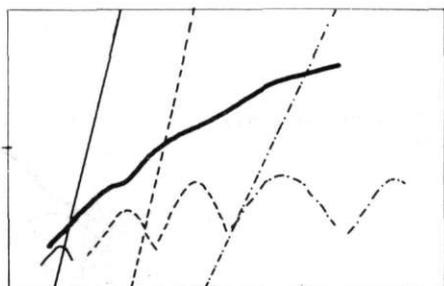


Abb. 5

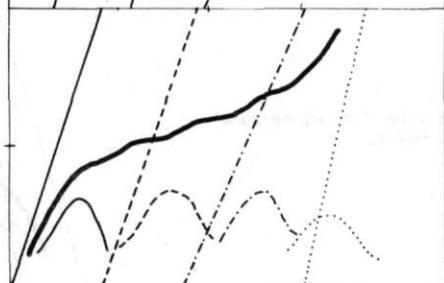
alle Proben
(98 Werte)



östliche Grauwackenzone
(45 Werte)



westliche Grauwackenzone
(29 Werte)



Zone Turrach-Hüttenberg
(24 Werte)

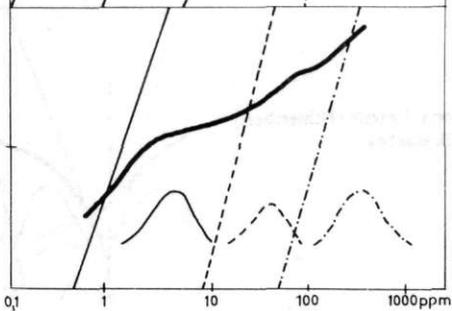
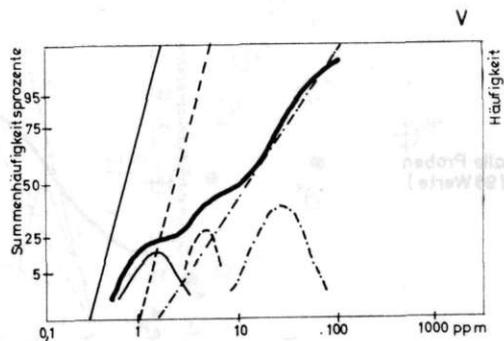
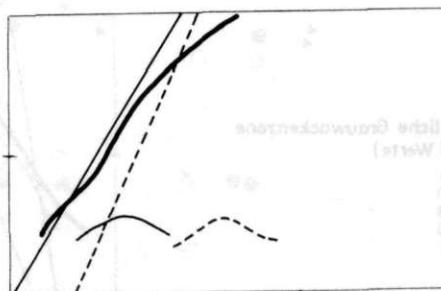


Abb. 6

alle Proben
(98 Werte)



östliche Grauwackenzone
(45 Werte)



westliche Grauwackenzone
(29 Werte)



Zone Turrach-Hüttenberg
(24 Werte)

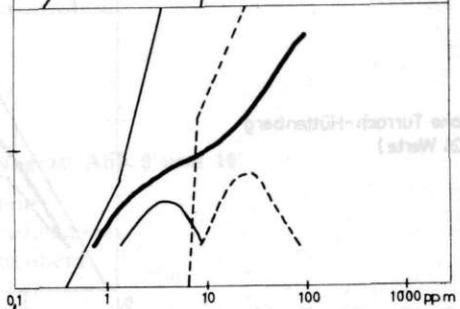


Abb. 7

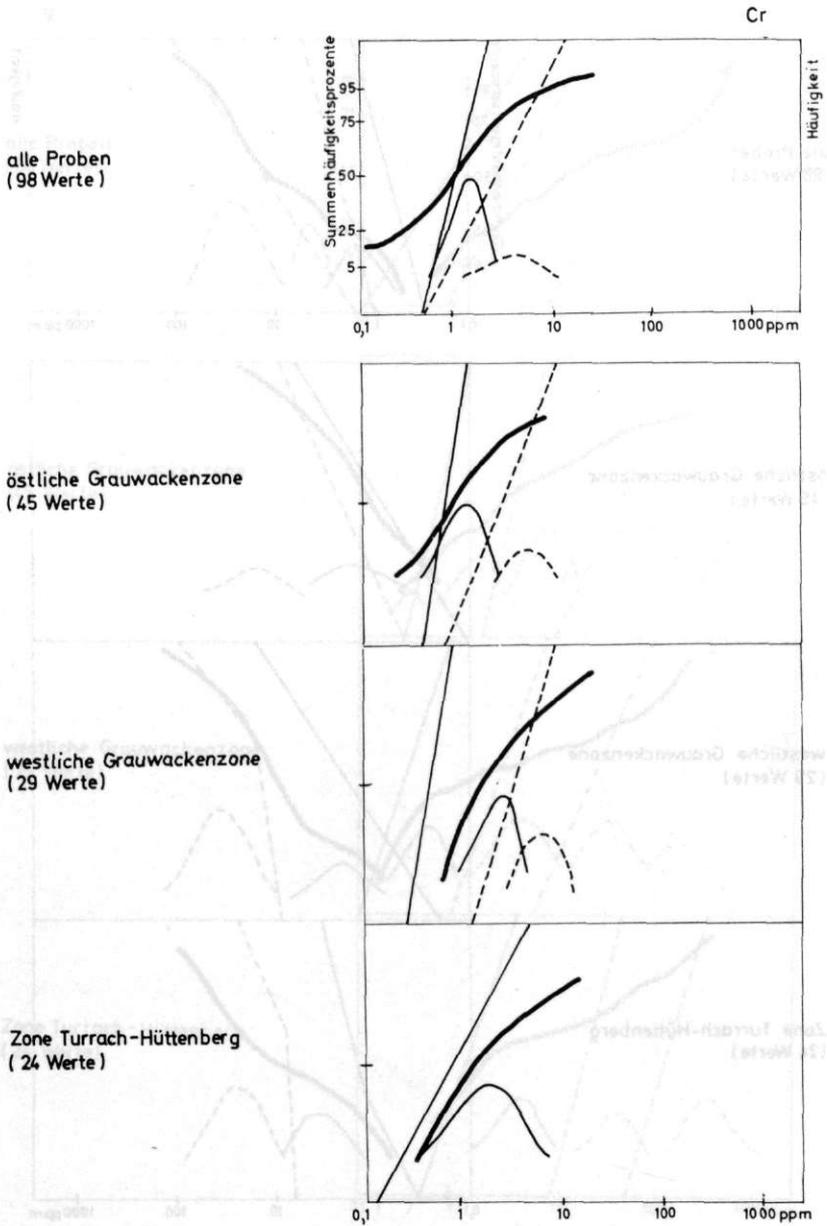


Abb. 8

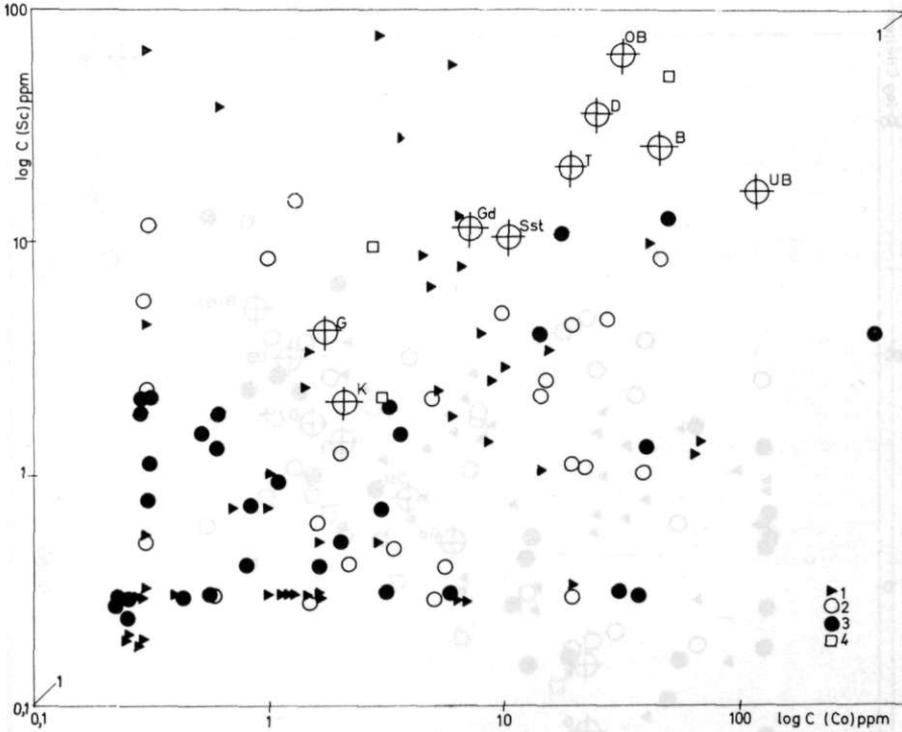


Abb. 9. Variationsdiagramm Sc und Co

Erläuterung zu Abb. 9 und 10

1. Siderite der östl. Grauwackenzone
2. Siderite der westlichen Grauwackenzone
3. Siderite der Zone Turrach-Hüttenberg
4. Andere Siderite der Ostalpen.

Ferner sind in den Variationsdiagrammen Mittelwerte für Granite (G), Granodiorite (Gd), Diorite (D), Basalte (B), ozeanische Basalte (OB), Ultraschists (UB), Tongesteine (T), Sandsteine (Sst) und Karbonatgesteine (K) nach Angaben von Turekian/Wedepohl (1961), Vinogradov (1961) und Engel/Engel/Harvens (1965) eingetragen.

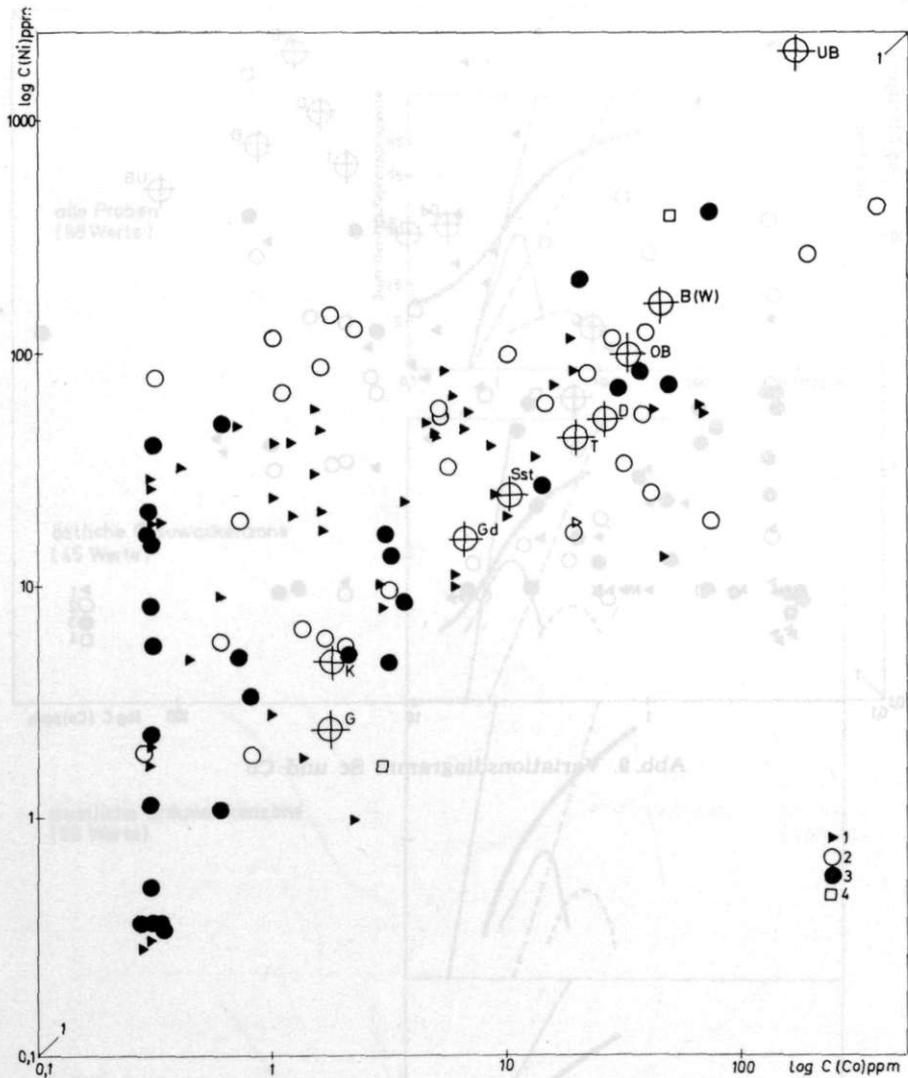
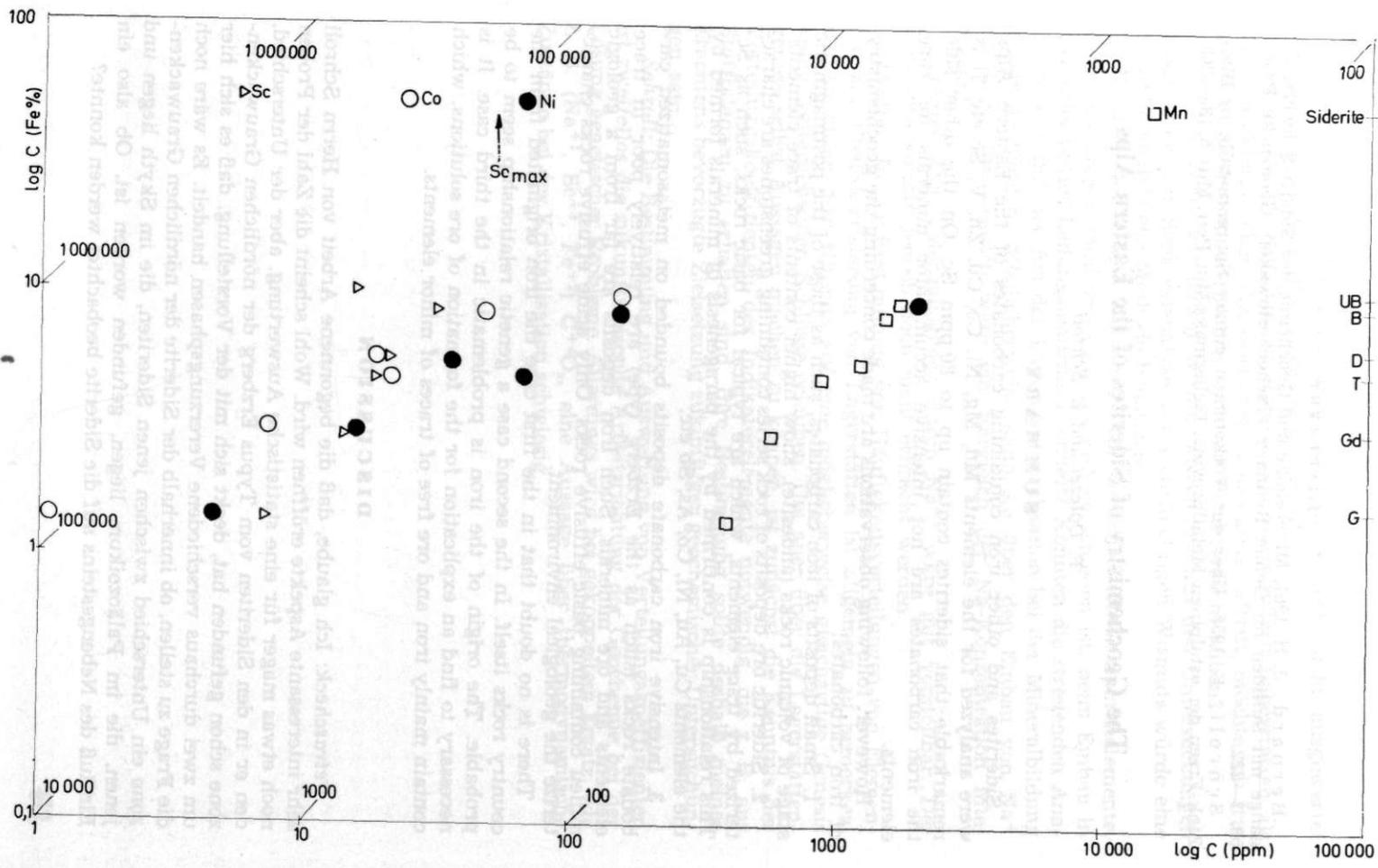


Abb. 10. Variationsdiagramm Ni und Co

Abb. 11. Sammelvariationsdiagramm von Fe zu Sc, Co, Ni und Mn. Eingetragen sind die erhaltenen Mittelwerte für Siderite einschließlich des Maximalwertes für Sc und die Mittelwerte für Ultrabasite (UB), Basalte (B), Diorite (D), Ton-schiefer (T), Granodiorite (Gd) und Granite (G) nach Turekian / Wedepohl (1961).



Literatur

Bernard, J. H. 1961, Mineralogie und Geochemie der Siderit-Schwerspatgänge mit Sulfiden im Gebiet Rudňany (Tschechoslowakei). Geologické Práce 58, 1—222.

Schroll, E. 1955, Über das Vorkommen einiger Spurenmetalle in Blei-Zink-Erzen der ostalpinen Metallprovinz, Tschermarks Min. Petr. Mitt. 5, 183—208.

The Geochemistry of Siderites of the Eastern Alps

P. Dolezel and E. Schroll

SUMMARY

Siderites and other iron containing carbonates of the Eastern Alps were analyzed for the elements Mn, Mg, Ni, Co, Cu, Zn, V, Sc etc. It is remarkable that siderites contain up to 80 ppm Sc. On the other side the iron carbonates are not intensive accumulator minerals for rare elements.

However, following observations are made concerning the geochemistry of iron carbonates:

1. Small deposits of iron carbonates, such as those of the postmagmatic stage of volcanic rocks (andesite), show higher contents of trace elements.

2. Sideritic ore deposits of rock series containing greenstones are characterized by trace elements, which are typical for basic rocks, such as Sc. This relationship is confirmed by the paragenesis of minerals formed by the elements Cu, Au, Ni, Co, As, Sb etc.

3. Intensive iron carbonate deposits bounded on metasomatized carbonate rocks (such as the Erzberg type) are relatively poor in trace elements and ore minerals. Such iron deposits are far from a geologic milieu containing basic effusive rocks. Only acide effusive rocks characterize the geological environment.

There is no doubt that in the first case the iron originated from the country rocks itself. In the second case a genetic relationship seem to be probable. The origin of the iron is problematic in the third case. It is necessary to find an explication for the formation of ore solutions, which contain mainly iron and ore free of traces of minor elements.

DISCUSSION

Petrascheck: Ich glaube, daß die begonnene Arbeit von Herrn Schroll sehr interessante Aspekte eröffnen wird. Wohl scheint die Zahl der Proben noch etwas mager für eine statistische Auswertung, aber der Unterschied, den er in den Sideriten vom Typus Erzberg der nördlichen Grauwackenzone schon gefunden hat, deckt sich mit der Vorstellung, daß es sich hier um zwei durchaus verschiedene Vererzungsphasen handelt. Es wäre noch die Frage zu stellen, ob innerhalb der Siderite der nördlichen Grauwackenzone ein Unterschied zwischen jenen Sideriten, die im Skyth liegen und jenen, die im Paläozoikum liegen, gefunden worden ist. Ob also ein Einfluß des Nebengesteins auf die Siderite beobachtet werden konnte?

Schroll: Das Material ist in diesem Sinne noch nicht ausgewertet worden. Wir nehmen die Anregung gerne auf.

Tufar: Da Wismutglanz in einigen ostalpinen Siderit-Lagerstätten als ein charakteristischer akzessorischer Gemengteil auftritt, möchte ich fragen, ob Sie Ihre Sideritproben auch auf Bi untersucht haben?

Schroll: Nein, wir haben Wismut absichtlich aus den Untersuchungen ausgelassen. Die Spektralanalyse des leichtflüchtigen Wismuts würde eine spezielle analytische Methode benötigen.

Brätter: Auf welche Weise wird für die untersuchten Spurenelemente, deren Ladungszustand von dem des Fe^{+2} verschieden ist, beim Einbau in das Sideritgitter Ladungsneutralität erzielt? Könnten die streuenden Analysenwerte mit der Art der Ladungsneutralisation bei der Mineralbildung zusammenhängen? Möglicherweise kann sie über den Einbau von Na^+ erfolgen, und deshalb wäre ein Vergleich der Na-Konzentration interessant.

Schroll: Der Valenzausgleich durch Na^{+1} wäre gut vorstellbar. Der Nachweis konnte jedoch noch nicht erbracht werden.

Brätter: In der Bestimmung von Häufigkeitsverteilungen von Elementen zur Charakterisierung von Lagerstätten ist allgemein zu bemerken, daß sie außer dem Hinweis auf eine möglicherweise gleichartige Genesis keine weitergehenden Schlüsse erlauben. Um aber über die Lagerstätten-genese selbst Aussagen machen zu können, ist zunächst die Kenntnis der Verteilungskoeffizienten der Indikatorelemente notwendig, die z. B. aus Stoffbilanzen zu erhalten sind. Ihre Bestimmung sollte deshalb meines Erachtens bevorzugte Zielsetzung zukünftiger geochemischer Untersuchungen sein.

Schroll: Die Bestimmung und Auswertung von Verteilungskoeffizienten ist zweifellos die zukunftsweisende Arbeitsrichtung der Geochemie bei der Lösung genetischer Probleme. Allerdings wird bei gekoppeltem Ersatz, wie z. B. (Na^{+1} , Sc^{+3} , Fe^{+2}) $C^{+4}O_3$, eine Aussage über thermodynamische Zustände bei der Kristallisation schwierig.

The genesis of the deposit is complicated, although the mineral content is very simple. For example, B. Grönig and J. H. K. Kottschoner (1914) assume that the mineralization is of epigenetic origin, connected with rocks of the greater depth. According to A. C. Fessenden (1931) the origin of the deposit in Mexico is not enough explained, because the appearance of the Mo shows that the deposit is connected with the Tertiary effusive volcanism. In his parallel studies of alpine deposits of lead and zinc, M. H. J. de la (1951) considers that the Mexico ore deposit is of epithermal type, and that the mineralization has taken place in three phases, which may have been discussed by J. Duhovnik (1954), A. Zera (1955), H. Grafenauer (1952, 1953, 1959), B. Barre (1960), I. Strucl (1962) and others have studied the Mexico deposits too.

According to the literature, the following minerals occur at Mexico: galena, sphalerite, greenockite, pyrite, arsenopyrite, marcasite, melnikovite, chalcocite, wulfenite, arsenic, pyrochroite, bornite, gypsum, barite,