



universität  
wien

# MAGISTERARBEIT

Titel der Magisterarbeit

Geochemische Charakteristik sulfidführender  
Mineralisationen der Böhmisches Masse mit besonderer  
Berücksichtigung der Isotopengeochemie

Band 1 von 1

24 Abbildungen

6 Tabellen

Verfasser

Sebastian Wagner, Bakk.rer.nat.

angestrebter akademischer Grad

Magister der Naturwissenschaften (Mag.rer.nat.)

Wien, 2009

Studienkennzahl lt. Studienblatt:

A 066 815

Studienrichtung lt. Studienblatt:

Magisterstudium Erdwissenschaften

Betreuerin / Betreuer:

MR Univ.Prof.Dr. Leopold Weber

## Kurzfassung

In diesem Beitrag werden die Ergebnisse einer Reihe verschiedener Untersuchungen, die an Grafitgesteinen der SE Böhmischer Masse durchgeführt wurden, präsentiert und diskutiert. Durch Methoden der Mineralogie und Geochemie wurden neue Erkenntnisse -speziell im Bereich der S-Isotopengeochemie- gewonnen, die einen Vergleich mit anderen, internationalen Grafitvorkommen zulassen. Unterschiedliche Mineralbildungen sulfidischer Erze zeigen eine mehrphasige Entstehung der Grafite in der Drosendorfer Einheit, die mit Sicherheit variszisch überprägt und wahrscheinlich durch cadomischen Plutonismus beeinflusst wurde. Ein röntgenpulverdiffraktometrisch bestimmter mittlerer  $2\theta$  Winkel von  $26,502^\circ$  bei einer Halbwertsbreite von  $0,153^\circ$  des (002) Reflexes, sowie das Abbrandverhalten zeigen den klar kristallinen Charakter der Grafite der Bunten Serie. Die Ermittlung der S-Isotopenwerte an sechs geeigneten Sulfidkonzentraten ergab  $\delta^{34}\text{S}$  (‰ CDT) Werte zwischen  $-0,2$  und  $+6,3$  bei einem Mittelwert von  $2,4$ . Die beiden höchsten Werte wurden bei Proben gefunden, deren Sulfide relativ zu den übrigen Proben erhöhte Gehalte an Spurenelementen aufweisen. Große Unterschiede im Elementgehalt der Grafitgesteine und ihrer Sulfide deuten auf hydrothermale Beeinflussung hin. So schwanken beispielsweise die Gehalte an Bor zwischen  $7$  ppm und  $747$  ppm, Kobalt zwischen  $2$  ppm und  $241$  ppm und Nickel zwischen  $7$  ppm und  $218$  ppm. Aus den gewonnenen Daten lässt sich eine wahrscheinliche Entstehung in einem sapropelitischen Ablagerungsraum und eine starke hydrothermale Beeinflussung herauslesen.

## Inhaltsverzeichnis

|         |                                       |    |
|---------|---------------------------------------|----|
| 1.      | Einleitung .....                      | 4  |
| 2.      | Grundlagen .....                      | 5  |
| 2.1     | Geologischer Überblick .....          | 5  |
| 2.2     | IRIS.....                             | 10 |
| 2.3     | Geochemie des Grafit                  | 13 |
| 2.3.1   | Allgemeines .....                     | 13 |
| 2.3.2   | Entstehung .....                      | 14 |
| 2.3.3   | Elementcharakteristika .....          | 14 |
| 2.3.4   | Österreichische Grafitvorkommen ..... | 15 |
| 2.4     | Probenahme .....                      | 16 |
| 2.4.1   | Kaisersberg.....                      | 16 |
| 2.4.2   | Hengstberg.....                       | 17 |
| 2.4.3   | Loja .....                            | 18 |
| 2.4.4   | Trenning .....                        | 19 |
| 2.4.5   | Amstall SE .....                      | 20 |
| 2.4.6   | Weinberg.....                         | 21 |
| 2.4.7   | Mühldorf .....                        | 22 |
| 2.4.8   | Zettlitz .....                        | 23 |
| 2.4.9   | Česky Krumlov .....                   | 24 |
| 3.      | Praxis .....                          | 25 |
| 3.1     | Probenahme .....                      | 25 |
| 3.2     | Probenaufbereitung .....              | 25 |
| 3.2.1   | Grafite .....                         | 25 |
| 3.2.2   | Sulfide.....                          | 26 |
| 3.3     | Methoden der Analytik .....           | 26 |
| 3.3.1   | Mikroskopische Untersuchungen:.....   | 26 |
| 3.3.2   | Röntgen-Pulver-Diffraktometrie .....  | 28 |
| 3.3.3   | Leco Kohlenstoffanalytik .....        | 31 |
| 3.3.4   | Geochemie .....                       | 33 |
| 3.3.5   | Schwefelisotope .....                 | 43 |
| 4.      | Diskussion .....                      | 51 |
| 5.      | Danksagung .....                      | 53 |
| 6.      | Literatur .....                       | 54 |
| Anhang: | .....                                 | 58 |
|         | Zusammenfassung: .....                | 58 |
|         | Abstract: .....                       | 59 |
|         | Lebenslauf: .....                     | 60 |

## **1. Einleitung**

Über die Bunte Serie der südöstlichen Böhmisches Masse verteilt, kommen zahlreiche Grafitmineralisationen vor. Diese Vorkommen haben eine Reihe auffälliger Gemeinsamkeiten. Sie treten zumeist an den Grenzen von Marmoren und Paragneisen in Form von grafitischen Quarziten oder Grafitchiefern auf. Sie zeigen fast immer einen linsenförmigen, selten flözartigen Aufbau (HOFBAUER, 1962). Die Grafite haben alle die gleiche Struktur in Form einer Grafitbrekzie, in der größere und kleinere Grafitstückchen mikrokristallinen Feingefüges mit einem grafitarmen Bindemittel aus Quarz, Feldspat, Tremolit und Glimmermineralen verkittet sind (HOFBAUER, 1995).

Die ständige Anwesenheit von Pyrit in, von Vorkommen zu Vorkommen stark schwankenden Konzentrationen (WEBER, 1987), sowie eine Anreicherung biophiler Elemente wie Mo, V, Ni und B (JANDA, 1959) führt, zusammen mit textuellen Eigenschaften sowie geologischen Gegebenheiten, zu der Meinung, dass die Grafitvorkommen der Bunten Serie organogenen Ursprungs und aus einem sapropelitischen Milieu abzuleiten sind.

Eine Reihe wissenschaftlicher Arbeiten sowie die wertvollen Erkenntnisse aus dem bergmännischen Abbau der großen Waldviertler Lagerstätten, haben den heutigen Kenntnisstand ermöglicht. Das Fehlen von Schwefel- und Bleisotopendaten ließ jedoch bisher keinen Vergleich der Grafitvorkommen der SE Böhmisches Masse mit internationalen Vorkommen zu.

Konkrete geochemische Untersuchungen, mit zusätzlichem Fokus auf Schwefelisotopenbestimmungen, in einem breiten geographischen Rahmen, sollen Inhalt der vorliegenden Arbeit sein und bestehende Kenntnislücken füllen.

Von besonderem Interesse ist

- das Ausmachen von Gemeinsamkeiten zwischen geochemischen Daten und Isotopensignaturen,
- das Ziehen von Rückschlüssen auf die Bildungsbedingungen,
- die Herkunft der angereicherten Elemente.

Zur Klärung dieser Fragen wurden

- optische und röntgenographische, mineralogische Untersuchungen angestellt,
- das Abbrandverhalten der Grafitproben studiert,
- optisch, emissionsspektroskopische (ICP-AES) sowie massenspektrometrische (ICP-MS) Analysen auf Haupt-, Neben- sowie eine Reihe von Spurenelementen durchgeführt,
- Schwefelisotopenbestimmungen an sieben Proben durchgeführt.

## **2. Grundlagen**

### **2.1 Geologischer Überblick**

Die Böhmisches Masse ist Teil der europäischen Varisziden. Sie erstreckt sich vom österreichischen Wald- und Mühlviertel bis Bayern im Westen, über Böhmen und Mähren in die Tschechische Republik im Norden und schließlich weiter bis Sachsen im Nordwesten.

Sie stellt heute einen tief erodierten Gebirgsstock dar, der in Österreich aus Magmatiten und Metamorphiten besteht und, zurückgehend auf SÜSS (1903), in das Moravikum im Südosten und das Moldanubikum im Westen unterteilt wird. Die Unterteilung wurde aufgrund unterschiedlicher Metamorphosegrade dieser Großeinheiten getroffen. Über die genaue Grenze zwischen den höher metamorphen Einheiten des Moldanubikums und den niedriger metamorphen Einheiten des Moravikums herrscht jedoch Uneinigkeit.

Der Südböhmische Pluton bildet die dritte große Baueinheit im österreichischen Anteil der Böhmisches Masse. Dabei handelt es sich um einen Komplex granitoider Gesteine die während der variszischen Orogenese spät-syntektonisch bis post-tektonisch in das Moldanubikum intrudierten (KLÖTZLI et al., 1999).

Es folgt eine kurze Beschreibung der Einheiten östlich des Südböhmischen Plutons, im Wesentlichen auf den Ausführungen von MATURA basierend (WESSELY, 2006), mit der tektonisch tiefsten Einheit beginnend.

#### **Thaya-Pluton**

Der Thaya-Pluton besteht zum Großteil aus einem mittelkörnigem Meta-Granit, der vor etwa 550 bis 620 Ma gebildet wurde (DUDEK, 1960; FRASL, 1974). Im Westen schließt die Therasburg-Formation an den Thaya-Pluton an. Dabei handelt es sich um eine Glimmerschiefer-, Paragneis- und Quarzitfolge die mittelsteil gegen Westen einfällt.

#### **Pleißing-Einheit**

Das Liegende dieser ebenfalls westlich einfallenden Einheit bildet der Weitersfeld-Stengelgneis, ein wenige Dekameter mächtiger Gesteinszug granitischer Zusammensetzung. Er wird von der Pernegg-Formation überlagert.

#### **Bíteš-Einheit**

MATURA (2003) fasst den Bíteš-Gneis, den Dobra-Gneis und die Drosendorf-Formation als Bíteš-Einheit zusammen.

Der Bíteš-Gneis ist von granitischer bis granodioritischer Zusammensetzung und erstreckt sich vom Manhartsberg im Süden über 160 km bis nach Mähren. Mehrere Dezimeter dicke Lagen aus Amphibolit und Biotitamphibolit sind konkordant im Hangenden eingeschaltet. Für diesen Gneis wird ein vor-cadomisches Alter nicht ausgeschlossen.

Dem Bíteš-Gneis ähnlich (FRASL, 1970), ist der Dobra-Gneis. Ein Orthogneis granitischer bis granodioritischer Zusammensetzung (EXNER, 1953), mit schieferungsparallelen Einschaltungen von Amphibolit, Biotit- und Biotit-Hornblendeschiefern, im Dezi- bis Meterbereich. GEBAUER & FRIEDL (1994) geben ein Bildungsalter von etwa 1,38 Ga an.

Die Drosendorf-Formation zieht sich von Persenbeug Richtung NNE bis über die Grenze nach Vranov, in die Tschechische Republik. Teile davon sind südlich der Donau im Raum Melk zu finden sowie im Norden bei Drosendorf und westlich von Waidhofen/Thaya. Der Name „Bunte Serie“, wie die Drosendorf-Formation auch genannt wird, kommt von der Vielzahl verschiedener Gesteine, die diese aufbauen. So stellen Paragneise, Glimmerschiefer, Quarzite, Marmore, Kalksilikatgneise und Amphibolite die metamorphen Produkte einer Sedimentfolge von epikontinentalen sandig-tonig-karbonatischen Ablagerungen mit Einschaltungen basischer Vulkanite (FUCHS & MATURA 1980) dar.

Neben Biotit, Plagioklas und Quarz sind in den Paragneisen und Glimmerschiefern auch Granat und Sillimanit vorhanden. In den Marmoren finden sich Beimengungen von Grafit, Quarz, Feldspat, Diopsid, Tremolit, Phlogopit und Skapolith, was zu Bänderungen und Lagenbau führt. Die Kalksilikatgneise zeigen teilweise eine starke Wechsellagerung zwischen helleren karbonatischen und dunklen graphitreichen, silikatischen Lagen (SCHRAUDER, 1991; SCHRAUDER et al., 1993). Bei starken Anreicherungen von Grafit kommt es zur Ausbildung von Grafitgneisen und Grafitschiefern, die meist in unmittelbarer Nähe von oder zwischen Marmoren und Schiefergneisen (HOFBAUER, 1962 & 1995) liegen. Die aus Amphibol und Plagioklas bestehenden Amphibolite treten massig oder dünnbankig auf. Als Begleitminerale finden sich Granat und Biotit.

Für die Drosendorf-Formation wird ein spät-proterozoisches Alter angenommen (FRANK et al., 1990; GEBAUER et al., 1989), Fossilfunde deuten, zumindest für Teile, auf silurisches Alter hin (PACLTÖVA, 1981)

### Ostrong-Einheit

Die, auch als Monotone Serie bekannte, Ostrong-Einheit wird durch eine nach Osten einfallende tektonische Fuge, einer Granulitlamelle, von der Bíteš-Einheit getrennt. Ihr relativ einförmiger Gesteinsbestand wird von Cordieritgneis und Cordieritmigmatit gebildet. Aus Meerwasser Sr-Isotopen Daten ergeben sich geringere Sedimentationsalter als für die Drosendorf-Formation (KLÖTZLI et al., 1999) die sich mit Altern von  $544 \pm 29$  Ma für die Monotone Serie Bayerns (KÖHLER & MÜLLER-SOHNUS, 1980) decken.

### Raabs-Einheit

Tektonisch höher als die bisher angeführten Einheiten liegt die Raabs-Einheit. Sie ist reich an Metabasiten, wie die Hornblende-Biotit-Plagioklasgneis und Amphibolit Mischserie der Raabs-Formation oder dem Komplex der Rehberg-Formation mit Abfolgen von Serpentin, Gabbro-Amphibolit, gebändertem Metatuffit mit bunten Marmoreinlagerungen und Orthogneis im Hangendsten. Das Alter der Schichtglieder der Rehberg-Formation wird mit  $428 \pm 6$  Ma eingestuft (FINGER & VON QUADT, 1995).

## Gföhl-Einheit

Die höchste tektonische Position wird von der Gföhl-Einheit eingenommen. Zwei Gesteinstypen bauen diese Zone maßgeblich auf. Der migmatische Orthogneis granitischer Zusammensetzung des Gföhl-Gneises und ein aus Quarz, Feldspat, Granat, Biotit und Disthen bestehender Granulit. Ein Alter um 480 Ma wird angenommen (ARNOLD & SCHARBERT, 1973; FRANK et al, 1990; GEHMLICH et al., 1996).

## Südböhmen-Pluton

Der Südböhmen-Pluton grenzt die moravischen und moldanubischen Gesteine des südöstlichsten Bereiches der Böhmisches Masse nach Westen hin ab. Er erstreckt sich von Amstetten nach Norden hin bis über die Staatsgrenze. Verschiedene Generationen saurer, plutonischer Schmelzen unterschiedlicher Differentiationsgrade erstarrten vor 330 bis 300 Ma (FRIEDL, 1997).

Die Entwicklungsgeschichte der südöstlichen Böhmisches Masse ist trotz zahlreicher verschiedener Untersuchungen noch nicht zweifelsfrei geklärt. Die Tatsache, dass höher metamorphe Gesteinsserien auf niedriger metamorphen zu liegen kamen, führte zu einer Reihe von Modellen, auf die hier nicht näher eingegangen wird.

Für die Bunte Serie werden folgende Metamorphosebedingungen angegeben: 670°C bei 5 kb (ZAYDAN & SCHARBERT, 1983), 750°C (KUSCHNIG, 1986), 720-770°C bei 7-9 kb (PETRAKAKIS, 1986) und 700°C bei 7 kb (HÖGELSBERGER, 1989). Die Werte für die Monotone Serie von 630°C bei 3 kb (ZAYDAN & SCHARBERT, 1983) und 700°C bei 4,5 kb (LINNER, 1992; PETRAKAKIS, 1997) liegen etwas niedriger.

Basierend auf Sr-Isotopen Daten könnte die Bunte Serie eine, während der Cadomischen Orogenese konsolidierte Kruste darstellen, deren Erosionsprodukte die Monotone Serie bildeten (KLÖTZLI et al., 1999).

Abb. 1 zeigt eine geologische Übersicht der untersuchten Region, Abb. 2 die dazugehörige Legende und ein tektonisches Schema.

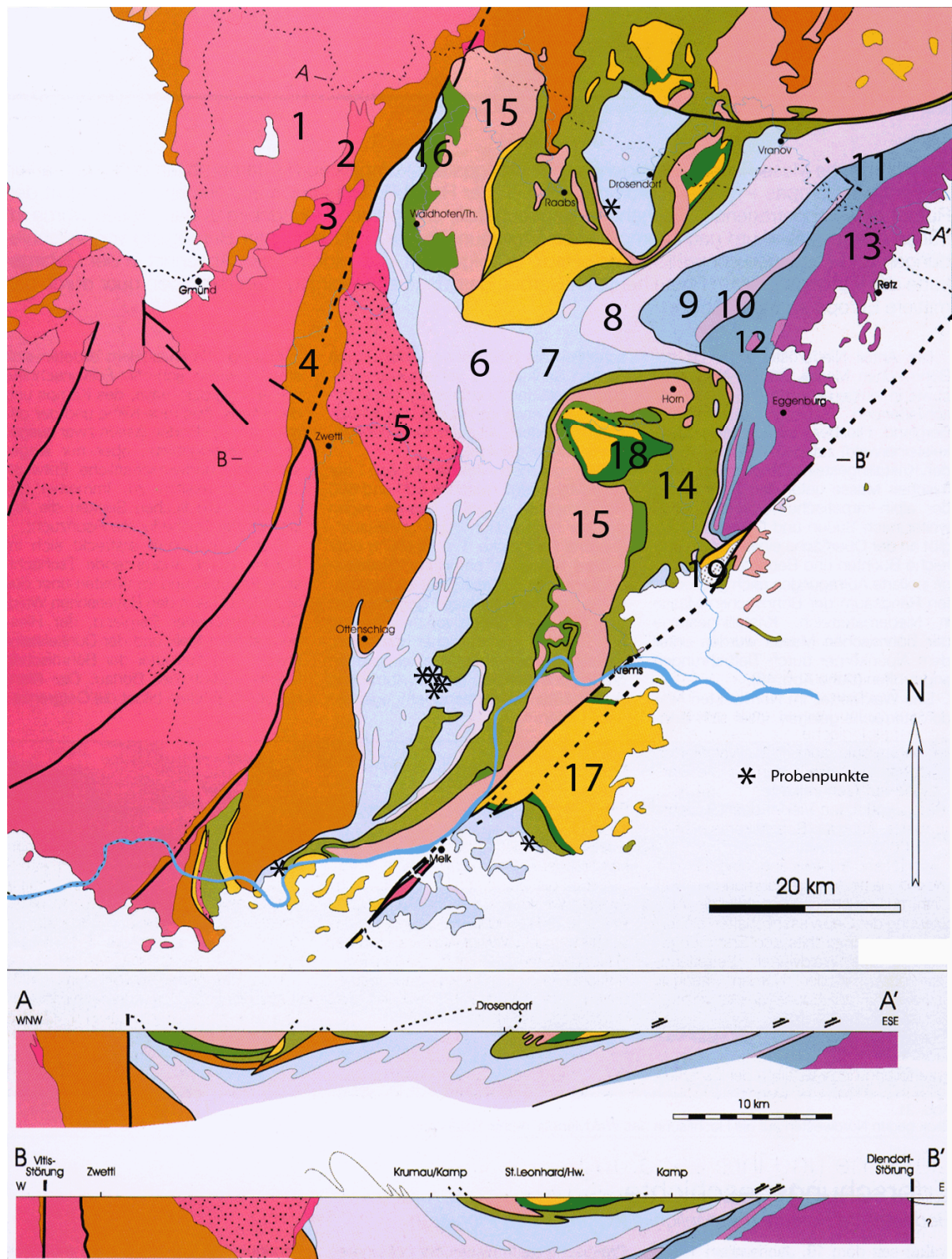


Abbildung 1: Geologische Übersicht mit verzeichneten Probenpunkten. Modifiziert nach Matura (2003)

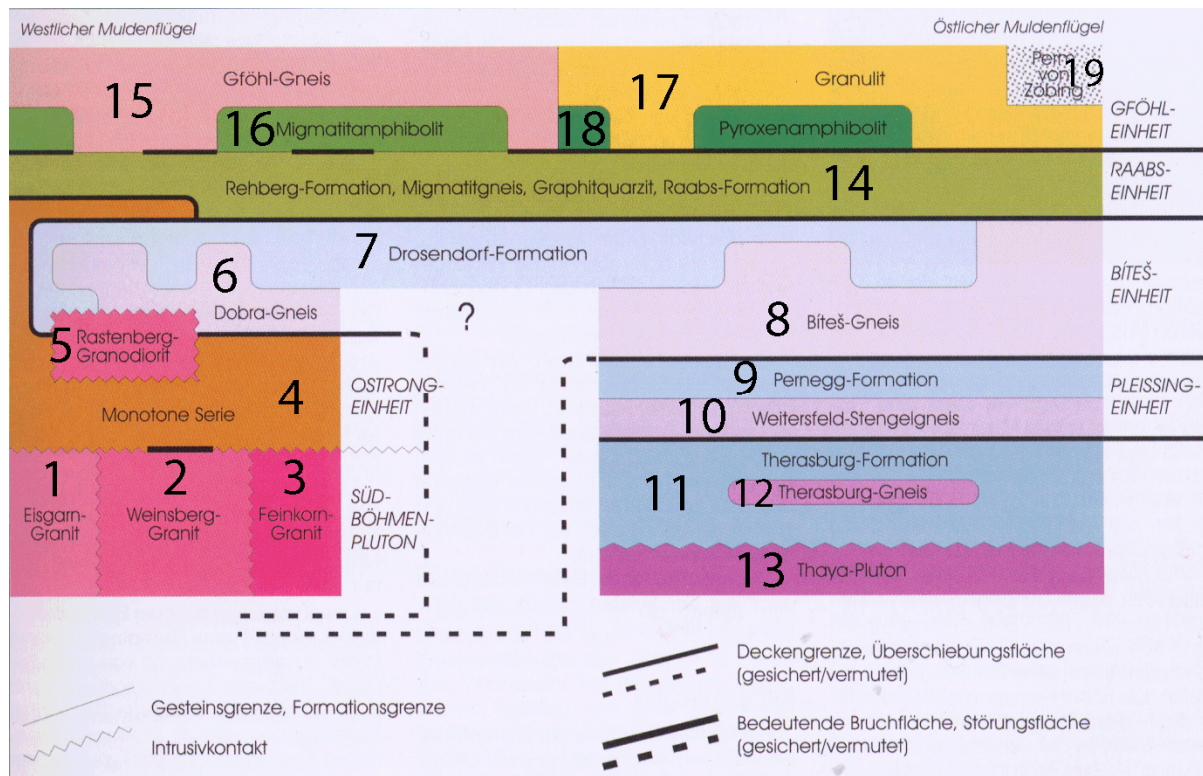


Abbildung 2: Tektonisches Schema, aus WESSELY (2006), nach Matura (2003)

## 2.2 IRIS

Das Interaktive Rohstoff Informations System *iris* bietet eine Reihe von Informationen über einzelne Vorkommen mineralischer Rohstoffe.

Als Basis dient die metallogenetische Karte von Österreich (WEBER, 1997), in der Wertstoffinhalt, Form, Größe und geologisch-tektonische Position von über 3000 Einzelvorkommen erfasst wurden. Gleichartige Vorkommen wurden in metallogenetischen Einheiten zusammengefasst. Zusätzlich zu diesen Informationen sind verschiedene Kartenwerke in digitaler Form abrufbar.

Durch Einsicht in das *iris* konnte die Bunte Serie als Träger von Sulfidmineralisationen ausgemacht werden (Abb. 3: grüne Darstellungen). Genauere Betrachtungen einzelner Eintragungen zeigten eine gewisse Übereinstimmung mit den linsenförmigen Grafitvorkommen des Grafitbezirks Bunte Serie (schwarze Darstellungen).

Weiters zeigte sich im *iris*, dass eine auffällige Anreicherung des Elementes Bor, innerhalb der Bunten Serie, besteht (Abb. 4).

In Hinsicht auf eine geochemische Charakterisierung erschien es sinnvoll, die Vorkommen dieses Bezirkes für eine gezielte Probenahme auszuwählen. Ein Vergleich von sulfidführenden Mineralisationen genetisch völlig unterschiedlicher Vorkommen würde zu keinem Ergebnis führen.

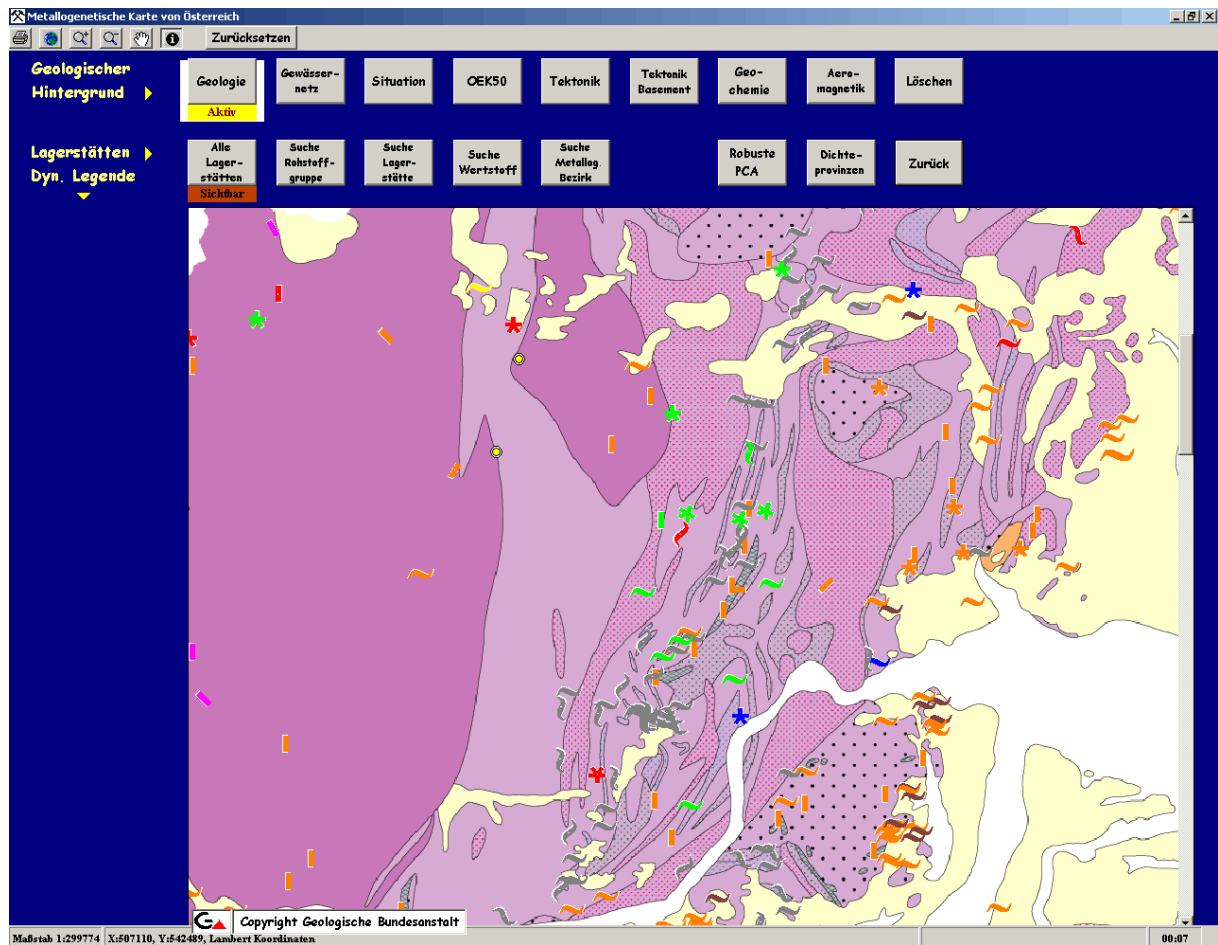


Abbildung 3: Ausschnitt aus dem Interaktiven Rohstoff Informations System zwischen der Donau im Süden und Messer in Norden mit eingblendeten Vorkommen. Wellenformen stellen lagenförmige, Balken stellen gang- bis klutförmige und Sterne stellen imprägnationsartige Vorkommen dar. Die Ausrichtung zeigt die Orientierung des Streichens an. Unterschiedliche Farben zeigen unterschiedliche Wertstoffe an.

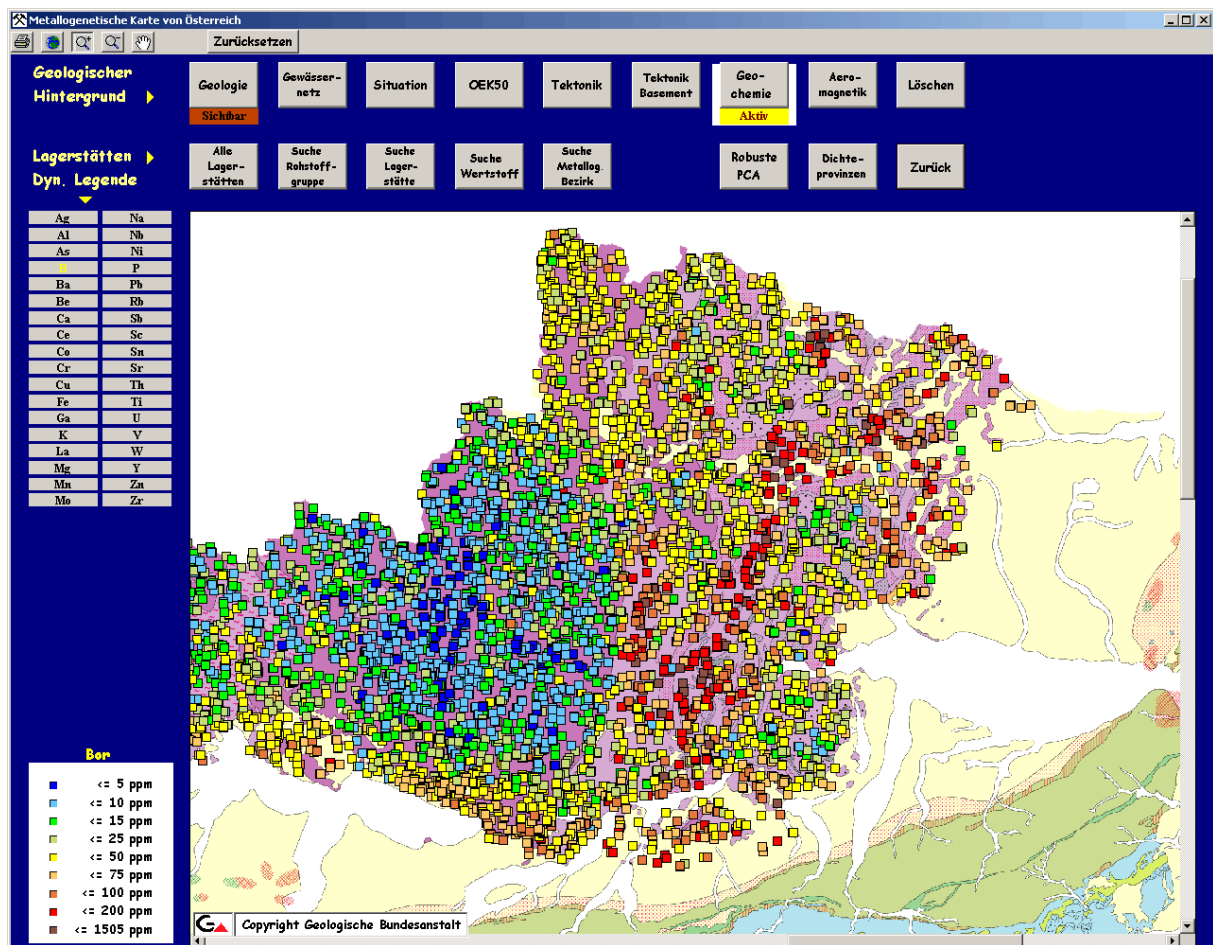


Abbildung 4: Geochemische Übersicht der Böhmisches Masse Österreichs anhand des Elementes Bor.

## 2.3 Geochemie des Grafits

### 2.3.1 Allgemeines

Grafit ist die Hochtemperaturmodifikation des Kohlenstoffes (Abb. 5) und ein häufig vorkommendes Mineral. In der Natur kristallisiert er meist in der hexagonalen Modifikation, dem  $\alpha$ -Grafit, seltener in der rhomboedrischen, dem  $\beta$ -Grafit. Letzterer kann unter Hitzeeinwirkung in den thermodynamisch stabileren  $\alpha$ -Grafit umgewandelt werden. Die beiden Modifikationen unterscheiden sich durch unterschiedliche Abfolgen der, für den Grafit charakteristischen, Schichten aus Kohlenstoffatomen, den sog. Graphenlagen (KRÜGER, 2007). Innerhalb der Graphenlagen beträgt der Abstand zwischen den einzelnen Kohlenstoffatomen rund 0,14nm. Der Abstand der Graphenlagen zu einander ist mit 0,34nm deutlich größer, was zu einem entsprechenden Unterschied in den Bindungsstärken führt. Die Konsequenz ist eine ausgeprägte Anisotropie und Richtungsabhängigkeit mechanischer, elektrischer und thermischer Eigenschaften.

Grafit bildet je nach Fundort mehr oder weniger große sechseckige, tafelige, schuppige oder stengelige Kristalle, sodass man in Mikrografite und Flinzgrafite unterscheiden kann. Er ist von grauer bis schwarzer Farbe und bildet eine grauschwarze Strichfarbe. Der Glanz mikrokristalliner Grafite ist matt, bei entsprechend größeren Kristallen ist er metallisch. Grafit hat einen uneben, biegsamen Bruch und vollkommene Spaltbarkeit.

Chemisch betrachtet ist Grafit resistent gegenüber Säuren. Lediglich in flüssigem Eisen ist eine gewisse Löslichkeit gegeben. Obwohl Grafit sehr reaktionsträge ist sind Interkalationsverbindungen mit Alkalimetallen und Halogenen möglich, die zwischen den Graphenlagen eingebaut werden.

### Kohlenstoff - Phasendiagramm

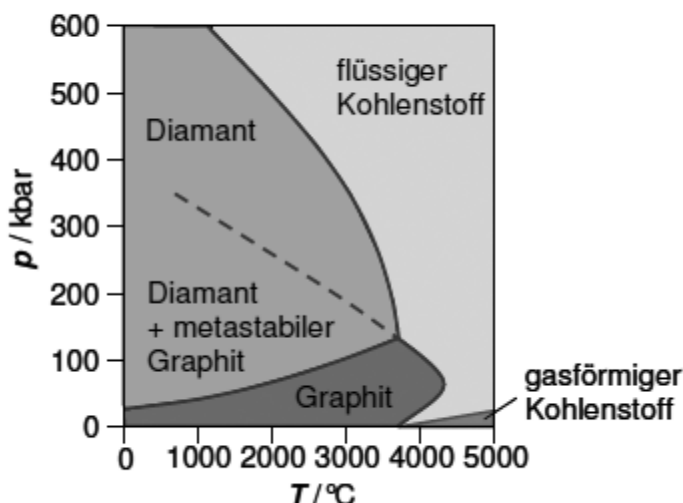


Abbildung 5: Phasendiagramm des Kohlenstoffes. Aus den Lehrunterlagen der Universität Münster.

### 2.3.2 Entstehung

Durch Erhitzen unterschiedlicher Kohlenstoffquellen wie Kohle, Erdöl oder Erdgas ist eine technische Herstellung von Grafit möglich. Bei Synthesetemperaturen bis zu 3000°C werden je nach Ausgangssubstanz und Methode unterschiedliche grafitische Materialien erzeugt. Da solche Temperaturen in der Erdkruste nicht erreicht werden, dürfte für natürlich entstandene Grafite der geologische Zeitfaktor ausschlaggebend sein.

In der Natur können Grafite sowohl aus organischem als auch anorganischem Material gebildet werden. Als Möglichkeiten für anorganische Bildung sind Reduktion von Karbonatgesteinen sowie eine Entstehung aus magmatischen Restlösungen durch pegmatitisch-pneumatolytische Prozesse zu nennen, wie dies bei den Grafiten Sri Lankas der Fall ist (WEBER, 1987).

In den meisten Fällen entstehen Grafite jedoch durch die Umwandlung biogener Sedimente, etwa Sapropeliten, Humiten und Liptobiolithen (POTONIE, 1908).

Unter bestimmten Bedingungen ist sogar eine Mobilisierung von Grafiten möglich (WEBER, 1987).

Grafite organogenen Ursprungs sind auf Druck- und Temperaturerhöhung, infolge einer Metamorphose, zurückzuführen. Vor allem die Höhe der erreichten Temperatur ist für den Grad der Grafitisierung ausschlaggebend. Je höher diese ist, desto vollständiger kann sich die Umwandlung von amorphem zu kristallinem Kohlenstoff vollziehen.

### 2.3.3 Elementcharakteristika

Natürliche Gesteine sind Mineralaggregate unterschiedlichster Zusammensetzung.

Wenn von Grafiten gesprochen wird, handelt es sich in den seltensten Fällen um reine Aggregate von Grafitkristallen, sondern um Gesteine, die an Kohlenstoff in der Modifikation von Grafit angereichert sind. Während der Metamorphose wandelt sich jedoch nicht nur der Kohlenstoff, sondern auch die übrigen Minerale, die im ursprünglichen Material vorhanden waren, in thermodynamisch stabilere Minerale um. Je nach Art und Mengenverhältnis des Ursprungsmaterials bilden sich unterschiedliche Grafitgesteine, wie Grafitquarzite, Grafitchiefer oder Grafitgneise. Der Kohlenstoffgehalt solcher Gesteine liegt etwa zwischen 30% und 80%.

Ablagerungsmilieu und Fazies sind ausschlaggebend für die unterschiedlichen Gesteinsmerkmale, wobei das Milieu den Mineralbestand vorgibt und die Biofazies die Anreicherung an biophilen Elementen.

Die Verteilung von Elementen wird durch verschiedene Faktoren wesentlich beeinflusst.

VINE & TOURTELOT (1970) führen die Spurenelementverteilung in aquatischen Sedimenten auf folgende Mechanismen zurück:

- Die Zufuhr von detritischem Material beeinflusst vor allem die Elemente K, Al, Ti, Ga, Hf, Zr, Sc und SEE.
- Die Karbonatfraktion steuert die Anreicherung der Elemente Ca, Mg, Mn und Sr.

- Die Gehalte an C, Fe, S, P, Ag, Mo, Zn, Ni, Cu, Cr, V und Co werden durch die organische Fraktion beeinflusst.
- Chalkophile Elemente können bei niedrigem Redoxpotential als Sulfide ausgefällt werden

Grafitführende Metamorphite sind gegenüber dem Durchschnitt pelitischer Sedimente deutlich an den Elementen C, Fe, S, Se, V, Cr, Mo, Ni, Co und Cu angereichert (FELBER, 1987). JANDA (1959) kam hingegen, nach Untersuchung von Grafiten unterschiedlicher Bildung, zu dem etwas widersprüchlichen Ergebnis, dass eine Anreicherung an As, Sb, Bi, Mo, V, Sn B und Ba zu beobachten sei. Des Weiteren wären Grafite verarmt an Cu, Zn, Ge, Co, Tl, Cr, Ti, Zr, Mn, Be und Sr. Für Grafite bestimmter Bildung wurden einige Merkmale identifiziert:

- Die Elemente V, Mo und Ni sind für Sapropelite charakteristisch, die Maxima an Co und B solcher Gesteine liegen bei 70ppm respektive 155ppm. Der beobachtete Maximalwert an B in Grafiten liegt bei 400ppm.
- Grafite aus bituminösem Material weisen erhöhte Gehalte an Ni, Co und Mo auf.

Eine Übersicht durchschnittlicher Elementgehalte verschiedener Gesteine findet sich in Tab. 5 in Kapitel 3.3.4.

### **2.3.4 Österreichische Grafitvorkommen**

Von vereinzelt kleineren Vorkommen abgesehen finden sich in Österreich zwei Grafitbezirke. Der Grafitbezirk Veitscher Decke in der Östlichen Grauwackenzone der Ostalpen und der Grafitbezirk Bunte Serie in der Böhmisches Masse.

Die Entstehung der Grafite der Grauwackenzone wird auf die metamorphe Überprägung von Kohlenflözen zurückgeführt (WEBER, 1987). In den bedeutenden Vorkommen von Kaisersberg und Sunk bei Trieben wurden Grafite, mit Kohlenstoffgehalten bis zu 92%, abgebaut.

Über die Bunte Serie der südöstlichen Böhmisches Masse verteilt kommen zahlreiche Grafitmineralisationen vor. Bis zu 100 mehr oder weniger große Einzelvorkommen sind bekannt. Diese Vorkommen haben eine Reihe auffälliger Gemeinsamkeiten.

Sie treten zumeist an den Grenzen von Marmoren und Paragneisen in Form von grafitischen Quarziten oder Grafitchiefern auf. Sie zeigen fast immer einen linsenförmigen, selten flözartigen Aufbau (HOFBAUER, 1962). Die Grafite haben alle die gleiche Struktur in Form einer Grafitbrekzie, in der größere und kleinere Grafitstückchen mikrokristallinen Feingefüges mit einem grafitarmen Bindemittel aus Quarz, Feldspat, Tremolit und Glimmermineralen verkittet sind (HOFBAUER, 1995). Pyrit ist oftmals in den Liegendbereichen der Vorkommen angereichert.

Während jedoch manche Vorkommen, wie beispielsweise jenes am Weinberg, pyritreich sind, existieren auch ausgesprochen pyritarme, wie jenes bei Röhrenbach.

Die Grafite der Bunte Serie werden zwar, wie jene der Grauwackenzone, auch auf organischen Ursprung, jedoch eines sapropelitischen Milieus, zurückgeführt.

Die Gründe liegen in der ständigen Anwesenheit von Pyrit in, von Vorkommen zu Vorkommen stark

schwankenden Konzentrationen, sowie einer Anreicherung biophiler Elemente wie Mo, V, Ni und B (JANDA, 1959).

Zudem sprechen textuelle Eigenschaften und geologische Gegebenheiten für eine Bildung aus marinen Sedimenten. Das Auftreten von Amphiboliten wird als Hinweis auf submarinen Vulkanismus zur Zeit der Ablagerung gesehen. Der damit verbundene Milieuschwung soll zu einem vermehrten Absterben mariner Organismen und der Bildung einer Faulschlammumgebung geführt haben. Mit dem submarinen Vulkanismus werden auch Buntmetallvererzungen, wie jene bei Primmersdorf und Mieslingtal/Spitz, in Zusammenhang gebracht (WEBER, 1997).

Die bedeutendsten Vorkommen wurden zum großen Teil bereits abgebaut. Besonders rege Abbautätigkeiten fanden in den Jahren 1958 bis 1966 statt mit rund 232.000 t gefördertem Rohgraphit. Österreich rückte für einige Jahre an die zweite Stelle der weltweiten Graphitförderung (WEIß, 1987).

## **2.4 Probenahme**

Wie bereits in Kapitel 2.2 erwähnt sind die Graphitvorkommen der Bunten Serie Träger von Sulfidmineralisationen. Zusätzlich zu den Daten im *iris* wurde der Haldenkataster (SCHEDL et al., 1998) für die Auswahl geeigneter Lokalitäten zur Probenahme herangezogen. Das darin enthaltene Kartenwerk zeigt Positionen an denen sich die Halden der ehemaligen Bergbaue befinden. Sie dienten als Alternative für jene Fälle, in denen kein anstehendes Material zu finden war.

Insgesamt wurden Gesteinsproben von neun verschiedenen Punkten genommen. Sieben davon aus dem österreichischen, eine aus dem tschechischen Anteil der Bunten Serie und eine aus der östlichen Grauwackenzone (Ostalpen). Aufgrund schlechter Aufschlussverhältnisse stammen vier der Proben aus privaten Sammlungen.

Es folgt eine Beschreibung der einzelnen Lokalitäten von Süd nach Nord sowie Details zu den jeweiligen Probenahmen. Die einzelnen Punkte sind auch auf der geologischen Übersichtskarte in Kapitel 2.1 eingetragen, die Lokalitäten Kaisersberg und Český Krumlov liegen jedoch außerhalb davon.

### **2.4.1 Kaisersberg**

Die Graphitvorkommen des Kaisersberges fallen nicht in die Gruppe jener der Böhmisches Masse, sondern sind Teil des Graphitbezirks Veitscher Decke in der östlichen Grauwackenzone. Dieses Vorkommen wurde in das Analysenprogramm aufgenommen um einen besseren Vergleich mit den übrigen Vorkommen zu ermöglichen. Da dieselben Analysenmethoden verwendet wurden, wird die Unsicherheit gegenüber anderer, früherer Analysen beseitigt.

In Kaisersberg stehen fünf parallele Graphitlager steil in einem Nebengestein aus Phylliten, phyllitischen Schiefern, Quarziten und Konglomeraten. Die Graphitlinsen sind verfaltet, verworfen und streichen mit 120° NW-SE. Die Minerale Quarz, Sericit und Graphit bilden den Hauptbestandteil der

Gesteine. WENINGER (1966) gibt Metamorphosebedingungen von 200-250°C bei 1,5-1,8 kb an. Die anthrazitoiden und verschieferten Grafite führt er auf pflanzliche Substanz des Oberkarbon zurück. Erhöhte Chromgehalte in den Grafiten sollen in der Erosion ultrabasischer Gesteine zu jener Zeit begründet sein.

Lage:

ÖK-Blatt: 132

BMN-Rechtswert: 647500

BMN-Hochwert: 245500

Schichtbezeichnung: Sunk-Formation

Form der Lagerstätte: lagenförmig

Probenahme:

Von Dr. M. Götzinger bereitgestelltes  
Handstück grauen, dichten Grafits.

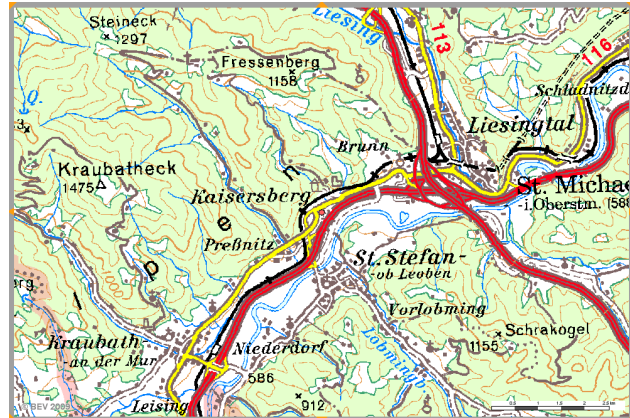


Abbildung 6: ÖK Ausschnitt Kaisersberg(www.austrianmap.at)

## 2.4.2 Hengstberg

Der Hengstberg liegt am Südwestrand des Dunkelsteiner Waldes, einem Granulitmassiv südlich der Donau. Einer Zone von wechsellagernden Pyroxen-Amphiboliten und Gneisen folgt eine zweite, bestehend aus Schiefergneis und eingeschlossenen Marmorlagen. Bis ins Jahr 1920 wurden hier zwei Linsen hochwertigen, grauen, grobflinigen, weichen Grafits mit bis zu 70cm Mächtigkeit abgebaut (STEFFAN, 1944). Zusammen mit nahe gelegenen härterem Grafitgneis von zwei Metern Mächtigkeit streichen diese NW-SE mit 135°.

Lage:

ÖK-Blatt: 55

BMN-Rechtswert: 685120

BMN-Hochwert: 344385

Schichtbezeichnung: Bunte Serie

Form der Lagerstätte: lagenförmig

Probenahme:



Abbildung 7: ÖK Ausschnitt Hengstberg (modifiziert nach  
www.austrianmap.at)

Erfolgte am 2.10.2007. Es wurde kein  
Aufschluss mit anstehendem Material gefunden, weshalb loses Haldenmaterial beprobt wurde. Die glänzend, erdigen Schiefer deuteten nur geringen Grafitgehalt an.

### 2.4.3 Loja

Die Grafite des Loja-Tals gehören zu den Flinzvorkommen des Waldviertels. Diese liegen am Nordufer der Donau an den südwestlichen Ausläufern der Bunten Serie. Zusätzlich zu Schiefergneisen, Amphiboliten und Marmoren finden sich in der Loja Gänge von Quarzsyenitporphyr, die das Umgebungsgestein diskordant durchschlagen. In diesen Gängen finden sich cm-große Stücke feinschuppigen Grafits, die bei der Durchdringung des Porphyr aufgenommen wurden (KÖHLER, 1927).

Lage:

ÖK-Blatt: 54

BMN-Rechtswert: 658792

BMN-Hochwert: 341643

Schichtbezeichnung: Bunte Serie

Form der Lagerstätte: lagenförmig

Probenahme:

Mag. A. Ertl stellte zwei Handstücke zur Verfügung. Einen grobspätigen Marmor mit Pyrrhotinverwachsungen und einen Brocken schwarzen, glänzenden Flinzgrafit.



Abbildung 8: ÖK Ausschnitt Loja (modifiziert nach [www.austrianmap.at](http://www.austrianmap.at))

#### 2.4.4 Trenning

Das südlichste Grafitvorkommen in der Umgebung von Mühldorf liegt am Berghang des Trenning. Weitere beprobte Lokalitäten in diesem Gebiet sind Weinberg, Amstall SE und Mühldorf selbst. Über die genauen Lagerungsverhältnisse gibt es unterschiedliche Angaben. STEFFAN (1944) beschreibt einen NNW-SSE streichenden Zug der mit 80° nach Osten einfällt und eine durchschnittliche Mächtigkeit von knapp über 1m aufweist, HOFBAUER (1995) hingegen eine steil stehende Grafitlinse die NW-SE bis W-E streicht mit einer durchschnittlichen Mächtigkeit von 3,5m. Der Grafit wird von schmalen Kalkbänken begrenzt, die selbst von Schiefergneis umgeben werden. Er ist schwarz und teils kleinstschuppig, teils dicht. Es zeigt sich jedoch ein gewisser Teufenunterschied. So ist der Grafit im Liegenden kalkfrei aber pyritführend, während er im Hangenden weicher, kalkhaltig und pyritfrei ist, jedoch Eisenkonkretionen enthält. Chemische Analysen in STEFFAN (1944) zeigen Glühverluste von 48-52%, 30-51% Kohlenstoff, 3-4% FeS<sub>2</sub> und 3-6% Kalk.

Lage:

ÖK-Blatt: 37

BMN-Rechtswert: 676563

BMN-Hochwert: 359200

Schichtbezeichnung: Bunte Serie

Form der Lagerstätte: lagenförmig

Probenahme:

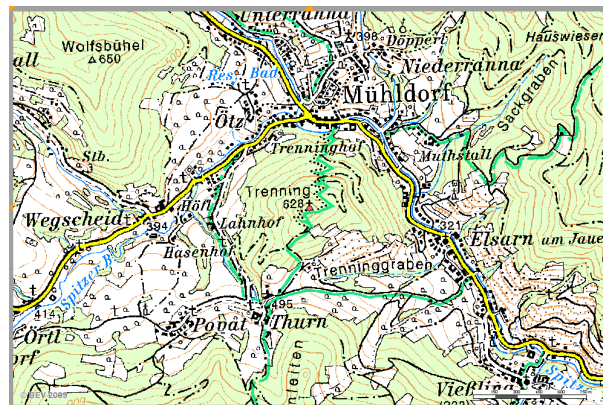


Abbildung 9: ÖK Ausschnitt Trenning ([www.austrianmap.at](http://www.austrianmap.at))

Erfolgte am 31.07.2007. Beprobte wurde ein schwarzer, erdiger Grafit aus dem Hangenden. Material aus verwitterten Partien wurde vermieden.

## 2.4.5 Amstall SE

Auf der Ostseite der Straße zwischen Amstall und Wegscheid befindet sich ein Aufschluss sowie loses Blockwerk. In stark verfalteten Marmoren sind Grafitlinsen eingelagert. Das grafitische Gestein hat eine gräuliche Farbe und ist härter als die umgebenden Marmore. Es sind Pyritkristalle bis zu 1cm vorhanden.

Lage:

ÖK-Blatt: 36

BMN-Rechtswert: 675380

BMN-Hochwert: 359670

Schichtbezeichnung: Bunte Serie

Form der Lagerstätte: lagenförmig

Probenahme:

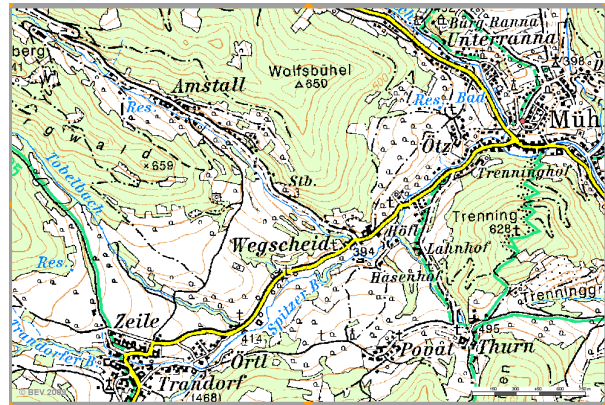


Abbildung 10: ÖK Ausschnitt Trennung ([www.austrianmap.at](http://www.austrianmap.at))

Erfolgte am 31.07.2007. Beprobt wurde gräulich, dichter Grafit und kluftförmiger Pyrit.

## 2.4.6 Weinberg

Die Bergkuppe des Weinberges wird von mehreren parallelen Grafitzügen in Richtung NW-SE durchquert. Bis in die 1960er Jahre wurden hier vier Grafitlinsen tagbaumäßig abgebaut. Die lokalen tektonischen Verhältnisse führten zu wiederholter Durchbewegung und Umkristallisation des plastischen Grafites, sodass die Grafitlinsen zu achsial eingeregelter, spindelförmigen Körpern gepresst wurden (HOFBAUER, 1962). Diese streichen NW-SE und fallen mittelsteil gegen NE ein. Das umgebende Gestein wird von Marmoren im Hangenden und Schiefergneisen im Liegenden gebildet. Der Grafit kommt als tektonische Grafitbrekzie aus Grafitstücken und einem Quarz-Feldspat-Bindemittel vor. Es besteht eine enge Verwachsung des Grafits mit den Mineralen Diopsid, Rutil, Titanit, Turmalin und Korund, welche im Bindemittel jedoch völlig fehlen. ZIRKL (1961) vermutet, dass diese gleichzeitig mit dem Grafit entstanden sind und auf eine ältere, vielleicht kontaktmetamorphe Veränderung der ursprünglichen, stark bitumenhaltigen Gesteine zurückzuführen sind. Einer jüngeren Regionalmetamorphose rechnet er die Kristallisation der Minerale im Bindemittel, Feldspat, Quarz, Tremolit und Glimmer, an. Pyrit ist besonders an den Rändern der Lagerstätten angereichert (Abb. 12).

Lage:

ÖK-Blatt: 36

BMN-Rechtswert: 673830

BMN-Hochwert: 360335

Schichtbezeichnung: Bunte Serie

Form der Lagerstätte: lagenförmig

Probenahme:

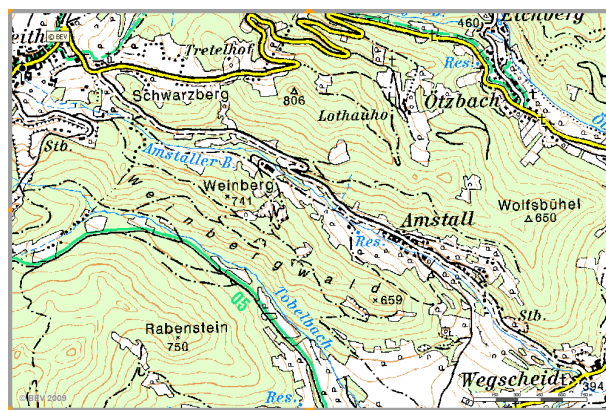


Abbildung 11: ÖK Ausschnitt Weinberg ([www.austrianmap.at](http://www.austrianmap.at))

Erfolgte am 31.07.2007. Beprobt wurde schwarzer, dichter Grafit und kluftförmiger Pyrit.



Abbildung 12: Pyriteinschaltung in Grafit. Foto: Wagner, S.

#### 2.4.7 Mühldorf

Bereits 1813 wurde in Mühldorf damit begonnen Grafit zu verarbeiten. Nachdem oberflächennahe Vorkommen abgebaut waren, wurden im Laufe der Zeit mehrere Lagerstätten in der näheren Umgebung bergmännisch aufgefahren. Im Bernhardi-Grubenfeld wurde ein System mehrerer Linsen abgebaut, deren Mächtigkeiten 50 Meter, 20 Meter und weniger betrugen. Bei einem generellen Streichen von NNE-SSW fielen sie mit 70-75° nach E ein (JOHN, 1927). Der Grafitstiefer wird von Gneis im Liegenden und Kalk im Hangenden begrenzt. Abgesehen von Nestern schwarzen, weichen Grafits ist dieser meist mikroflinzig, grau, seidenglänzend, hart und plattenförmig brechend.

Lage:

ÖK-Blatt: 37

BMN-Rechtswert: 677000

BMN-Hochwert: 361000

Schichtbezeichnung: Bunte Serie

Form der Lagerstätte: lagenförmig

Probenahme:



Abbildung 13: ÖK Ausschnitt Weinberg ([www.austrianmap.at](http://www.austrianmap.at))

Von Dr. M. Götzinger bereitgestelltes Handstück schwarzen, dichten Grafits.

## 2.4.8 Zettlitz

Die Lagerstätte Zettlitz-Wollmersdorf gehörte zu den größten des ganzen Waldviertels und wurde fast vollständig abgebaut. Die grafitführenden Schichten streichen NNW-SSE und fallen mit 30-45° gegen SW ein. Durch Verfaltungen schwankt die Mächtigkeit zwischen 5 und 15 Metern, die Faltenachsen fallen mit 30-45° gegen SW. An der Grenze zwischen Marmoren im Liegenden und quarzführenden Grafit-schiefern findet sich starke Pyritführung. Der Grafit der Liegendpartie ist plattig bis schichtig und oft brekziös, dicht und von schwarzer Farbe. Im Hangenden der Lagerstätte ist er schieferig bis plattig und an Kluftflächen von gelben Verwitterungsbeschlägen überzogen. Hier finden sich auch Zentimeter bis Dezimeter starke Aplitbänder, die weiß bis gelblich und stark zersetzt sind und den Grafit teilweise diskordant durchschlagen, teilweise schichtparallel eingelagert sind.

Lage:

ÖK-Blatt: 7

BMN-Rechtswert: 693923

BMN-Hochwert: 410414

Schichtbezeichnung: Bunte Serie

Form der Lagerstätte: lagenförmig

Probenahme:



Abbildung 14: ÖK Ausschnitt Weinberg ([www.austrianmap.at](http://www.austrianmap.at))

Erfolgte am 26.07.2007. Beprobte wurde loses Haldenmaterial schwarzen, erdigen Grafit.

### 2.4.9 Český Krumlov

Etwa 28 km nördlich der Grenze zu Oberösterreich gelegen, gehören die Grafitvorkommen von Český Krumlov zwar nicht zu jenen der Drosendorf-Formation, wurden jedoch in das Analysenprogramm aufgenommen um sie mit diesen zu vergleichen und mögliche Ähnlichkeiten innerhalb der Grafite der Böhmisches Masse aufzuzeigen. Die geologischen Verhältnisse sind ähnlich. Český Krumlov liegt im Moldanubikum Šumava, in dem sich ebenfalls eine Monotone und eine Bunte Serie finden. Die Bunte Serie um Český Krumlov wird von Paragneisen, Quarziten, Quarzgneisen, Marmoren, Amphiboliten, amphibolitischen Gneisen, Granuliten, Eklogiten und Ortogneisen aufgebaut (INTERNET, <http://www.ckrumlov.cz>). Diese Gesteinsparagenese deutet höhere Metamorphosebedingungen an. Die Grafitlager liegen wie jene des Waldviertels zwischen Paragneisen und Marmoren. Die grafitführenden Strukturen erreichen Längen bis zu 10 km. Die Schichten fallen zwischen 35 und 80° ein.

Lage:

Nord: 48° 49'

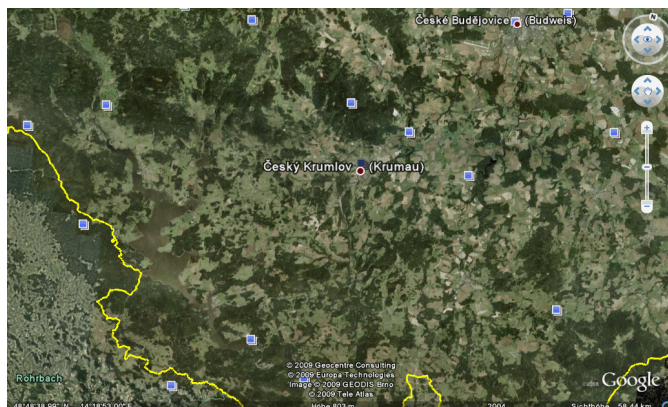
Ost: 14° 19'

Schichtbezeichnung: Bunte Serie

Form der Lagerstätte: lagenförmig

Probenahme:

Von Dr. M. Götzinger bereitgestelltes  
Handstück gräulich, dichten Grafits.



**Abbildung 15: Satellitenansicht Umgebung Český Krumlov**  
(©GoogleEarth)

### **3. Praxis**

#### **3.1 Probenahme**

Auf Details der Probenahme wurde bereits in Kapitel 2.4 eingegangen. An dieser Stelle werden einige Punkte, die für die praktische Arbeitstätigkeit wichtig waren, angeführt.

Die stärksten Abbautätigkeiten in den waldviertler Grafitlagerstätten fanden Mitte des letzten Jahrhunderts statt. Das Fehlen von aktiven Bergbauen, sowie ein halbes Jahrhundert oder längerer natürlicher Sukzession in den Bergbauhalden erschwerten die Probenahme.

Beschränkt auf obertage Aufschlüsse, war eine Beprobung tiefer gelegener Lagerstättenkörper nicht möglich. Musste mangels ergiebiger Aufschlüsse auf ehemalige Halden ausgewichen werden, war es schwierig, unverwittertes Material zu beproben. Waren auch die Halden unergiebig, wurde auf Material aus Sammlungen zurückgegriffen.

Die möglicherweise geringe Repräsentanz der Proben sollte bei der Betrachtung der folgenden Analysenergebnisse berücksichtigt werden.

#### **3.2 Probenaufbereitung**

Zunächst wurde randomisiertes Gesteinsprobenmaterial im Backenbrecher zerkleinert.

Das zerkleinerte Material wurde im Department für Lithosphärenforschung der Universität Wien weiter bearbeitet.

##### **3.2.1 Grafite**

Der große Unterschied in den mechanischen Eigenschaften zwischen dem Grafit und dem restlichen Mineralaggregat machte eine sorgfältige Aufbereitung nötig.

Das Material für die geochemische Analytik wurde mittels Achatmühle unter Zugabe von Isopropanol bis zur Analysenfeinheit gemahlen. Jene Proben, die sich nicht analysenfein mahlen ließen, enthielten Flinzgrazit. Dieser wurde mittels Sieb abgetrennt und separat in einer Kugelmühle analysenfein gepulvert und wieder dem zuvor gemahlenen Material zugeführt.

Für die Proben der Röntgen-Pulver-Diffraktometrie wurde dieser Unterschied ausgenutzt, um durch den Mahlvorgang zwei Fraktionen mit unterschiedlichem Verhältnis von Grafit zu Bindemittel zu bekommen.

Nach 20 minütigem Mahlen wurde die Feinstfraktion mittels Sieb abgetrennt und der verbleibende Teil bis zur Analysenfeinheit gemahlen.

### **3.2.2 Sulfide**

Erzreichere Partien wurden händisch aus dem Gesteinsmaterial gelöst und auf eine Korngröße <1mm zertrümmert. Anschließend wurde eine Schweretrennung mittels Diiodomethan (Dichte: 3,32g/l) durchgeführt. Das so erhaltene Erzkonzentrat wurde mit Aceton gereinigt und analysenfein gepulvert.

## **3.3 Methoden der Analytik**

### **3.3.1 Mikroskopische Untersuchungen:**

Die Gesteinskomponenten von besonderem Interesse dieser Arbeit sind Grafit und sulfidische Erze. Da es sich dabei um opake Minerale handelt, wurden auflichtmikroskopische Untersuchungen durchgeführt.

#### **3.3.1.1 Allgemeines**

Im Unterschied zur Durchlichtmikroskopie wird in der Auflichtmikroskopie das untersuchte Objekt vom Objektiv her beleuchtet und das unterschiedliche Reflexionsvermögen opaker Minerale ausgenutzt. Eine Reihe von Eigenschaften, wie Reflexionspleochroismus, Anisotropieeffekte, Schleifhärteunterschiede, etc., helfen bei der Feststellung des stofflichen Inhalts der Probe. Strukturelle Besonderheiten, wie Verwachsungen, Entmischungen, Einschlüsse oder Verdrängungen geben Hinweise über die Entstehung der Mineralisationen.

Informationen über Korngrößen und Grad der Verwachsung zwischen den Mineralen sind für die Auswahl geeigneter Aufbereitungsmethoden wichtig.

#### **3.3.1.2 Analytik und Ergebnisse**

Es wurden 10 Anschliffe von Grafitgesteinen aus den Gebieten Amstall, Mühldorf und Zettlitz untersucht. Neun davon stammen aus der Sammlung von Dr. A. Beran, einer wurde aus dem beprobten Material aus Amstall SE gefertigt.

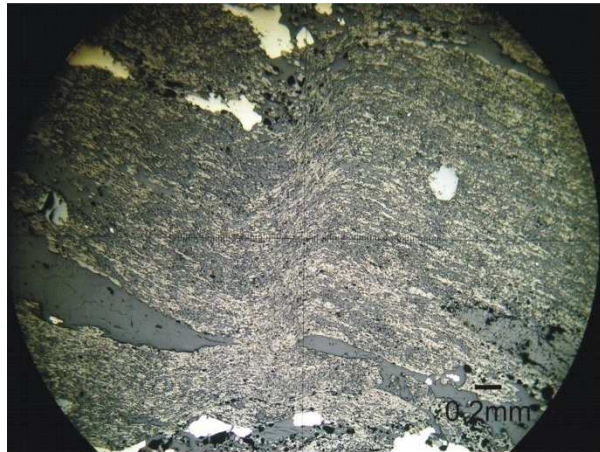
Die folgenden Mineralphasen wurden gefunden: Graphit, Pyrit, Magnetkies, Kupferkies und Markasit sowie Rutil und Korund.

Der Grafit ist mikrokristallin bis feinflinzig ausgebildet und eng mit der Gangart verwachsen, wobei eine Korngröße von 1mm nicht überschritten wird. Duktile Deformationsstrukturen deuten auf tektonische Beanspruchung hin.

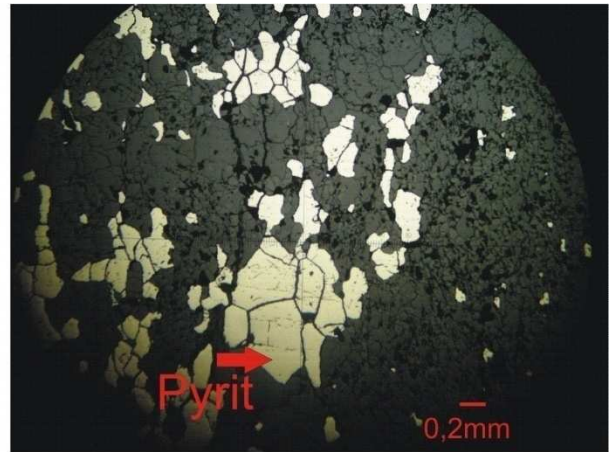
Pyrit ist die klar dominierende Erzphase, die übrigen Erze sind nur akzessorisch vorhanden und bilden nur sehr kleine Kristalle. Magnetkies und Kupferkies treten stets in unmittelbarer Nähe massiger Pyritkörner auf. Der Pyrit selbst tritt kluftförmig, aber auch feindispers verteilt, in der Matrix aus

Gangart und Grafit auf. Triple Junctions können sich an den Korngrenzen des massigen Pyrits beobachten lassen.

Markasit findet sich teils verwachsen mit Pyrit, teils in dessen unmittelbarer Nähe. Er ist im Gegensatz zum Pyrit jedoch feinkörnig.



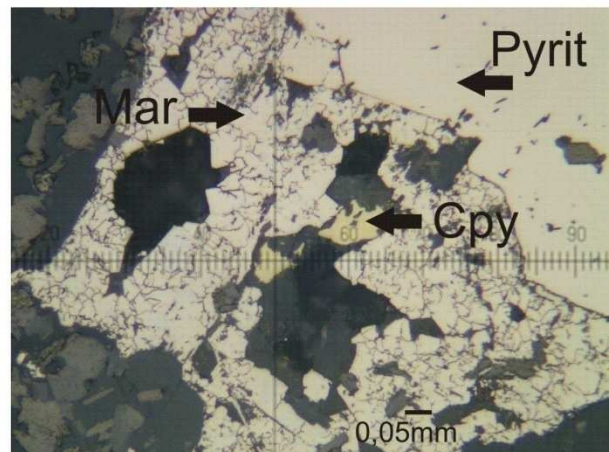
Duktile Verformung von Grafit



Triple Junctions



Disperse Verteilung von Grafit und Pyrit



Markasit, Kupferkies und Pyrit

Abbildung 16: Auflichtmikroskopie Aufnahmen, Fotos: Wagner, S.

### 3.3.1.3 Interpretation

Bei den verschiedenen Arten von Pyrit dürfte es sich um unterschiedliche Generationen handeln. Auf eine mehrphasige Mineralbildung deuten auch die teilweisen Verwachsungen zwischen Pyrit und Markasit hin.

Es finden sich Anzeichen für eine Mineralbildung in stressfreier Umgebung sowie duktile Deformation nach erfolgter Grafitbildung (variszische Metamorphose?).

### **3.3.2 Röntgen-Pulver-Diffraktometrie**

#### **3.3.2.1 Allgemeines**

Die Röntgen-Pulver-Diffraktometrie (kurz: XRD) nutzt das Phänomen der Röntgenbeugung, um Informationen über die Struktur kristalliner Stoffe zu erlangen. In Diffraktogrammen werden die gemessenen Strahlungsintensitäten von Röntgenreflexen gegen den Beugungswinkel aufgetragen. Basierend auf der Bragg-Gleichung werden diese Beugungswinkel mit Netzebenenabständen in Beziehung gesetzt. Diese sind für jedes Mineral charakteristisch und in umfassenden Datenbanken erfasst.

Der Vergleich der gemessenen Beugungswinkel und Intensitäten mit den tabellierten, kann qualitativ zur Phasenbestimmung verwendet werden.

Die quantitative Bestimmung dieser Parameter lässt Rückschlüsse auf Mischkristallssysteme oder Grad der Kristallinität eines Stoffes zu. Schwach kristalline oder amorphe Stoffe, wie beispielsweise Kohle, zeigen verbreiterte oder gar keine Röntgenreflexe.

#### **3.3.2.2 Analytik und Ergebnisse**

Mittels eines Philips X'pert Röntgendiffraktometers wurden am Institut für Mineralogie der Universität Wien Proben aller neun Lokalitäten untersucht.

Durch die in Abschnitt 3.2.1 beschriebene Auftrennung in eine Fein- und eine Grobfraktion wurden 18 Diffraktogramme erstellt und ausgewertet.

Die qualitative Phasenbestimmung ergab im Wesentlichen ähnliche Mineralzusammensetzungen für die Proben aus der Bunten Serie. Hauptbestandteile sind neben Grafit Feldspat, Quarz, Pyrit und Schichtsilikate, sowie Spuren von Turmalin in der Probe aus Zettlitz. Davon abweichend fand sich in der Probe aus Hengstberg hauptsächlich Pumpellyit. Die Probe aus der Grauwackenzone zeigte neben dem Grafit vor allem Quarz mit wenig Schichtsilikaten.

In den Diffraktogrammen der Feinfraktion des ersten Mahlvorganges sind deutlich mehr Beugungsreflexe enthalten als in der Grobfraktion (Abb. 17).

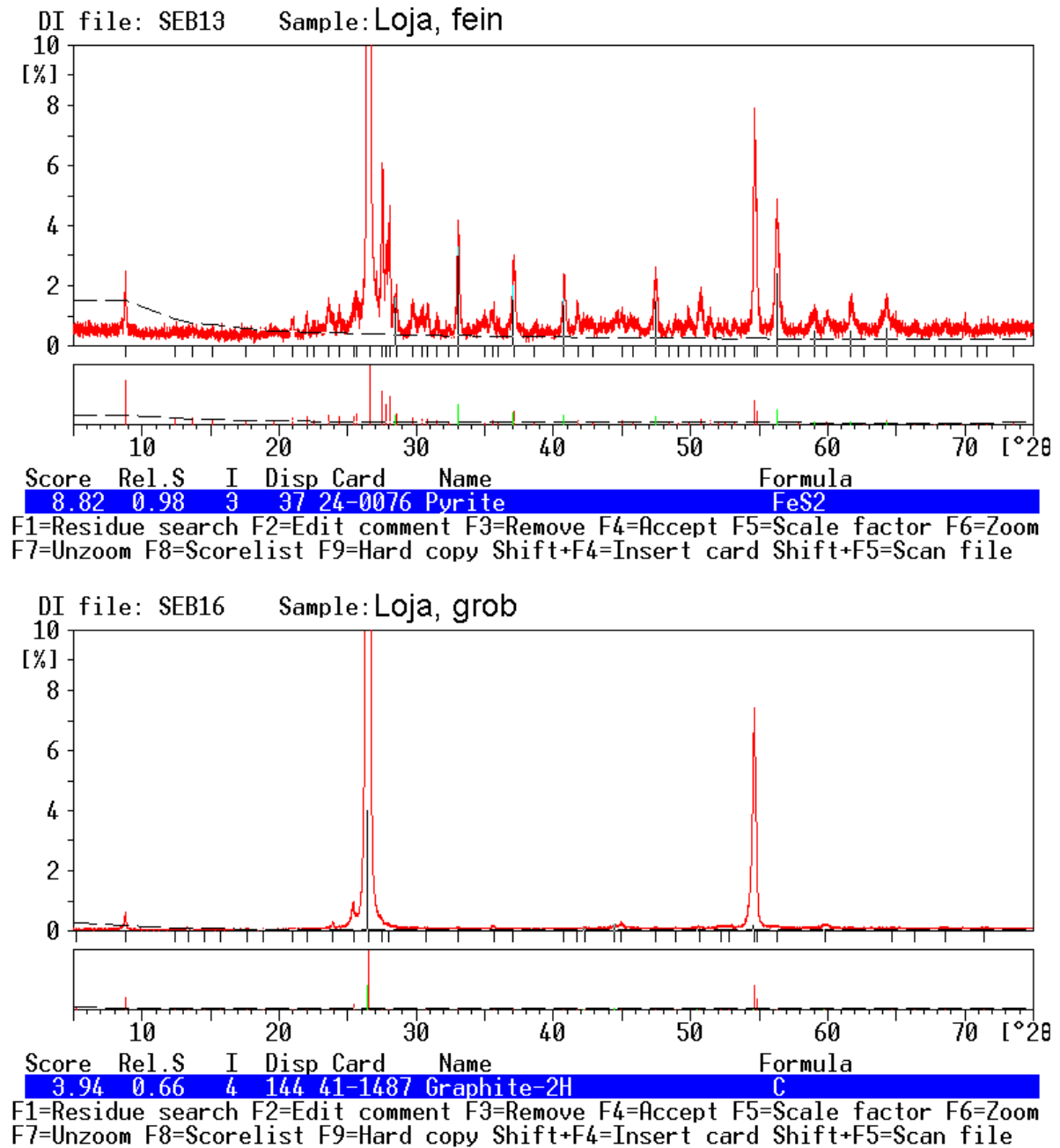


Abbildung 17: Unterschied zwischen Aufbereitung. Oberes Bild: Feinfraktion, neben großen Grafitpeaks deutliche Pyritpeaks. Unteres Bild: Grobfraktion, eindeutiger Grafit 002 Peak, weiter rechts kleinerer 004 Peak

Die Grafite der Bunten Serie zeigen, im Gegensatz zur Probe aus der Grauwackenzone (Abb. 18), scharfe Grafitpeaks.

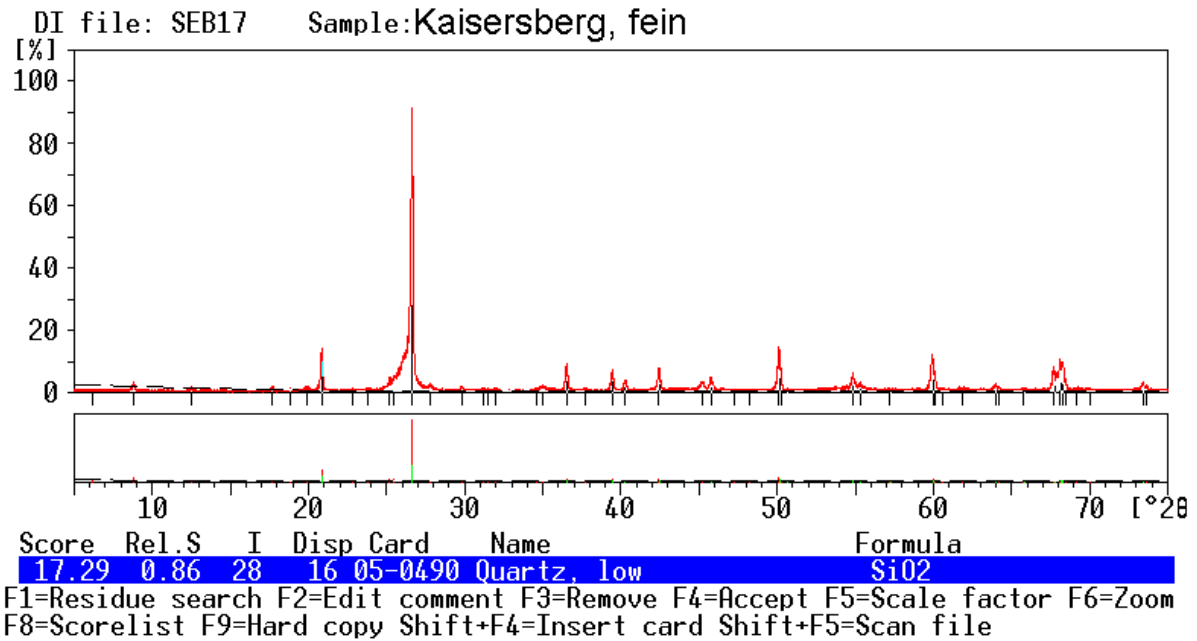


Abbildung 18: Stark verbreiteter Beugungsreflex des Grafits neben scharfem Quarzpeak

Die Werte der quantitativen Bestimmung der Position des (002)Peaks bei maximaler Intensität, sowie die Breite desselben bei halber Höhe sind in Tab. 1 angegeben.

**Tabelle 1: Zusammenfassung Strukturparameter der Grafite**

| Lokalität           | Geologische Zone   | $^{\circ}2\theta_{002}$ bei $I_{max}$ | HWB <sub>002</sub> ( $^{\circ}2\theta$ ) |
|---------------------|--------------------|---------------------------------------|------------------------------------------|
| Amstall SE          | Bunte Serie        | 26,487                                | 0,157                                    |
| C. Krumlov          | Bunte Serie        | 26,547                                | 0,150                                    |
| Hengstberg          | Bunte Serie        | 26,512                                | 0,115                                    |
| Kaisersberg         | Grauwackenzone     | 26,376                                | 1,705                                    |
| Loja                | Bunte Serie        | 26,551                                | 0,124                                    |
| Mühldorf            | Bunte Serie        | 26,451                                | 0,185                                    |
| Trenning            | Bunte Serie        | 26,462                                | 0,187                                    |
| Weinberg            | Bunte Serie        | 26,487                                | 0,157                                    |
| Zettlitz            | Bunte Serie        | 26,517                                | 0,150                                    |
| <b>Durchschnitt</b> | <b>Bunte Serie</b> | <b>26,502</b>                         | <b>0,153</b>                             |

### **3.3.2.3 Interpretation**

Die Erwartung, dass der Grafit im ersten Mahlvorgang, bedingt durch die geringe Härte, in die Feinfraktion angereichert wird, wurde nicht bestätigt. Durch den schichtartigen Aufbau lassen sich die Grafitkristalle durch schleifendes Mahlen nur schlecht zerstören. Der Trend des Grafits, sich in der Grobfraktion anzureichern wurde jedoch nicht in allen Proben beobachtet. Möglicherweise tritt der Schmiermittelcharakter bei sehr geringen Korngrößen zurück, sodass die geringe Härte ausschlaggebend wird.

Die mineralogische Zusammensetzung zeigt einen klaren Unterschied zwischen den Grafiten der Bunten Serie und jenem von Kaisersberg, als Vertreter des Grafitbezirks Veitscher Decke. Es müssen schon vor der Entstehung, und der damit Verbundenen Metamorphose, unterschiedliche Edukte vorgelegen sein

Ebenfalls abzugrenzen ist die Probe vom Hengstberg. Eine Aussage über das prämetamorphe Material ist bei diesem Grafit und Pumpellyit führenden Gestein kaum möglich. Es dürfte sich um eine retrograde Bildung handeln.

Der Grad der Kristallinität von Grafit schlägt sich in der Verschiebung der Reflexe zu geringeren Beugungswinkeln, sowie einer Verbreiterung derselben bei schlechter kristallisierten Grafiten nieder (LOSOS & HLADIKOVA, 1995). Ein Vergleich mit den Angaben dieser Autoren, für Grafite der Tschechischen Republik, ordnet die Grafite der Bunten Serie höherer Amphibolitfazies zu. Der Grafit von Kaisersberg zeigt nur geringe bzw. verbreiterte Röntgenreflexe, was auf wesentlich niedrigere p/T Bedingungen schließen lässt.

### **3.3.3 Leco Kohlenstoffanalytik**

Durch den Einsatz eines Leco Kohlenstoffanalysators wurde neben dem Gehalt an C der Proben zusätzliche Informationen gewonnen, die in diesem Unterkapitel dargelegt werden.

#### **3.3.3.1 Allgemeines**

Die Quantifizierung des Kohlenstoffgehaltes einer Probe erfolgt mittels Leco Gerät durch die Messung der CO<sub>2</sub> Entwicklung bei der Aufheizung einer Probe unter Sauerstoffzufuhr. Durch die Aufzeichnung des Temperaturverlaufes wird ersichtlich, bei welchen Temperaturen die Probe CO<sub>2</sub> entwickelt. Dabei ist jedoch nicht direkt ersichtlich, ob das CO<sub>2</sub> durch die Verbrennung der Probe entsteht (organischer Kohlenstoff), oder Infolge der thermischen Zersetzung abgegeben wird (Karbonat).

Bei guter Kenntnis des Probematerials ist eine Unterscheidung indirekt über die Temperatur möglich. Locker gebundener organischer Kohlenstoff verbrennt bereits bis etwa 500°C, während Kalzit erst bei 850°C CO<sub>2</sub> abgibt. Kristalliner Kohlenstoff verbrennt, je nach Oberflächenbeschaffenheit und Korngröße, zwischen 750°C und 880°C (KRÜGER, 2007). Eine

Unterscheidung zwischen Grafit und Karbonat ist somit rein thermisch nicht möglich und muss über zusätzliche gravimetrische Methoden erfolgen.

Das Verbrennungsverhalten der untersuchten Proben gibt Hinweise auf die thermische Widerstandsfähigkeit der enthaltenen Materialien.

### 3.3.3.2 Analytik und Ergebnisse

Am Department für Umweltgeowissenschaften der Universität Wien wurden Proben aller neun Lokaltäten mittels Leco Kohlenstoffanalysator gemessen. Durch geeignete Temperaturprogramme sollte festgestellt werden, ob unterschiedliche Kohlenstoffphasen vorlagen.

Bei drei verschiedenen Temperaturen wurde in fast allen Proben besonders starke Gasentwicklung beobachtet (Abb.19). Der größte Unterschied wurde zwischen den Proben von Kaisersberg und Hengstberg beobachtet. Während erstere bei 700°C einen Großteil ihres Kohlenstoffes abgab, zeigte jene vom Hengstberg keine Reaktion bei dieser Temperatur. Erst bei 860°C verzeichnete diese den größten Masseverlust.

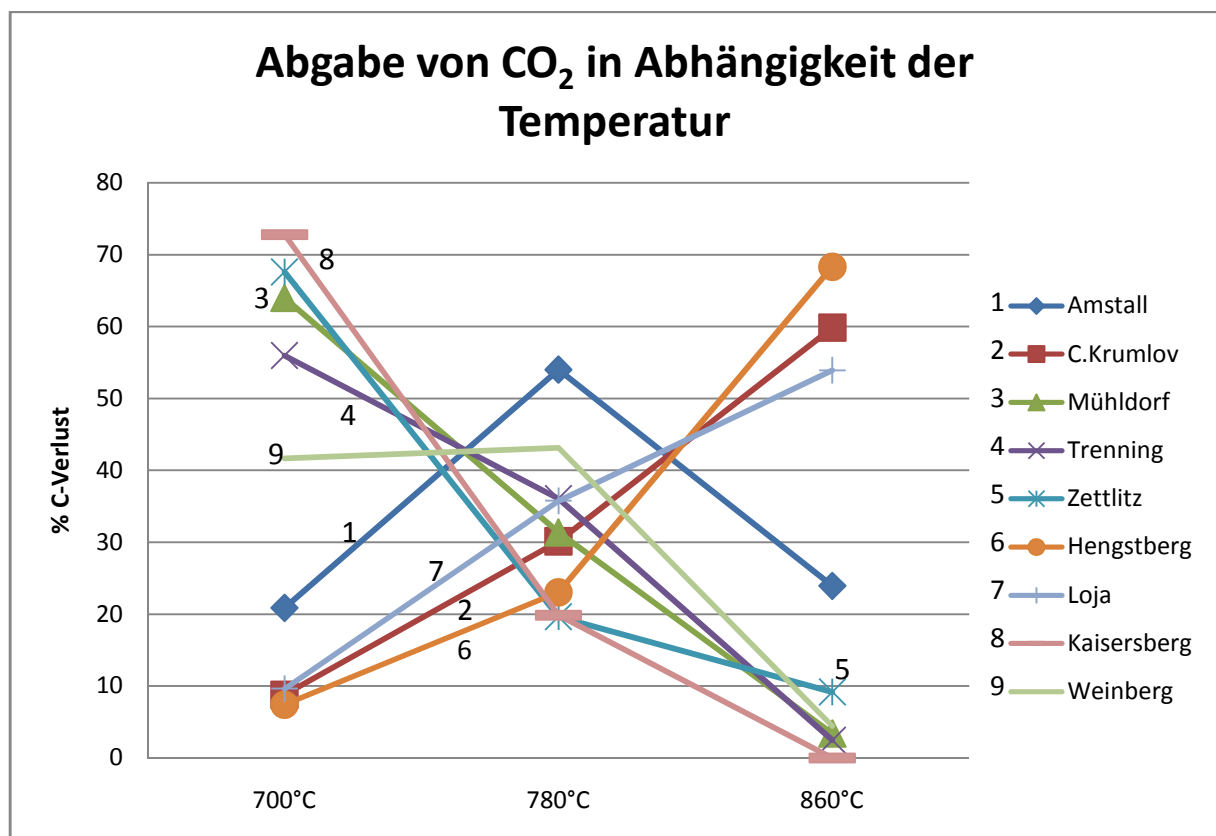


Abbildung 19: Relative Auftrennung der CO<sub>2</sub> Entwicklung bei verschiedenen Temperaturen.

### **3.3.3.3 Interpretation**

Der Vergleich zwischen Verbrennungstemperaturen und röntgenographischer Untersuchung zeigt eine gute Abhängigkeit der ermittelten Parameter. Jene Proben mit den schmäleren Grafitpeaks und größeren  $2\theta$ -Winkeln benötigen höhere Temperaturen um den Grafit zu verbrennen. Die Probe aus Kaisersberg mit den undeutlichen Röntgenreflexen hingegen die niedrigsten.

Grafite mit höherem Kristallisationsgrad besitzen demnach auch höhere thermische Widerstandsfähigkeit. Die Unterscheidung von drei bestimmten Temperaturen, ab denen Teile des Grafits beginnen zu verbrennen, könnte mit den unterschiedlichen Grafitmodifikationen zusammenhängen. 700°C wäre amorphem Kohlenstoff, 780°C  $\beta$ -Grafit und 860°C  $\alpha$ -Grafit zuzuordnen.

Genauere Untersuchungen zur Abhängigkeit zwischen Kohlenstoffphasen und deren Verbrennungscharakteristika, sowie mögliche Einflüsse von Korngrößen und Verwachsungen mit Fremdphasen, wären für die Bestätigung dieser Annahme hilfreich.

### **3.3.4 Geochemie**

Um möglichst umfangreiche Informationen über den Gesamtchemismus der untersuchten Proben zu erhalten, wurde eine Reihe verschiedener Methoden angewandt.

Die Bestimmung von Kohlenstoff und Schwefel wurde mittels Elementanalysator von Dr. Hobiger an der Geologischen Bundesanstalt durchgeführt.

Zusätzlich wurden für die Ermittlung des Karbonatanteiles Glühverluste ermittelt.

Haupt- und Nebenelemente wurden mittels ICP-AES, Spurenelemente hauptsächlich mittels ICP-MS bestimmt.

Eine Übersicht der verwendeten Methoden und Aufschlussverfahren findet sich in Tab. 2.

#### **3.3.4.1 Allgemeines**

Bei den verwendeten spektroskopischen Methoden handelt es sich um Verfahren zur quantitativen Analyse von Elementen in flüssigen Proben. Dabei wird die Stärke eines Messsignals in Abhängigkeit zur Konzentration des signalgebenden Elementes gesetzt. Durch Vergleich der Spektren der untersuchten Proben, mit jenen von Standardlösungen bekannter Konzentrationen, werden die gesuchten Elementgehalte ermittelt. Da es sich um vergleichende Methoden handelt, ist es wichtig, Faktoren, die die Signalintensität beeinflussen, für alle Proben möglichst einheitlich zu halten. Da dies oft nicht gänzlich möglich ist, verfälschen spektrale sowie nicht spektrale Interferenzen das Messergebnis.

Eine Reihe praktischer und mathematischer Maßnahmen können verwendet werden, um potentiellen Verfälschungen entgegenzuwirken oder die ermittelten Ergebnisse so nahe wie möglich an den wahren Wert anzunähern. Aufgrund der Vielzahl an möglichen Fehlerquellen und Korrekturfaktoren ist es oft schwierig, gerade bei sehr unterschiedlichen Proben, Schwankungsbreiten für das Analysenergebnis anzugeben.

Aus diesem Grund zieht man die Abweichung der Summe aller Messergebnisse von 100% als Maß für die Genauigkeit einer Analyse heran. Gerade jedoch bei den Spurenelementen, die auf Grund ihrer niedrigen Konzentrationen auf diesen Parameter keinen signifikanten Einfluss haben, muss oft auf die Sorgfalt und Fähigkeit des Analytikers vertraut werden.

#### 3.3.4.2 Analytik und Ergebnisse

Die von Dr. Hobiger durchgeführten Analysen an neun Grafitproben und sechs Sulfidproben ergaben Werte für die Gesamtgehalte an Kohlenstoff und Schwefel. Die Werte für Schwefel in den Sulfiden seien jedoch auf Grund von messtechnischen Schwierigkeiten, infolge der hohen Konzentrationen, ungenau und höher einzustufen.

Zur Unterscheidung zwischen den Kohlenstoffspezies  $C_{\text{org}}$  und  $C_{\text{Karbonat}}$  wurden für die Grafitproben Glühverluste bestimmt. Basierend auf den mineralogischen Untersuchungen wurden die Vereinfachungen angenommen, dass der gesamte Schwefel als  $\text{FeS}_2$  vorliegt und das Kohlendioxid an Kalziumkarbonat gebunden ist.

Durch die mathematischen Beziehungen

- $1\% C_{\text{org}} = 1\% \text{ GV (Glühverlust)}$
- $1\% C_{\text{Karbonat}} = 3,67\% \text{ GV}$
- $1\% S_{\text{FeS}_2} = 0,63\% \text{ GV}$

können, bei bekanntem  $C_{\text{gesamt}}$ , S und GV, die Gehalte an  $C_{\text{org}}$  und  $C_{\text{Karbonat}}$  berechnet werden.

Die Analytik mittels spektroskopischer Methoden wurde am Department für Umweltgeologie von Dr. Körner durchgeführt, die Auswertung und Korrektur vom Autor. Das Analysenprogramm umfasste die folgenden Elemente: Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K; Mn, Ti, P; Ag, As, B, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, Ge, Li, Mo, Ni, Pb, Rb, Sr, V, Zn, Zr, Th, U.

Die Hauptelemente werden, mit Ausnahme des Eisens, als Oxidprozent ausgedrückt.

Aus dem Ergebnis für den gesamten Eisengehalt wurde, wiederum unter der Annahme, dass der gesamte Schwefel als  $\text{FeS}_2$  vorliegt, der Anteil an sulfidischem Eisen errechnet und der Rest als dreiwertiges, oxidisches Eisen angegeben.

Zunächst mussten geeignete Aufschlussverfahren herangezogen werden, um die festen Proben in ein analysenfähiges flüssiges Medium zu überführen.

Die Grafitproben wurden für eine Messreihe mittels  $\text{HF}/\text{HNO}_3$  Säureaufschluss behandelt, dessen geringer Matrixeintrag besonders für die Spurenanalytik vorteilhaft ist. Für eine zweite Messreihe wurden Schmelzaufschlüsse mit LiB und NaOH durchgeführt, deren größere Effizienz für die Haupt- und Nebenelementanalytik Vorteile bringt.

Die Sulfidproben wurden mit einer Königswassermischung behandelt und anschließend auf  $\text{HNO}_3$

Basis umgestellt. Eine Aufschlussreihe erfolgte dabei unter Standardbedingungen, eine zweite im Mikrowellenofen.

**Tabelle 2: Kurzübersicht des Analysenprogrammes**

| Gerät    | Aufschluss         | Analyse von                    |
|----------|--------------------|--------------------------------|
| Glühofen | -                  | Glühverlust                    |
| Leco     | -                  | C                              |
| ICP-OES  | Schmelze und Säure | Haupt-, Neben-, Spurenelemente |
| ICP-MS   | Säure              | Spurenelemente                 |

Zur Verbesserung der Ergebnisqualität wurden mehrere Maßnahmen getroffen:

- Auf die Verwendung verschiedener Aufschlüsse und deren Vorteile wurde bereits hingewiesen.
- Die starke Drift der ICP-MS wurde mathematisch korrigiert, nachdem die verwendeten Standards als Proben während und am Ende der Messung mitgemessen wurden.
- Durch die Messung von Referenzproben wurden Abweichungen in den schmelzaufschlussbehandelten Proben ausgeglichen.

Die folgenden Tabellen zeigen die gesammelten Analysenergebnisse.

**Tabelle 3: Chemische Übersicht der Grafite**

| Lokalität                      | Weinberg | AmstallSE | C.Krumlov | Mühldorf | Trenning | Zettlitz |
|--------------------------------|----------|-----------|-----------|----------|----------|----------|
| Gew. %                         |          |           |           |          |          |          |
| GV                             | 53,70    | 23,30     | 32,50     | 64,50    | 45,20    | 50,20    |
| C                              | 48,97    | 15,99     | 21,17     | 64,78    | 38,64    | 44,63    |
| CO <sub>2</sub>                | 0,00     | 2,07      | 0,00      | 0,00     | 6,25     | 4,60     |
| S                              | 8,39     | 8,35      | 13,20     | 0,17     | 0,58     | 1,59     |
| SiO <sub>2</sub>               | 22,17    | 41,26     | 39,19     | 22,92    | 39,11    | 34,08    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 8,13     | 11,21     | 8,87      | 7,11     | 8,95     | 8,36     |
| Fe (sulfid)                    | 7,31     | 7,27      | 11,50     | 0,15     | 0,51     | 1,38     |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,73     | 1,21      | 0,28      | 0,22     | 0,25     | 0,82     |
| CaO                            | 1,30     | 2,11      | 0,37      | 0,65     | 0,15     | 0,35     |
| MgO                            | 0,37     | 1,76      | 0,61      | 0,11     | 0,32     | 0,38     |
| Na <sub>2</sub> O              | 1,79     | 4,29      | 1,38      | 1,98     | 0,46     | 1,29     |
| K <sub>2</sub> O               | 1,01     | 0,34      | 1,88      | 1,01     | 2,68     | 3,15     |
| ppm                            |          |           |           |          |          |          |
| Mn                             | 303      | 150       | 71        | 104      | 470      | 67       |
| Ti                             | 1820     | 4000      | 1804      | 1124     | 2135     | 1770     |
| P                              | 412      | 352       | 652       | 140      | 63       | 92       |
| Ag                             | 1,6      | 0,7       | 3,1       | 1,4      | 0,5      | 8,4      |
| As                             | 5,7      | 5,4       | 112       | 3,7      | 3,2      | 3,8      |
| B                              | 205      | 80        | 107       | 7        | 22       | 745      |
| Ba                             | 185      | 39        | 214       | 134      | 473      | 359      |
| Cd                             | 0,1      | 0,1       | 0,1       | 0,0      | 0,0      | 0,0      |
| Co                             | 25       | 241       | 33        | 2        | 13       | 14       |
| Cr                             | 61       | 50        | 46        | 16       | 48       | 33       |
| Cu                             | 19       | 94        | 53        | 13       | 43       | 20       |
| Ga                             | 12       | 18        | 12        | 7        | 14       | 9        |
| Ge                             | 0,7      | 1,5       | 1,1       | 0,6      | 0,8      | 0,8      |
| Li                             | 8,3      | 1,0       | 17,4      | 1,7      | 3,4      | 0,5      |
| Mo                             | 11,0     | 13,2      | 8,5       | 10,4     | 4,9      | 6,6      |
| Ni                             | 67       | 85        | 176       | 7        | 9        | 33       |
| Pb                             | 4,5      | 6,2       | 13,1      | 1,1      | 4,4      | 3,1      |
| Rb                             | 27       | 12        | 99        | 24       | 92       | 72       |
| Sr                             | 35       | 64        | 35        | 44       | 76       | 69       |
| V                              | 198      | 123       | 163       | 50       | 175      | 84       |
| Zn                             | 8,6      | 3,6       | 12,8      | 4,6      | 3,5      | 14,1     |
| Zr                             | 57       | 139       | 56        | 42       | 68       | 58       |
| Th                             | 3,5      | 2,4       | 4,5       | 0,1      | 3,3      | 1,6      |
| U                              | 2,0      | 4,3       | 2,4       | 0,3      | 1,2      | 1,0      |
|                                |          |           |           |          |          |          |
| Summe                          | 100,50   | 96,40     | 98,82     | 99,27    | 98,26    | 100,98   |

**Tabelle 3(Fortsetzung): Chemische Übersicht der Grafite**

| Lokalität                      | Hengstberg | Kaisersberg | Loja   |
|--------------------------------|------------|-------------|--------|
| Gew. %                         |            |             |        |
| GV                             | 30,10      | 27,90       | 60,20  |
| C                              | 22,30      | 24,92       | 52,30  |
| CO <sub>2</sub>                | 7,78       | 2,99        | 3,57   |
| S                              | 0,06       | 0,04        | 6,98   |
| SiO <sub>2</sub>               | 33,65      | 60,32       | 18,59  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 14,71      | 7,68        | 6,57   |
| Fe (sulfid)                    | 0,05       | 0,03        | 6,08   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3,46       | 1,16        | 2,23   |
| CaO                            | 11,96      | 0,19        | 1,01   |
| MgO                            | 2,71       | 0,44        | 0,69   |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,17       | 0,29        | 0,64   |
| K <sub>2</sub> O               | 1,15       | 1,05        | 2,20   |
| ppm                            |            |             |        |
| Mn                             | 1864       | 76          | 98     |
| Ti                             | 2947       | 453         | 1777   |
| P                              | 547        | 90          | 14     |
| Ag                             | 3,5        | 2,6         | 1,2    |
| As                             | 5,2        | 3,8         | 3,0    |
| B                              | 43         | 22          | 5      |
| Ba                             | 244        | 232         | 806    |
| Cd                             | 0,3        | 0,0         | 0,1    |
| Co                             | 6          | 2           | 49     |
| Cr                             | 32         | 13          | 50     |
| Cu                             | 57         | 15          | 155    |
| Ga                             | 18         | 11          | 13     |
| Ge                             | 1,5        | 0,4         | 0,4    |
| Li                             | 8,1        | 33,3        | 51,4   |
| Mo                             | 1,8        | 4,3         | 12,9   |
| Ni                             | 23         | 8           | 218    |
| Pb                             | 4,8        | 17,1        | 14,4   |
| Rb                             | 44         | 49          | 70     |
| Sr                             | 102        | 28          | 99     |
| V                              | 86         | 72          | 143    |
| Zn                             | 22,1       | 29,9        | 18,9   |
| Zr                             | 126        | 44          | 59     |
| Th                             | 12,9       | 4,6         | 4,2    |
| U                              | 6,5        | 3,2         | 1,8    |
|                                |            |             |        |
| Summe                          | 98,62      | 99,23       | 101,22 |

**Tabelle 4: Chemische Übersicht der Sulfide**

| Sulfide                        | Weinberg | AmstallSE | C.Krumlov | Mühldorf | Trenning | Zettlitz |
|--------------------------------|----------|-----------|-----------|----------|----------|----------|
| Gew. %                         |          |           |           |          |          |          |
| C                              | 0,25     | 0,37      | 1,73      | 0,79     | 0,18     | 0,64     |
| S                              | 43,20    | 44,50     | 43,80     | 47,30    | 44,70    | 41,90    |
| SiO <sub>2</sub>               | 0,07     | 0,06      | 0,26      | 0,28     | 0,06     | 0,15     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,06     | 0,04      | 0,28      | 0,39     | 0,05     | 0,09     |
| Fe                             | 47,56    | 46,46     | 43,97     | 49,76    | 46,20    | 46,47    |
| CaO                            | 0,04     | 0,06      | 0,13      | 0,78     | 0,02     | 0,04     |
| MgO                            | <0,01    | <0,01     | 0,01      | <0,01    | <0,01    | <0,01    |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,04     | 0,04      | 0,04      | 0,08     | 0,03     | 0,05     |
| K <sub>2</sub> O               | 0,06     | 0,04      | 0,07      | 0,06     | 0,03     | 0,11     |
| ppm                            |          |           |           |          |          |          |
| Mn                             | 13       | 10        | 6         | 97       | 7        | 2        |
| Ti                             | 35       | 324       | 33        | 145      | 46       | 66       |
| P                              | 18       | 35        | 56        | 2154     | 33       | 43       |
| Ag                             | 0,3      | 0,4       | 9,7       | 0,4      | 0,3      | 0,2      |
| As                             | 194      | 273       | 2617      | 204      | 144      | 355      |
| Ba                             | 3,6      | 1,7       | 4,6       | 4,2      | 2,6      | 6,0      |
| Bi                             | 35       | 34        | 32        | 34       | 29       | 34       |
| Cd                             | 0,4      | 0,5       | 1,0       | 0,5      | 0,4      | 0,5      |
| Co                             | 211      | 2698      | 218       | 342      | 1276     | 1345     |
| Cr                             | 12       | 34        | 3         | 420      | 10       | 28       |
| Cu                             | 11       | 898       | 241       | 21       | 83       | 69       |
| Ga                             | 0,2      | 0,2       | 0,5       | 0,7      | 0,2      | 0,6      |
| Ge                             | 0,2      | 0,3       | 0,3       | 0,5      | 0,3      | 0,3      |
| Li                             | 0,5      | 0,3       | 0,9       | 3,0      | 0,1      | 0,4      |
| Mo                             | 1,3      | 18,9      | 1,4       | 30,7     | 1,9      | 2,2      |
| Ni                             | 532      | 137       | 1250      | 565      | 108      | 93       |
| Pb                             | 1,0      | 5,2       | 49,0      | 1,2      | 1,3      | 2,3      |
| Rb                             | 1,1      | 0,6       | 3,6       | 2,6      | 0,7      | 2,9      |
| Sr                             | 1,6      | 1,7       | 4,0       | 2,8      | 1,4      | 7,0      |
| V                              | 41       | 114       | 27        | 51       | 34       | 107      |
| Zn                             | 11       | 9         | 12        | 4        | 22       | 13       |
| Zr                             | 4,6      | 9,2       | 2,9       | 30,3     | 3,6      | 4,4      |
| Th                             | 1,7      | 0,4       | 0,7       | 5,2      | 0,2      | 0,3      |
| U                              | 0,4      | 0,3       | 0,3       | 19,2     | 0,1      | 0,1      |
|                                |          |           |           | 0        |          |          |
| Summe                          | 91,38    | 92,01     | 90,72     | 99,84    | 91,43    | 89,64    |

### 3.3.4.3 Interpretation

Der Datensatz der Grafitproben wurde einer Clusteranalyse unterzogen, mit der Absicht, geochemisch zusammengehörige Vorkommen zu identifizieren oder einzelne abzugrenzen. Zusätzlich sollte sie die Abgrenzung durch die mineralogischen Untersuchungen bestätigen.

Eine erste Analyse basierend auf den Hauptelementen zeigte, dass die Lokalitäten Hengstberg und Kaisersberg abzugrenzen sind (Abb. 20).

In einer weiteren Analyse, die Spurenelemente verwendend, hoben sich AmstallSE und Č.Krumlov ab. Die nachfolgende Betrachtung der Sulfidaten zeigte einen deutlichen Unterschied in den Chemismen dieser beiden Lokalitäten gegenüber den Übrigen. Diese weisen die höchsten Konzentrationen an Co und Cu bzw. Ag, As, Ni und Pb auf.

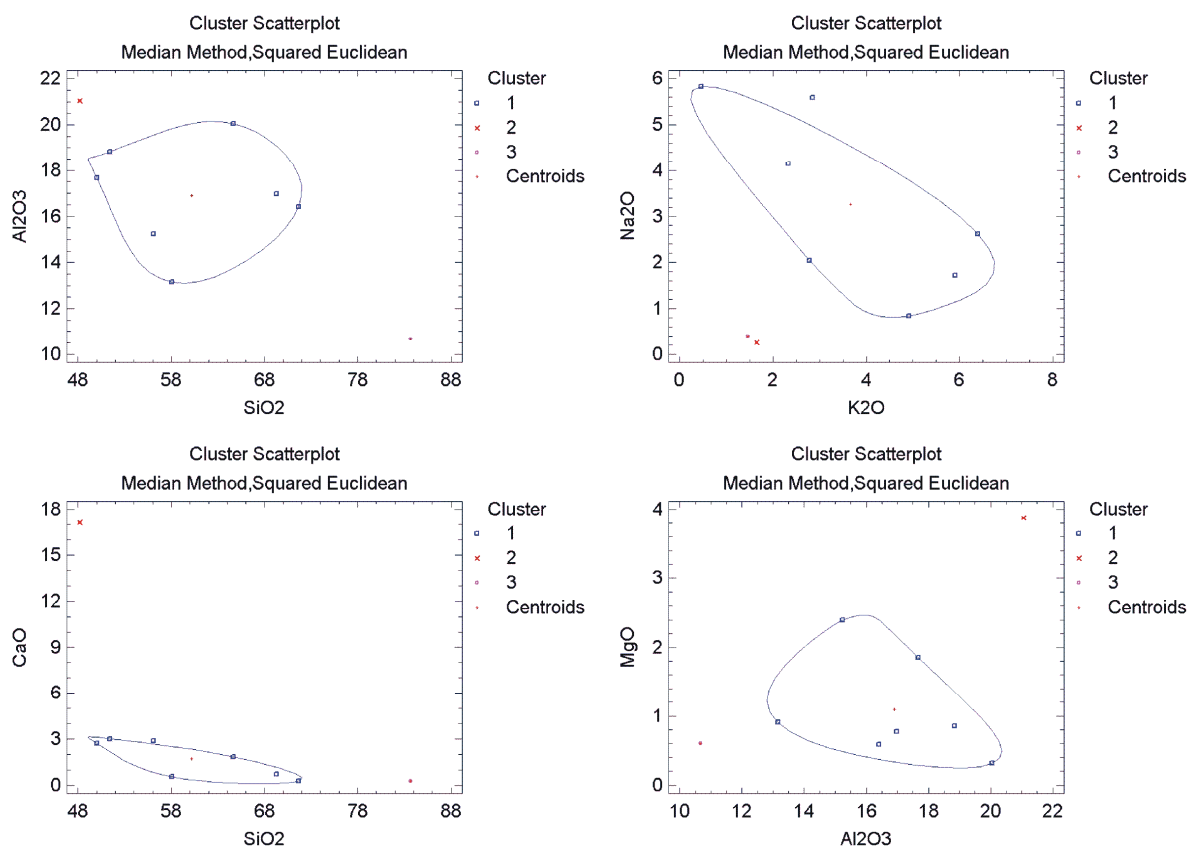


Abbildung 20: Clusteranalyse der Hauptelemente, bezogen auf die Asche, mit ausgewählten Elementpaaren. Cluster2=Hengstberg, Cluster3=Kaisersberg, Cluster1=Übrige.

Die Chemismen der Proben der Bunten Serie, ohne Hengstberg, unterscheiden sich teilweise stark von einander. Die Elemente As, B, Co, Cu, Li und Ni schwanken bis zu zwei Zehnerpotenzen. Mit Ausnahme von Li sind dies Elemente, die nicht in gesteinsbildenden Mineralen angereichert werden, sondern eher in Zusammenhang mit hydrothermalen Prozessen zu bringen sind.

Im Vergleich mit ähnlichen Gesteinen zeigt sich folgendes:

- Allgemeine Anreicherung an Spurenelementen gegenüber Kaisersberg mit Ausnahme von Pb, Zn, U und Th
- Anreicherung an B, Co, Cu und Ni gegenüber durchschnittlichen Grafiten
- Durchwegs niedrigere Gehalte an Spurenelementen gegenüber den Flinzgraiten der bayrischen Kropfmühlserie
- As, B, Co, Mo und Ni angereichert gegenüber durchschnittlichen Tonschiefern, als metamorphes Äquivalent zu den abiogenen Ausgangsmaterialien der Grafitgesteine

**Tabelle 5: Vergleich der untersuchten Proben**

| Lokalität | A    | B    | C    | D    | E    | F   |
|-----------|------|------|------|------|------|-----|
| Mn        | 180  | 76   | -    | -    | 850  | 150 |
| Ti        | 2061 | 453  | 2346 | -    | 4600 | -   |
| P         | 246  | 90   | -    | -    | 700  | -   |
| Ag        | 2,4  | 2,6  | 0,19 | -    | 0,07 | -   |
| As        | 20   | 3,8  | 28   | -    | 13   | -   |
| B         | 167  | 22   | 86   | -    | 100  | -   |
| Ba        | 316  | 232  | 975  | -    | 580  | -   |
| Cd        | 0,06 | 0,02 | -    | -    | 0,3  | -   |
| Co        | 54   | 2    | 10   | 175  | 19   | 10  |
| Cr        | 43   | 13   | 149  | 214  | 90   | 100 |
| Cu        | 57   | 15   | 33   | 324  | 45   | 70  |
| Ga        | 12   | 11   | 15   | -    | 19   | -   |
| Ge        | 0,8  | 0,4  | 2,5  | -    | 1,6  | -   |
| Li        | 12   | 33   | -    | -    | 66   | -   |
| Mo        | 9,6  | 4,3  | 11   | -    | 2,6  | -   |
| Ni        | 85   | 8,4  | 63   | 124  | 68   | 50  |
| Pb        | 6,7  | 17   | 19   | 24   | 20   | 20  |
| Rb        | 56   | 49   | -    | -    | 140  | -   |
| Sr        | 60   | 28   | 140  | -    | 300  | -   |
| V         | 134  | 72   | 336  | 380  | 130  | 150 |
| Zn        | 9,4  | 30   | 35   | 37   | 95   | -   |
| Zr        | 69   | 44   | 81   | -    | 160  | -   |
| Th        | 2,8  | 4,6  | -    | -    | 12   | -   |
| U         | 1,8  | 3,2  | -    | -    | 3,7  | -   |
| Ni/Co     | 1,58 | 4,61 | 6,30 | 0,71 | 3,58 | -   |
| V/Cr      | 3,08 | 5,38 | 2,26 | 1,78 | 1,44 | -   |

Erklärung: A - ø Bunte Serie; B – Kaisersberg; C - ø Grafite (JANDA, I., 1959); D - ø Grafite

[Kropfmühl (FELBER, J., 1987)]; E - ø Tonschiefer (WEDEPOHL, K.H., 1971); F - ø Schwarzschiefer (VINE, J. & TOURTELOT, E. 1970)

Positive Korrelationen des Kohlenstoffgehaltes mit anderen Elementen sind nicht festzustellen, ein Umstand, auf den bereits JANDA (1959) hinwies und der in starkem Gegensatz zu Beobachtungen an Kohlen steht, die gute Korrelationen liefern.

Die gegenüber Kohlen vergleichsweise geringen Spurenelementgehalte sind ein Anzeichen dafür, dass es während der Kristallisation der Kohlen zu Grafit, zu einer Mobilisierung und damit einem Verlust an Spurenelementen in die umliegenden Gesteine kommt.

Aufgrund der schlechten Korrelationen einzelner Elemente untereinander ist die Betrachtung von Elementverhältnissen hilfreich, da diese als Faziesindikatoren verwendet werden können.

- Ob marine oder limnische Ablagerungen vorliegen, kann mittels Ca/Mg-Verhältnis bestimmt werden. Werte  $<5$ , wie dies in allen bis auf einer Probe der Fall ist, zeigen marine Bereiche an.
- Das V/Cr-Verhältnis ist ein geeigneter Faziesanzeiger für die Unterscheidung aerob/anaerob. Werte um 1 sind charakteristisch für Gytjen (RÖSLER et. al., 1971) während Werte um 3 und höher typisch für Sapropel sind (ERNST 1970).  
Die Grafite der Bunten Serie sind damit einem sapropelitischen Ablagerungsraum zuzuordnen.
- Das Ni/Co-Verhältnis ist höher als in den Grafiten der Kropfmühlserie (FELBER, 1987) aber deutlich niedriger als der Durchschnitt verschiedener Grafite. Außerdem schwankt es sehr stark, zwischen 0,35 (AmstallSE) und 5,36 (Č.Krumlov).  
Möglicherweise könnte es ein Faziesanzeiger sein. Nickel reichert sich in toniger Fazies an (Küstenferne), während Kobalt als Folge der Oxidation weniger löslich ist und bei der Verwitterung basischer Gesteine bevorzugt zurückbleibt (Küstennähe) (TUREKIAN & CARR, 1960).
- Die Durchlüftung eines Ablagerungsraumes kann mittels Mn/Ni-Verhältnis abgeschätzt werden. Diese schwanken jedoch sehr stark in den untersuchten Proben.

Neben einem Verlust an Spurenelementen während der Grafitbildung kann eine hydrothermale Zufuhr das Elementspektrum verändern und zu schlechten Korrelationen führen.

Falls heiße Lösungen durch geänderte RedOx-Bedingungen in den kohlenstoffführenden Schichten teilweise ausfallen, wäre eine Erhöhung des Schwefelgehaltes möglich, was zu einem höheren S/C-Verhältnis führen würde. Zusätzlich wären besonders in der Elementverteilung innerhalb der Sulfidminerale große Schwankungen zu erwarten. Die starken Schwankungen des Mn/Ni-Verhältnisses könnten durch hydrothermale Nickelzufuhr erklärt werden.

Wie anfangs kurz erwähnt, sind in den Sulfidkonzentraten teilweise beträchtliche Anreicherungen an As, Co, Cu und Ni sowie Cr festzustellen.

Es handelt sich um dieselben Elemente, die auch im Gesamtgestein angereichert sind. Es drängt sich die Vermutung auf, dass die Anreicherungen in der Erzphase dafür ausschlaggebend sind, da der Schwefelgehalt, mit dem dadurch verbundenen Erzanteil, bis zu ca. 10% erreicht.

Die Gehalte an Kohlenstoff in den Sulfidproben sind als Indikator für eine unvollständige Abtrennung, während der Aufbereitung, zu verstehen und die erhöhten Werte an Ca, P, Zr, Th und U der Probe aus Mühlendorf sind auf eine Kontamination zurückzuführen (Apatit?).

### 3.3.5 Schwefelisotope

#### 3.3.5.1 Allgemeines

Es existieren vier stabile Isotope des Schwefels:  $^{32}\text{S}$ ,  $^{33}\text{S}$ ,  $^{34}\text{S}$  und  $^{36}\text{S}$ , von denen  $^{32}\text{S}$  mit 95,02% und  $^{34}\text{S}$  mit 4,21% die häufigsten sind. Das Verhältnis dieser beiden Isotope wird gemessen und gegen einen international anerkannten Standard, dem CDT Eisenmeteoriten, als Promillwerte ausgedrückt. Ein solcher  $\delta^{34}\text{S}$  Wert von  $\pm 0$  bedeutet ein identes Isotopenverhältnis wie jenes des Standards, negative Werte bedeuten eine Anreicherung an dem leichteren Isotop  $^{32}\text{S}$  und positive Werte eine Anreicherung an dem schwereren Isotop  $^{34}\text{S}$ . Verschiedenste Fraktionierungsprozesse führen zu unterschiedlichen Werten die beispielsweise  $< -50\text{‰}$  in modernen marinen Sedimenten oder bis zu  $+40\text{‰}$  in Metasedimenten (ROLLINSON, 1996) betragen können.

Die Gründe für Unterschiede im Isotopenverhältnis von Schwefel unterscheiden sich grundsätzlich von denen für Wasserstoff und Sauerstoff. Die letzteren werden in der Natur hauptsächlich durch Umwandlungen zwischen Wasser und Wasserdampf, Fluiddurchmischungen und Austauschreaktionen zwischen Wasser und Gesteinen beeinflusst. Im Gegensatz dazu wird Schwefel (und Kohlenstoff) vor allem durch Redox-Reaktionen fraktioniert. Die Gründe dafür sind:

- Schwefel kommt in verschiedenen Valenzzuständen vor. -2 in Sulfiden, 0 in gediegenem Schwefel, +4 in  $\text{SO}_2$  und +6 in Sulfaten.
- Viele biogene und abiogene Prozesse kontrollieren die Änderungen im Redoxzustand der Schwefelspezien.
- Viele Redoxreaktionen sind mit großen kinetischen Isotopeneffekten verbunden. Insbesondere Reduktionsvorgänge des Schwefels können Fraktionierungen mit  $\Delta$ -Werten von 10 bis zu 70‰ zwischen oxidiertem und reduzierter Spezies ergeben.
- Große Gleichgewichtsfraktionierungsfaktoren, zwischen oxidierten und reduzierten Formen des Schwefels, führen zu einer tendenziellen Anreicherung des schwereren Isotops  $^{34}\text{S}$  in Spezies mit höheren Oxidationszuständen. OHMOTO (1986) gibt eine Gleichgewichtsbeziehung für  $\Delta_{\text{SO}_2\text{-H}_2\text{S}}$  bei 250°C von 25‰ an.

Mit Hilfe von Schwefelisotopendaten wird versucht, genetische Schlüsse über einzelne Vorkommen oder ganze Lagerstättenbezirke zu ziehen. Dabei ist es jedoch wichtig, zusätzliche Informationen aus den Disziplinen der Geologie und Mineralogie zu haben, da eine Interpretation lediglich auf Grund von Isotopendaten äußerst schwierig ist.

Grundsätzlich fußt die Methode der Isotopeninterpretation darauf, Werte von untersuchten Vorkommen mit ähnlichen Vorkommen zu vergleichen, deren Entstehung besser verstanden wird. Allerdings können unterschiedliche Prozesse zu denselben Isotopencharakteristiken führen, während ein bestimmter Prozess unter anderen Rahmenbedingungen zu ganz anderen Werten führen kann. Ein direkter Rückschluss von  $\delta^{34}\text{S}$  Werten von Mineralen in Vorkommen auf die Quelle des Schwefels ist nicht möglich, da sie eine Funktion verschiedener Einflussfaktoren wie Temperatur, Redoxpotential, Gleichgewichtseinstellung, Durchmischungen, etc. sind. Auch der  $\delta^{34}\text{S}$  Wert von Fluiden kann nur berechnet werden, wenn mehrere Faktoren bekannt sind.

Eine gute Kenntnis über die verschiedenen Schwefelreservoirs der Erde und die Fraktionierungsprozesse, die zu den letztendlichen Isotopenwerten in verschiedenen Vorkommen führen, ist daher wichtig.

- Schwefel in Meteoriten hat relativ einheitliche  $\delta^{34}\text{S}$  Werte von  $0,2 \pm 0,2\text{‰}$ . Dies führt OHMOTO (1986) zu der Annahme, dass der ursprüngliche Mantel mit Kruste  $\delta^{34}\text{S}$  Werte von  $0 \pm 0,5\text{‰}$  hatte und Werte zwischen  $-3\text{‰}$  und  $+2\text{‰}$  für den heutigen Mantel wahrscheinlich sind.
- 10% des gesamten Schwefels in der Kruste befindet sich als Sulfat im Meerwasser, mit einem  $\delta^{34}\text{S}$  Wert zwischen  $+18,5\text{‰}$  und  $+21\text{‰}$  (KERRIDGE et al., 1983). Bei einem Durchschnittsgehalt von 900ppm errechnet sich eine mittlere Aufenthaltsdauer von 7,9 Millionen Jahren, wobei der Schwefel etwa im Verhältnis 2:1 als Sulfat (Gips) bzw. Sulfid (sedimentär und organisch gebunden) entfernt wird.
- Sedimentgesteine beinhalten, mit einem Durchschnittsgehalt von 5000ppm, zirka 60% des Schwefels in der Kruste. Ihr durchschnittlicher  $\delta^{34}\text{S}$  Wert beträgt  $+7\text{‰}$ .
- Die restlichen 30% entfallen auf magmatische Gesteine, mit einem Durchschnittsgehalt von 200ppm.

Obwohl nur ein verhältnismäßig geringer Anteil auf die Ozeane entfällt, spielen diese eine große Rolle im geochemischen Kreislauf, da über 80% des heutigen Schwefels diese seit ihrer Entstehung durchlaufen haben (OHMOTO et al., 1990). Schwefel wird durch eine Reihe von Prozessen aus dem Meerwasser entfernt und in Sedimenten abgelagert oder wieder dem Meerwasser zugeführt (Abb. 21).

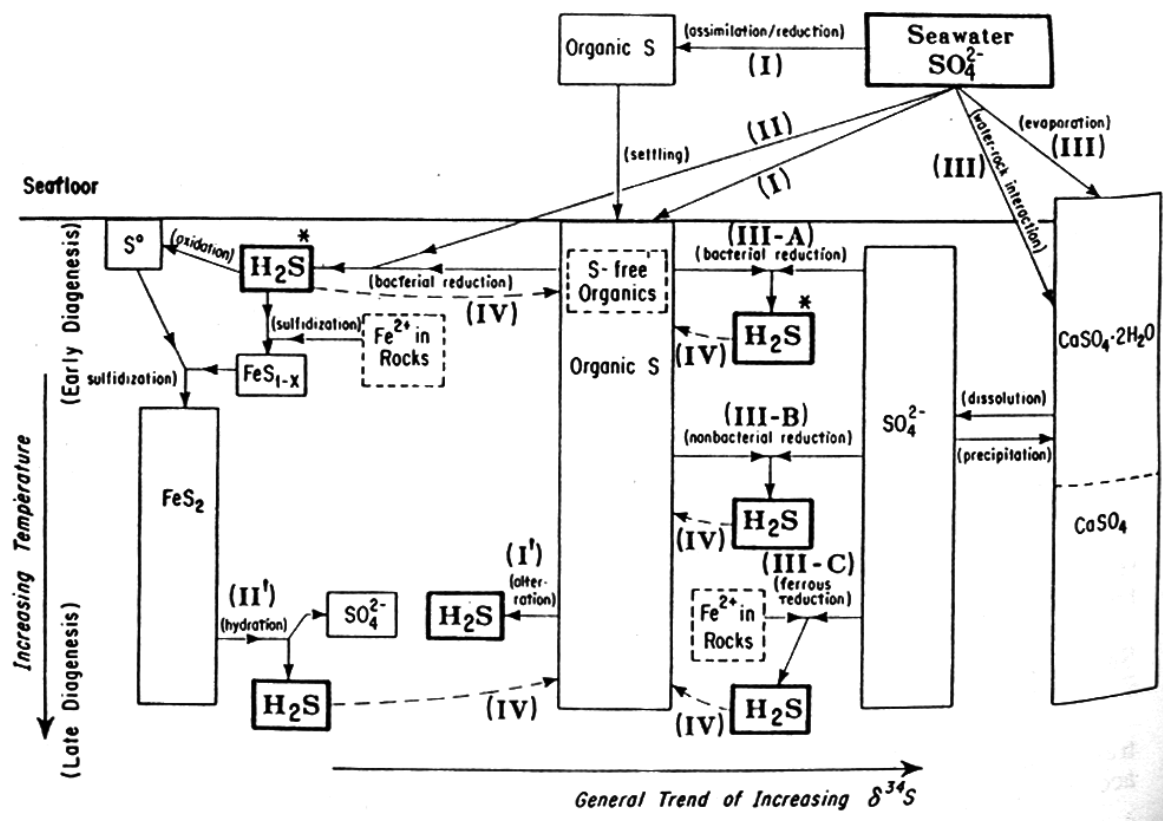


Abbildung 21: Schwefelisotopenfraktionierung durch Verarbeitung von Meerwassersulfat (aus OHMOTO, 1986).

Besonders wichtig für die Entstehung von Vorkommen unedler Metalle, die als Sulfide vorliegen, sind Sulfat reduzierende Prozesse, bei denen  $\text{H}_2\text{S}$  entsteht. Metalle können dabei durch mehrere Mechanismen fixiert werden:

- Primär diagenetisch (und/oder syngenetisch) durch  $\text{H}_2\text{S}$  aus bakterieller Sulfatreduktion
- Aus der Durchmischung von biogenem  $\text{H}_2\text{S}$  und metallführenden Fluiden
- Aus Veränderung von diagenetischem (und/oder syngenetischem) Pyrit durch Reaktionen mit metallführenden Fluiden
- Durch  $\text{H}_2\text{S}$  aus der Umwandlung von organischem Schwefel
- Durch  $\text{H}_2\text{S}$  aus Hochtemperatur-Hydrolyse von Pyrit
- Durch  $\text{H}_2\text{S}$  aus Sulfatreduktion mittels Eisen(II)
- Durch  $\text{H}_2\text{S}$  aus abiogener Sulfatreduktion mittels organischer Materie

Die resultierenden  $\delta^{34}\text{S}$  Werte dieser Mechanismen unterscheiden sich von einander und es ist nicht möglich pauschal für einen bestimmten Mechanismus auch bestimmte Werte vorherzusagen.

Einige generelle Aussagen sind jedoch möglich.

Bakterielle Sulfatreduktion führt zu stark schwankenden  $\delta^{34}\text{S}$  Werten, je nach dem, ob ein offenes oder geschlossenes System vorliegt. Systeme, die offen für  $\text{H}_2\text{S}$  sind, führen nicht genügend Metalle, um dieses zu fixieren. Systeme sind geschlossen für Sulfat wenn dessen Zufuhr langsamer als dessen Reduktion ist, und offen im umgekehrten Fall. Sulfide die in einem offenen System gebildet werden, tendieren zu  $\delta^{34}\text{S}$  Werten mit einer geringen Schwankung und typischen  $\Delta$ -Werten  $<10\text{‰}$ . Etwas höhere Schwankungen finden sich in offenen Systemen, mit  $\Delta$ -Werten zwischen 10 und  $20\text{‰}$ . Die Reduktion selbst, findet dabei in oxischen Gewässern an der Grenze zwischen Wassersäule und Sediment statt, in euxinischen Gewässern bereits in der Wassersäule selbst. Das Ausmaß der Fraktionierung zwischen Meerwassersulfat und Sulfiden fällt in einen Bereich von  $-45 \pm 20\text{‰}$  und ist ähnlich in normalen marinen Sedimenten, euxinischen Gewässern innerhalb von Sedimenten euxinischer Becken und alter Sedimente mit Metallführung. Die resultierenden  $\delta^{34}\text{S}$  Werte hängen somit maßgeblich vom Ausgangsmaterial ab. Die  $\delta^{34}\text{S}$  Werte des Meerwassersulfats schwankten jedoch im Laufe der Zeit zwischen  $+32\text{‰}$  (im Oberproterozoikum) und  $+12\text{‰}$  (in der Trias) wobei die genauen Werte ungewisser werden, je länger sie zurückliegen. (Abb. 22).

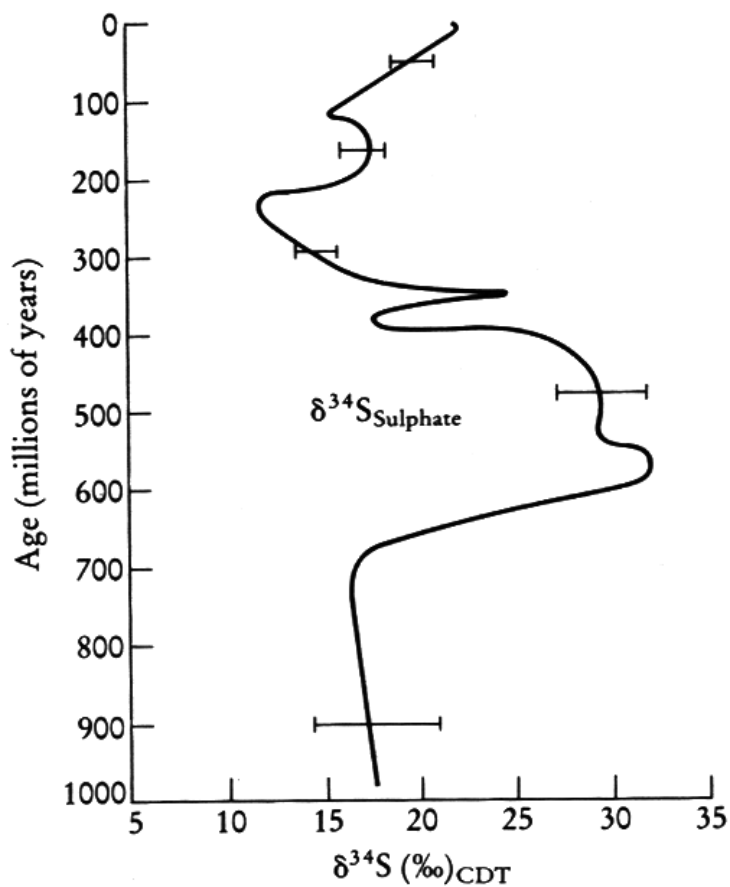


Abbildung 22: Alterskurve für  $\delta^{34}\text{S}$  in Meerwassersulfat. Die Kurve basiert auf Sulfaten in Evaporiten und die Fehlerbalken zeigen die Unsicherheit zu unterschiedlichen Zeitpunkten (verändert aus ROLLINSON, 1996; nach CLAYPOOL et al., 1980)

Die bakterielle Sulfatreduktion kann Sedimente über einen Schwefelgehalt von 0,1%, den abgestorbene Materie alleine aufweist, hin anreichern. Rezent ist dies beispielsweise im Schwarzen Meer der Fall. Dieser Mechanismus spielt eine wichtige Rolle in einem frühen Stadium der Sedimentbildung, ist jedoch ab Temperaturen über 80°C nicht von Bedeutung (OHMOTO et al., 1990). Einige Merkmale sind für eine Bildung primärer Sulfide durch bakterielle Sulfatreduktion typisch:

- Element- bzw. Mineralbeziehungen von  $\text{Fe} \gg \text{Zn} > \text{Pb} \sim \text{Cu}$  und Pyrit  $\gg$  Sphalerit  $>$  Galenit  $\sim$  Chalkopyrit, wie sie in rezenten normalen marinen Sedimenten und dem Schwarzen Meer vorkommen (HIRST, 1974)
- Sulfidschwefelgehalte von über 4% und variablen Kohlenstoffgehalten von über 10% bei Hinweisen auf euxinische Gewässer
- $\Delta$ -Werte für die Fraktionierung zwischen Meerwassersulfat und Sulfiden von  $-45 \pm 20\text{‰}$
- Weniger als 10‰ Schwankung auf Handstückgröße und  $<20\text{‰}$  innerhalb der Erzkörper

Bei fortschreitender Reifung eines Sedimentes kann es sein, dass verschiedene geochemische Prozesse den Schwefelhaushalt beeinflussen und damit die Isotopencharakteristik verändern.

Bei Temperaturen über 175°C kann durch Reduktionsmittel, wie H<sub>2</sub> oder komplexe C-H Verbindungen, auf abiogenem Weg Sulfat aus Gips oder Anhydrit reduziert werden, wobei höhere  $\delta^{34}\text{S}$  Werte zu erwarten sind.

Hydrothermale Lösungen können eine Quelle für Sulfidanreicherungen sein, wobei durch die Ausfällung von Mineralen aus Lösungen mit geringem Schwefelgehalt große Schwankungen ( $\Delta$ -Werte) innerhalb stratigraphischer Einheiten möglich sind. Schwach Positive  $\delta^{34}\text{S}$  Werte sind für hydrothermal zugeführten Schwefel typisch. Wenn Fluide Sulfidminerale in Gesteinen ausfällen, die bereits schwefelführend sind, so führt dies zu einem  $\delta^{34}\text{S}$  Wert der zwischen diesen beiden liegt, je nachdem wie das Massenverhältnis der beiden Arten zueinander ist.

Während Regionalmetamorphosen können konvektive Fluide zu einer Homogenisierung in der Isotopenverteilung führen.

Schwefel und Metalle in Sulfidmineralen können somit unterschiedlicher Herkunft sein.

### 3.3.5.2 Analytik und Ergebnisse

Sieben Proben wurden an der Fakultät für Physik der Universität Wien gemessen. Sechs der Proben stammen aus Grafitgesteinen, eine aus Marmor (Tab. 6). Die Ergebnisse stellen Durchschnittswerte der einzelnen Lokalitäten dar. Es wurde keine Trennung zwischen verschiedenen Sulfidmineralen vollzogen, da diese praktisch monomineralisch als Pyrit bzw. Magnetkies vorlagen.

**Tabelle 6: Ergebnisse der S-Isotopenanalyse**

| Lokalität  | Gestein | Hauptmineral | $\delta^{34}\text{S}$ (‰ CDT) |
|------------|---------|--------------|-------------------------------|
| Amstall SE | Grafit  | Pyrit        | + 4,9±0,2                     |
| C. Krumlov | Grafit  | Pyrit        | + 6,3±0,2                     |
| Loja       | Marmor  | Magnetkies   | + 29,6±0,2                    |
| Mühldorf   | Grafit  | Pyrit        | + 0,8±0,2                     |
| Trenning   | Grafit  | Pyrit        | - 0,2±0,2                     |
| Weinberg   | Grafit  | Pyrit        | + 1,2±0,2                     |
| Zettlitz   | Grafit  | Pyrit        | + 1,5±0,2                     |

### 3.3.5.3 Interpretation

Wie bereits in Abschnitt 3.3.5.1. erwähnt, ist der Vergleich der ermittelten Isotopendaten mit jenen von besser untersuchten, ähnlichen Vorkommen wichtig. Ein Teil dieser Arbeit ist es, Kenntnislücken über die Isotopengeochemie sulfidführender Mineralisationen der Böhmisches Masse zu füllen. Aus diesem Grund ist es notwendig, die Prozesse zu berücksichtigen die bis zur Bildung der Grafitgesteine gewirkt haben.

Betrachtet man die Ergebnisse in dieser Arbeit, sieht man, dass die  $\delta^{34}\text{S}$  Werte in den Grafiten schwach positiv sind und nur gering streuen. Unter Berücksichtigung der großen geographischen Ausdehnung zwischen den Lokalitäten, ist die geringe Schwankung der Werte ein deutliches Indiz für einen gemeinsamen genetischen Hintergrund der Grafite. Der Wert der Magnetkiesvererzung im Marmor der Loja bekräftigt dies, da hier in unmittelbarer Nähe der Grafite mit 29,6‰ ein signifikant höherer Wert auftritt.

Ein dermaßen hoher Wert ist ungewöhnlich für sulfidischen Schwefel, da er über dem von Meerwassersulfat liegt und somit aus einer anderen Quelle stammen muss. Eine mögliche Quelle wären Evaporite, was sich mit der Annahme von HÖGELBERGER (1987), dass die Marmore der Bunten Serie teilweise evaporitischen Ursprungs sind, decken würde. Mehr dazu weiter unten. Zunächst stellt sich jedoch die Frage, ob die  $\delta^{34}\text{S}$  Werte in den Grafiten mit der Annahme einer Bildung in euxinischen Gewässern übereinstimmt.

Der Gehalt an Schwefel über 2% in manchen Lokalitäten macht eine Entstehung in normalen marinen Gewässern unwahrscheinlich. Des Weiteren sind bis auf die scheinbare, zu niedrige Fraktionierung zwischen Sulfiden und Meerwassersulfat, alle Merkmale einer bakteriellen Sulfatreduktion vorhanden.

Der Grund für die unerwartet hohen Werte ist nicht in der Entstehung der syngenetischen Sulfide zu suchen, sondern in späteren Prozessen.

Schon VON GEHLEN (1965) schlussfolgert, dass „Sulfide mit geringer Streubreite um  $\delta=0$  oder schwach positiv (bis etwa +5) ... entweder aus Erdmantel-Material ... oder aus einem in Bezug auf die S-Isotope weitgehend homogenen Erdkrustenteil, der etwa dem Mittel entspricht (abzuleiten sind).“

OHMOTO et. al. (1983) finden in den Gesteinen der Kuroko-Vorkommen zwei verschiedene Generationen von Pyrit, diagenetischen mit -40‰ bis -20‰ und hydrothermalen mit +5‰.

Befinden sich in einem Gestein zwei (oder mehr) Generationen von Sulfiden mit unterschiedlichen Isotopenverhältnissen, so ergibt sich für das Gesamtgestein ein  $\delta^{34}\text{S}$  Wert der dem Mengenverhältnis dieser beiden, multipliziert mit dem jeweiligen  $\delta$  Wert, entspricht:

$$^{34}\text{S}_{\text{total}} = ^{34}\text{S}_{\text{primaryS}} * X_{\text{primaryS}} + ^{34}\text{S}_{\text{secondaryS}} * X_{\text{secondaryS}}$$

Aus dieser Beziehung folgt, dass Gesteine mit niedrigeren  $\delta^{34}\text{S}$  Werten einen höheren Anteil an primärem Schwefel und Gesteine mit höheren  $\delta^{34}\text{S}$  Werten einen höheren Anteil sekundärem Schwefel beinhalten.

Auf das Vorhandensein verschiedener Generationen von Sulfiden wurde bereits in Abschnitt 3.3.1.3 hingewiesen.

Die beobachteten  $\delta^{34}\text{S}$  Werte in den Grafitgesteinen schwanken zwar nur gering, jedoch stark genug um Rückschlüsse auf eine epigenetische Beeinflussung zuzulassen.

Ein wichtiger Faktor für derartige Rückschlüsse ist das Massenverhältnis von Schwefel und Kohlenstoff. Dieses ist faziesbedingt und wird durch die primäre Ablagerung bestimmt. Gesteine mit einem höheren Anteil biogenen Materials sollten höhere Gehalte an Kohlenstoff als auch Schwefel aufweisen, ihr Verhältnis jedoch dasselbe sein. Bei einer späteren Zufuhr von hydrothermale Schwefel verschiebt sich das Verhältnis zu Gunsten des Schwefels und die Isotopensignatur verändert sich, nach obiger Formel, zu einem Mischwert aus primärem und hydrothermale Schwefel. Zu erwarten wären höhere  $\delta^{34}\text{S}$  Werte bei stärkerem hydrothermale Einfluss bzw. höherem S/C Verhältnis. Abb. 23 zeigt die Beziehung zwischen  $\delta^{34}\text{S}$  Werten und S/C Verhältnis.

Durch ähnliche Überlegungen kommt OHMOTO (1986) zu dem Schluss, dass der Schwefel der Kamoto-Vorkommen zu 1/3 diagenetisch ( $\delta^{34}\text{S}$  um -25‰) und 2/3 hydrothermal ( $\delta^{34}\text{S}$  0 – 10‰) sei.

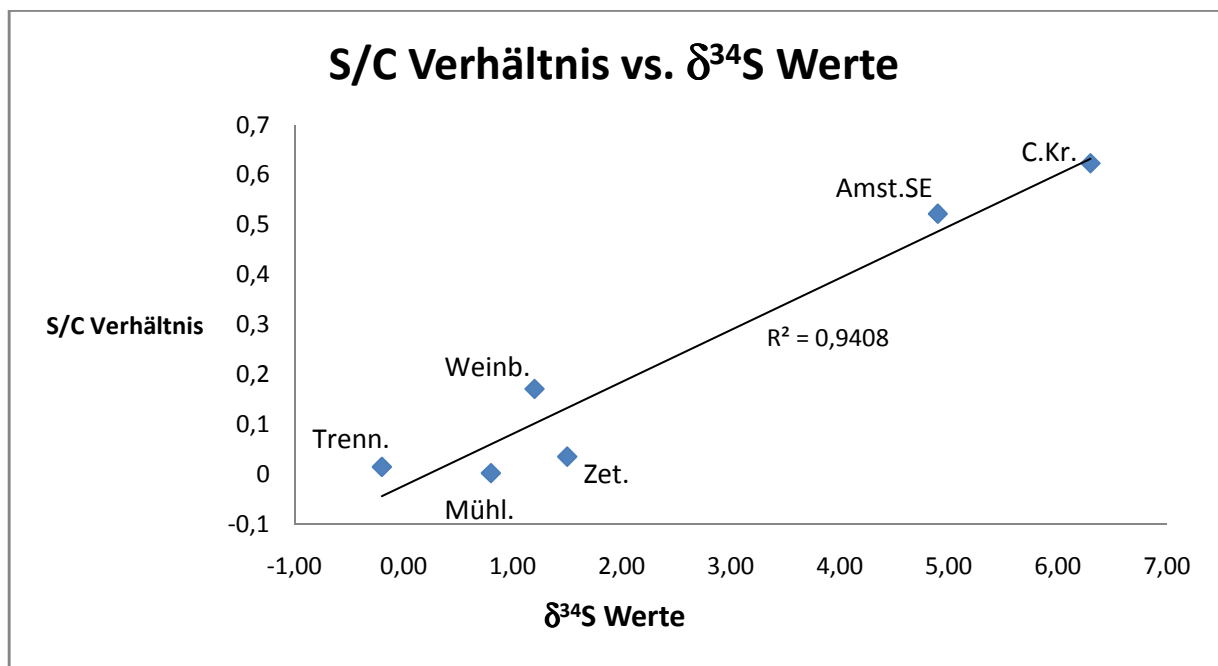


Abbildung 23: Schwefelisotope geplottet gegen das S/C Verhältnis

Wenn sich unterschiedliche Generationen von Sulfiden isotopengeochemisch bemerkbar machen, muss auch, durch dieselbe Mengen/Konzentrations-Beziehung, ein Unterschied in der Elementverteilung zu beobachten sein, außer syngenetisch und hydrothermal gebildete Sulfide hätten identische Spurenelementgehalte.

Wenn die Grafitgesteine hydrothermal beeinflusst wurden, sollten Sulfide mit höheren  $\delta^{34}\text{S}$  Werten höhere Konzentrationen an Spurenelementen aufweisen, die typischerweise hydrothermal angereichert werden.

Abb 24 zeigt die Beziehung zwischen Isotopenwerten und hydrothermal angereicherten Spurenelementen, repräsentiert durch die Summe der Elemente As, Co, Cu und Ni.

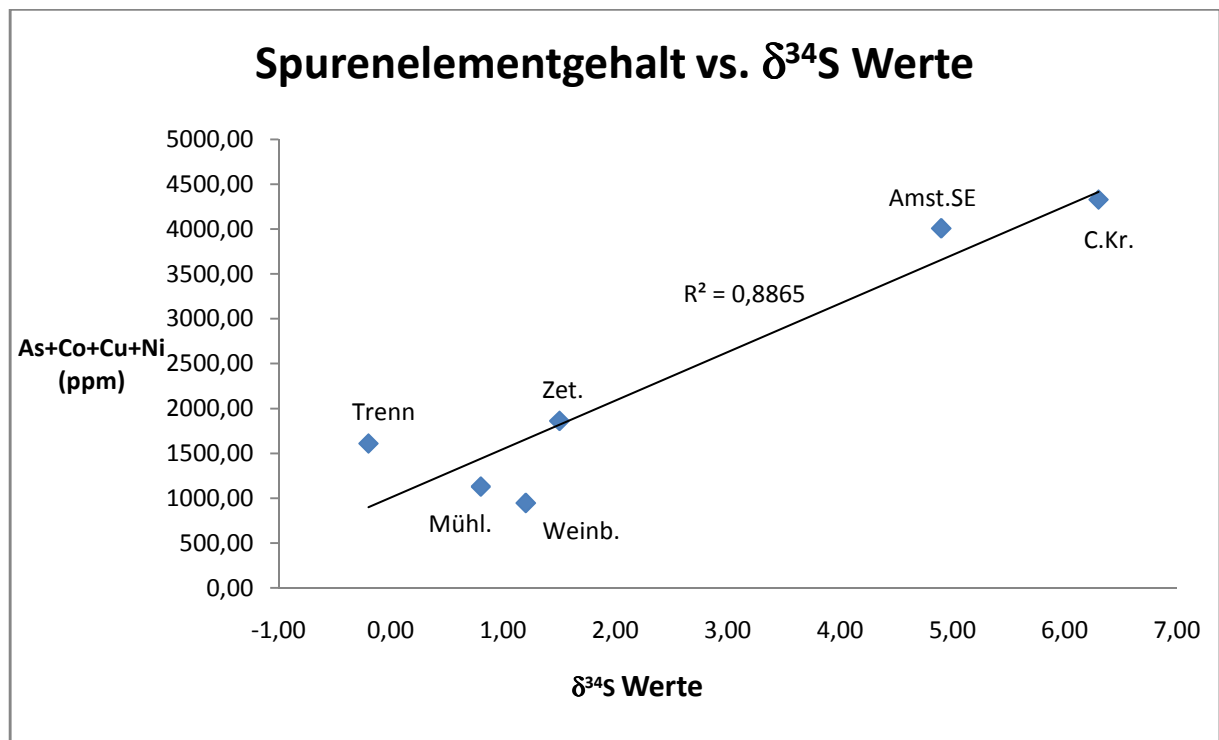


Abbildung 24: Schwefelisotope geplottet gegen den Gehalt an Spurenelementen anhand von As, Co, Cu, Ni

Die Berechnung des Mengenanteiles an primärem und hydrothermale Schwebel ist nur möglich, wenn der genaue Wert des Fluids bekannt wäre.

Unter der hypothetischen Annahme eines Fluids mit demselben  $\delta^{34}\text{S}$  Wert wie die Magnetkiese des Marmors ergibt sich ein Verhältnis von etwa 1:1,3 zu Gunsten des hydrothermalen Schwefels.

## 4. Diskussion

Um eine geochemische Charakteristik sulfidführender Mineralisationen aufzustellen, bedarf es einiger Überlegungen hinsichtlich der Vergleichbarkeit der Daten.

Verschiedene Ablagerungsräume, die alle unterschiedliche Elementanreicherungen bewirken, können genügend organischen Kohlenstoff bereitstellen, um die Bildung von Grafitmineralisationen zu ermöglichen.

Die Art des anorganischen Sedimentmaterials spielt ebenfalls eine Rolle für die Elementverteilung. Zusätzlich sind mehrere anorganische Bildungsmöglichkeiten bekannt. Daraus resultieren bereits primäre Unterschiede im Elementspektrum.

Hinzu kommt die Mobilisierung von Spurenelementen im Zuge der Grafitbildung, weshalb von vornherein nur Elemente in Frage kommen, die unbeeinflusst bleiben (JANDA, 1959).

Eine weitere Möglichkeit der nachträglichen Veränderung sind hydrothermale Einträge, falls die hohe Kohlenstoffkonzentration als Erzfall dient (TOURTELOT, 1979).

Von großer Wichtigkeit sind geogene Anreicherungen, die für die geographischen Lokalitäten spezifisch sind. Diese können beträchtliche geographische Räume beeinflussen.

Die Analyse von Grafitgesteinen liefert demnach für jedes Element einen Summenparameter aller Prozesse, die bis zur endgültigen Bildung geführt haben. Je mehr über die Bildungsprozesse einzelner Grafitvorkommen bekannt ist, desto besser lassen sich ungewöhnlich Werte im Spektrum der Elemente erklären.

Ein seriöser Vergleich, zwischen verschiedenen Grafiten, scheint jedoch nur dann möglich, wenn keine Verfälschung durch unterschiedlichen Mineralbestand (Ablagerungsmilieu), keine nachträgliche Anreicherungen (hydrothermale Aktivität), sowie ähnlicher Kohlenstoffgehalt (Grad der biogenen Anreicherung) und Kristallisationsgrad gegeben sind.

Bereits JANDA (1959) fand bei ihrer umfangreichen Untersuchung von Grafitgesteinen unterschiedlicher Bildung keine Korrelationen mit den jeweiligen Kohlenstoffgehalten. Eine direkte Konsequenz dargelegter Gründe.

Die Elemente V, Mo und Ni sind für Sapropelite charakteristisch, die Maxima an Co und B solcher Gesteine liegen bei 70ppm respektive 155ppm. Der beobachtete Maximalwert an B in Grafiten liegt bei 400ppm. Diese Werte werden von den untersuchten Proben zumindest teilweise übertroffen.

Eine überdurchschnittliche Anreicherung an V und Mo konnte nicht beobachtet werden.

Einen gewissen Unsicherheitsfaktor bildet der große Unterschied in der Analysengenauigkeit heutiger Methoden (ICP-AES, ICP-MS) gegenüber älterer Techniken (Funken- bzw. Bogen-Emissionsspektroskopie). Des Weiteren schwächt die geringe Probenanzahl und die damit verbundene statistische Unsicherheit sowie die fragliche Repräsentativität der Proben infolge schlechter Aufschlüsse die Aussagekraft der Ergebnisse.

Bei genauer Betrachtung der Daten lassen sich die Genesemöglichkeiten eingrenzen. Eine Entstehung aus abiogenem Material ist aus regionalgeologischen und mineralogischen Gründen auszuschließen. Die geochemischen Unterschiede zu den Grafiten der Grauwackenzone machen eine Entstehung aus

Humiten unwahrscheinlich. Eine Unterscheidung zwischen sapropelitischen oder liptobiolithischen Ursprung wird zum einen dadurch erschwert, dass die Leitelemente für Sapropelgrafite, zumindest teilweise, aufgrund früherer Untersuchungen an denselben Vorkommen definiert wurden und zum anderen nicht gut mit diesen übereinstimmen. Das V/Cr-Verhältnis spricht jedoch für eine Entstehung aus Sapropelen.

Die Vielzahl an dargelegten Beobachtungen und Rückschlüssen macht eine Beeinflussung durch hydrothermale Lösungen evident und zeigt auch den beträchtlichen Einfluss auf die heutigen Grafitgesteine.

Es könnte sich um einen syngenetischen Eintrag, im Zuge eines basischen Vulkanismus, der auch zu dem nötigen Milieuschwung und den heute nahegelegenen Amphiboliten führte, handeln. Stattdessen oder zusätzlich könnten Fluidmobilisierungen während späterer Metamorphosen ihren Beitrag geleistet haben. Eine genaue Zuordnung erscheint jedenfalls schwierig.

Der große Unterschied zu den Grafiten der Kropfmühlserie im Passauer Wald ist überraschend. Nicht nur, dass die Sulfidvererzungen der dortigen Bunten Gruppe, im Unterschied zu jenen des nahe gelegenen Český Krumlov und der des Waldviertels, fast ausschließlich aus Magnetkies bestehen (FELBER, 1987), sondern auch deutlich höhere Spurenelementgehalte und unterschiedliche Elementverhältnisse aufweisen.

Genauere Untersuchungen über den Verlust von Spurenelementen während der Grafitisierung wären sehr hilfreich für das bessere Verständnis der Bildung von Grafitvorkommen.

## **5. Danksagung**

Den größten Dank möchte ich meinen Eltern aussprechen. Für die Freiheiten ihrer Erziehung, der Ermunterung zum kritischen Denken und der finanziellen Ermöglichung meines Studiums bin ich ihnen zu Dank verpflichtet.

Dr. Wilfried Körner möchte ich für die Analytik der Proben danken aber auch dafür, dass er mir während des Studiums Mentor und Freund war.

Der Kommission für Mineralrohstoffforschung sei für die finanzielle Unterstützung gedankt, ohne die diese Arbeit nicht möglich geworden wäre.

Herzlichen Dank möchte ich Dr. Hobiger der Geologischen Bundesanstalt für die Analytik auf Kohlenstoff und Schwefel aussprechen.

Besonderer Dank geht an Dr. Götzinger und Andreas Ertl für die Bereitstellung von Probenmaterial aus ihren persönlichen Sammlungen, sowie Dr. Anton Beran und dem Institut für Mineralogie der Universität Wien für die Erzschliffe und Röntgenaufnahmen.

Dem Department für Lithosphärenforschung der Universität Wien sei für die Möglichkeit zur Probenaufbereitung gedankt. Insbesondere Herrn Biedermann, der stets bemüht war mir bei den praktischen Problemen zu helfen.

Ich möchte mich bei Dr. Weinke für die aufmunternden Worte bedanken, mit denen er mich durchs Studium begleitet hat.

Zu guter Letzt möchte ich mich ganz herzlich bei meinem Betreuer, Dr. Leopold Weber, für die Möglichkeit zur Arbeit an diesem interessanten und spannenden Thema und die Betreuung bedanken.

## 6. Literatur

- ARNOLD, A. & SCHARBERT, H.G. (1973): Rb-Sr Altersbestimmungen an Granuliten der südlichen Böhmisches Masse in Österreich. – Schw. Min. Petr. Mitt., **53**, 61-78, Zürich.
- CLAYPOOL, G.E., HOLSER, W.T., KAPLAN, I.R., SAKAI, H. & ZAK, I. (1980): The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. – Chemical Geol., **28**, 199-260.
- DUDEK, A. (1960): Kristallinische Schiefer und Devon östlich von Znojmo(Znaim). –Sbor. Ustr. Ust. Geol., **26**, 101-142, Praha.
- ERNST, W. (1970): Geochemical facies analysis. – Methods in geochemistry and geophysics, **11**, 152, Elsevier, Amsterdam; 0-444-40847-9.
- EXNER, Ch. (1953): Über geologische Aufnahmen beim Bau der Kamp-Kraftwerke (Südliche Böhmisches Masse). – Jb. Geol. B.-A., **96**, 217-252, Wien.
- FELBER, J. (1987): Geologische Studien in der Kropfmühl-Serie. - Univ. Diss., 236, München.
- FINGER, F. & VON QUADT, A. (1995): U/Pb ages of zircons from a glagiogranite-gneiss in the south-eastern Bohemian Massif, Austria – further evidence for an important early Paleozoic rifting episode in the eastern Variscides. – Schw. Min. Petr. Mitt., **75/2**, 265-270, Zürich.
- FRANK, W., HAMMER, S., POPP, F., SCHARBERT, S. & THÖNI, M. (1990): Isotopengeologische Neuergebnisse zur Entwicklungsgeschichte der Böhmisches Masse: Proterozoische Gesteinsserien und Variszische Hauptorogenese. – Österr. Beitr. Met. Geoph., **3**, 185-228, Wien.
- FRASL, G. (1970): Zur Metamorphose und Abgrenzung der Moravischen Zone im niederösterreichischen Waldviertel. – Nachr. Deutsch. Geol. Ges., **2**, 55-61, Tübingen.
- FRASL, G. (1974): Aufnahmen 1973 auf Blatt 21 (Horn), Moravischer Anteil. – Verh. Geol. B.-A., A37-A42, Wien.
- FRIEDL, G. (1997): U-Pb-Datierungen an Zirkonen und Monaziten aus Gesteinen vom österreichischen Anteil der Böhmisches Masse. – Univ. Diss., 242, Salzburg.
- FUCHS, G. & MATURA, A. (1980): Die Böhmisches masse in Österreich. – In: OBERHAUSER, R. (ed.): Der Geologische Aufbau Österreichs. – 121-143, Springer, Wien-New York.
- GEBAUER, D., WILLIAMS, I.S., COMPSTON, W. & GRÜNEFELDER, M. (1989): The development of the Central European continental crust since the Early Archean based on conventional and ion-microprobe dating up to 3.84 b.y. old detrital zircons. Tectonophys., **157**, 81-96, Elsevier, Amsterdam.
- GEBAUER, D. & FRIEDL, G. (1994): A 1.38 Ga protolith age for the Dobra orthogneiss (Moldanubian zone of the southern Bohemian Massif, NE-Austria): Evidence from ion-microprobe (SHRIMP) dating of zircon. – J. Czech. Geol. Soc., **39/1**, 34-35, Prag.

GEHMLICH, M., TICHMIROWA, M., LINNEMANN, U. & LÜTZNER, H. (1996):  $^{207/206}\text{Pb}$  single zircon evaporation ages from Ordovician sections of the Saxo-Thuringian Zone (Germany). – J. Conf. Abstr., **1/1**, 198.

HIRST, D.M. (1974): Geochemistry of Sediments from Eleven Black Sea Cores. In: E.T.D.D.A. Ross (Ed.), The Black Sea - Geology, Chemistry and Biology. - AAPG Memoir., **20**, 430-455, AAPG, Tulsa.

HOFBAUER, R. (1962): Neue Graphitbergbaue im niederösterreichischen Waldviertel. – Montan-Rundschau, **4**, 82-84, Wien.

HOFBAUER, R. (1995): 36 Jahre Grafitabbau der Firma Industrie & Bergbaugesellschaft Pryssok & Co. K.G. im niederösterreichischen Waldviertel. – Res Montanarum, **11**, 28-31, Wien.

HÖGELSBERGER, H. (1987): Petrologie der Marmore und Kalksilikatgesteine der Bunten Serie (Niederösterreichisches Moldanubikum). - Univ. Diss., 143, Wien.

HÖGELSBERGER, H. (1989): Die Marmore und Kalksilikatgesteine der Bunten Serie – Petrologische Untersuchungen und geologische Konsequenzen. – Jb. Geol. B.-A., **132**, 213-230, Wien.

INTERNET: [http://www.ckrumlov.cz/de/region/soucas/t\\_gestck.htm](http://www.ckrumlov.cz/de/region/soucas/t_gestck.htm) ;  
[http://www.ckrumlov.info/docs/en/mesto\\_histor\\_dolova.xml](http://www.ckrumlov.info/docs/en/mesto_histor_dolova.xml)

JANDA, I. (1959): Beitrag zur Geochemie des Graphites. – Univ. Diss., 112, Wien.

JOHN, (1927): Der Mühldorfer Grafitbergbau.- Mühldorf.

KERRIDGE, J.F., HAYMON, R.M. & KASTNER, M. (1983): Sulfur isotope systematics at the 21°N site, East Pacific Rise. – Earth Planet. Sci. Lett., **66**, 91-100.

KLÖTZLI, U., FRANK, W., SCHARBERT, S. & THÖNI, M. (1999): Evolution of the SE Bohemian Massif Based on Geochronological Data – A Review. - Jb. Geol. B.-A., 141, **4**, 377-394, Wien; ISSN 0016-7800.

KÖHLER, A. (1927): Führer zur geologischen Exkursion ins Böhmisches Grundgebirge im Donautal Dornach-Grein-Melk. - Geol. Ges. Wien.

KÖHLER, H. & MÜLLER-SOHNUS, D. (1980): Rb-Sr systematics on paragneiss series from the Bavarian Moldanubicum, Germany. – Contrib. Mineral. Petrol., **71**, 387-392.

KRÜGER, A. (2007): Neue Kohlenstoffmaterialien eine Einführung. - Vieweg+Teubner, 469 S.; ISBN 3519005107, 9783519005100.

KUSCHNIG, G. (1986): Geochemie und Petrologie der Amphibolite der Bunten Serie. – Diss., Inst. Petrol., Univ. Wien, Wien.

LINNER, M. (1992): Metamorphose der Paragneise in der Monotonen Serie (SE Moldanubikum). – Dipl., Inst. Petrol., Univ. Wien, Wien.

LOSOS, Z. & HLADIKOVA, J. (1995): Crystallinity and carbon isotopic composition of graphites from graphite deposits in the Silesicum (Czech Republic). – In: Pasava, Kribek & Zak(Eds.): Mineral Deposits. – Balkema, 593-596, Rotterdam; ISBN 90 5410 550 X.

- MATURA, A. (2003): Zur tektonischen Gliederung der variszischen Metamorphite im Waldviertel Niederösterreichs. – Jb. Geol. B.-A., 143/2, 221-225, Wien.
- OHMOTO, H. (1986): Stable isotope geochemistry of ore deposits. - *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **16**, 491-559; ISBN 0-939950-20-0.
- OHMOTO, H., KAISER, C.J. & GEER, K.A. (1990): Systematics of sulphur isotopes in recent marine sediments and ancient sediment-hosted basemetal deposits. - In: Herbert, H.K., Ho, S.E. (Eds.), *Stable Isotopes and Fluid Processes in Mineralization*. - University of Western Australia Publication, **23**, 70–120, Perth.
- OHMOTO, H., MIZUKAMI, M., DRUMMOND, S.E., ELDRIDGE, C.S., PISUTHA-ARNOLD, V. & LENAGH, T.C. (1983): Chemical processes of Kuroko formation. – *Economic Geology Monograph*, **5**, 570-607.
- PACLTOVA, B. (1981): Die Bedeutung der Mikropläobotanik und Paläopalynologie für die Kristallinuntersuchungen. - *Zemny plin a nafta*, **26**, 550-560, Prag.
- PETRAKAKIS, K. (1986): Metamorphoseentwicklung in der südlichen Bunten Serie am Beispiel einiger Gneise, Moldanubikum, Niederösterreich. – *TMPM*, **35**, 243-259, Wien.
- PETRAKAKIS, K. (1997): Evolution of Moldanubian rocks in Austria: review and synthesis. – *J. metamorphic Geol.*, **15**, 203-222.
- POTONIE, H. (1908): Die rezenten Kaustobiolithe und ihre Lagerstätten. - *Abhandl. d. königl. Preuss. Geol. Landesanst.*, 55.
- ROLLINSON, H.R. (1996): Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation. - 1. publ., repr. . - Harlow: Longman Scientific & Technical.- XXVI, 352 S. ; ISBN 0-582-06701-4.
- RÖSLER, H.-J., LANGE, H. & PILOT, J. (1971): Analyse der geochemischen Ablagerungsbedingungen von Sedimenten. – *Freiberger Forschungsh.*, **272**, 9-30, Freiberg.
- SCHEDL, A., MAURACHER, J., ATZENHOFER, B., LIPIARSKI, P., RABEDER, J. & DÖBERL, G. (1998): Systematische Erhebung von Bergbauen und Bergbauhalden mineralischer Rohstoffe im Bundesgebiet. - Unveröffent. Ber. Geol. B.-A., (ÜLG 40/97), Wien.
- SCHRAUDER, M. (1991): Petrologie und Geochemie der graphitführenden Gesteine der südlichen böhmischen Masse <Bunte Serie, Niederösterreich>. – *Dipl.-Arb. an der Form- u. Natw. Fak. Univ. Wien*, 181, Wien.
- SCHRAUDER, M., BERAN, A., HOERNES, S. & RICHTER, W. (1993): Constraints on the origin and the genesis of graphite-bearing rocks from the variegated sequence of the Bohemian Massif (Austria). – *Mineralogy and Petrology*, **49**, 175-188, Wien.
- STEFFAN, J. (1944): Die Grafitvorkommen des Waldviertels. - *Diss. An der Techn. Hochsch. Wien*, 56, Wien.
- SÜSS, F.E. (1903): Bau und Bild der Böhmischen Masse. - In: DIENER, C. (ed.): *Bau und Bild Österreichs*. - Tempsky-Freytag, 322, Wien .

- TOURTELOT, H.A. (1979): Black shale-its deposition and diagenesis. – Clays & Clay Minerals 27, 5, 313-321.
- TUREKIAN, K.K. & CARR, M. A. (1960): The geochemistry of Cr, Co, and Ni. – Intern. Geol. Congr. 1, 14-26.
- VINE, J & TOURTELOT, E. (1970): Geochemistry of black shale deposits-A summary report. – Econ. Geol. 65, 253-272.
- VON GEHLEN, K. (1965): Schwefel-isotope und die Genese von Erzlagerstätten. – Geologische Rundschau., 55,1, 178-197, Berlin.
- WEBER, L. (1987): Die geologischen Grundlagen des Grafitbergbaues in Niederösterreich. – Bergbau in Niederösterreich, 369-387, Wien.
- WEBER, L.(ed) (1997): Handbuch der Lagerstätten der Erze, Industriemineralien und Energierohstoffe Österreichs . - Archiv für Lagerstättenforschung / Geol. B.-A., 19,607, Wien.
- WEDEPOHL, K.H. (1971): Environmental influences on the chemical composition of shales and clays. – In: AHRENS, C.H., PRESS, F., RUNCORN, S.K. & UREY, H.C. (eds.): Physics and Chemistry of the Earth, 8, 305-333, Pergamon, Oxford.
- WEIß, A. (1987): Zur Geschichte der niederösterreichischen Grafitbergbaue. – Bergbau in Niederösterreich, 389-410, Wien.
- WENINGER, M. (1966): Beiträge zur Geochemie der Graphitlagerstätten der Grauwackenzone. - Univ. Diss., 115, Wien.
- WESSELY, G.(ed.) (2006): Niederösterreich. - Geol. B.-A., 416, Wien; ISBN 3-85316-23-9.
- ZAYDAN, A. & SCHARBERT, H.G. (1983): Petrologie und Geochemie moldanubischer metamorpher Serien im Raume Persenbeug (südwestliches Waldviertel). – Jb. Geol. B.-A., 126, 181-199, Wien.
- ZIRKL, E.J. (1961): Vorläufiger Bericht über die mineralogischen Untersuchungen einiger Graphitvorkommen aus dem niederösterreichischen Waldviertel.- Verh. Der Geol. B.-A., 99-101, Wien.

## **Anhang:**

### **Zusammenfassung:**

Diese Arbeit präsentiert und diskutiert die Ergebnisse einer Reihe verschiedener mineralogischer und geochemischer Untersuchungen an Grafitgesteinen der Böhmisches Masse.

Diese sind Träger sulfidischer Mineralisationen und treten innerhalb der Drosendorf-Formation auf, welche sich als schmales Band von Persenbeug nordöstlich bis Drosendorf und weiter in die Tschechische Republik zieht. Sie liegt auf niedriger metamorphen Schichten des Moravikums auf und wird von höher metamorphen Schichten des Moldanubikums überlagert. Durch die Vielzahl unterschiedlicher Gesteine, wie Marmore, Kalksilikatgneise und Amphibolite, trägt sie den Beinamen „Bunte Serie“.

Mit Hilfe des interaktiven Rohstoffinformationssystems *iris* wurden potentielle Punkte für eine Untersuchung ausgewählt. Durch Beprobung vor Ort und Zugriff auf private Sammlungen, wurde genügend Material für die unterschiedlichen Analysen gesammelt.

Während der Probenaufbereitung konnten nicht nur analysenfeine Mengen grafitischen Materials, sondern auch Konzentrate an sulfidischen Erzen hergestellt werden.

Durch auflichtmikroskopische Untersuchungen konnte Pyrit, der sowohl feindispers verteilt, als auch kluftförmig vorliegt, als dominierende Erzphase identifiziert werden. Es ließen sich weitere Anzeichen für mehrphasiges Mineralwachstum und tektonische Deformationen feststellen.

Die mineralogische Zusammensetzung der Proben wurde durch Röntgenpulverdiffraktometrie ermittelt. Es ergaben sich für die meisten Proben ähnliche Zusammensetzungen mit den Mineralgruppen Grafit, Quarz, Feldspat und Glimmer als Hauptkomponenten. Der Grafitisierungsgrad wurde höherer Amphibolitfazies zugeordnet.

Das thermische Abbrandverhalten der Grafitproben zeigte deutliche Unterschiede der Proben. Jene mit besserem Kristallisationsgrad waren gegenüber der Verbrennung im Sauerstoffstrom resistenter. Die Analytik auf 33 verschiedene Elemente wurde durch optisch, Atomemissionsspektroskopische und Massenspektrometrische Methoden durchgeführt. Es zeigte sich, dass die mineralogischen Unterschiede auch in den Elementverteilungen bestehen. Schlechte Korrelierbarkeit der Spurenelemente untereinander und das Fehlen einer Korrelation des Kohlenstoffgehaltes, mit jenen anderer Elemente, wurden als Anzeichen für eine nachträgliche Beeinflussung des ursprünglichen Sedimentmaterials gedeutet. Durch Elementverhältnisse und generelle Anreicherungen an B, Co, Cu, Mo und Ni konnte gezeigt werden, dass ein marines, sapropelitisches Ablagerungsmilieu vorlag. Die schwankenden Verhältnisse des Nickels zu anderen Elementen, wurden als weiteres Anzeichen einer syn- und/oder epigenetischen Beeinflussung gedeutet.

Anreicherungen in den Erzphasen spiegelten sich auch im Gesamtgestein wider.

Relativ einheitliche  $\delta^{34}\text{S}$  Werte von -0,2 bis +6,3‰ in den Pyriten, standen dem hohen Wert von +29,6‰ einer Magnetkiesvererzung gegenüber. Eine positive Korrelation zwischen den  $\delta^{34}\text{S}$  Werten und dem S/C Verhältnis der Gesamtgesteine, sowie der Summe von As, Co, Cu und Ni in den Sulfidkonzentraten, wurde als Anzeichen für unterschiedliche Schwefelquellen gedeutet. Proben mit niedrigeren  $\delta^{34}\text{S}$  Werten wurde ein höherer Anteil an biogenem Schwefel zugeordnet, während jenen mit höheren  $\delta^{34}\text{S}$  Werten ein höherer Anteil an hydrothermale Schwefel zugeordnet wurde.

Große Unterschiede zwischen Grafitvorkommen, mit vermeintlich ähnlichen Entstehungsgeschichten, wurden auf eine Reihe verschiedener Einflussfaktoren zurückgeführt und erschweren eine geochemische Charakterisierung.

## Abstract:

The purpose of this paper is to present and discuss the results of both mineralogical and geochemical studies on graphitic rocks of the Bohemian Massif. These sulfide-bearing rocks are found within the Drosendorf-Formation, a variegated sequence extending between the Austrian towns of Persenbeug and Drosendorf and beyond the Austrian border into the Czech Republic. Its different rock-types, like marbles, calcsilicate gneisses and amphibolites rest on the lower-grade metamorphic rocks of the Moravikum and are overlain by the higher metamorphic rocks of the Moldanubian zone.

Potential locations for sampling representative rock material were selected based on the information available in the Interactive Resource Information System *iris*. Additional rock material was obtained from private collections.

During sample preparation concentrates of sulfide minerals were extracted to enable separate analysis.

Ore microscopic investigations showed pyrite to be the dominant ore mineral, present both disseminated as well as layered. Furthermore, signs of multiphase mineral growth and tectonic deformation were found.

Mineralogic composition was determined by X-ray Powder Diffraction. Most samples showed similar composition, being mainly composed of graphite, quartz, feldspar and mica. The grade of graphitisation was estimated to be of high-amphibolite facies.

Combustion behavior showed distinct differences between samples. Graphite's of higher crystallization grade were more resistant to ignition in oxygen environment.

Concentrations of 33 different elements were determined by methods of ICP-AES and ICP-MS.

Differences in the mineralogical composition were also visible in the geochemical analyses. Poor inter-element correlations and virtually no correlation of any elements with carbon were found and accounted for influences after original sedimentation. Through the examination of element-ratios and the determination of a general enrichment in B, Co, Cu, Mo and Ni, a marine, sapropelitic environment of sedimentation could be determined. Varying ratios of Ni to other elements were thought to be further evidence for syn- and/or epigenetic influences.

Enrichments in the sulphide phases were also found in the whole-rock samples.

Relatively uniform  $\delta^{34}\text{S}$  values between -0,2 and +6,3‰ of pyrite concentrates contrast a high  $\delta^{34}\text{S}$  value of +29,6‰ in a sample of pyrrhotite.

A positive correlation between  $\delta^{34}\text{S}$  values and the S/C ratios as well as the total As, Co, Cu and Ni content, within sulfide concentrates, was found and attributed to different sources of sulphur.

Samples with lower  $\delta^{34}\text{S}$  values are thought to contain relatively more diagenetic sulphur than hydrothermal sulphur.

A series of different influences were accounted for unexpected differences between graphite-bearing rocks of different locations with supposedly similar genetic background. These influences make a general characterization of graphitic mineralisations difficult.

## **Lebenslauf:**

### Persönliche Daten:

Name: Sebastian Wagner, Bakk. rer. nat.  
Adresse: Schottenfeldgasse 73/16, 1070 Wien  
E-Mailadresse: ipsc\_lolibast@hotmail.com  
Geburtsdatum, -ort: 11.01.1983, Wien  
Staatsbürgerschaft: Österreich

### Aus- und Weiterbildung:

1989 - 1993: Volksschule, Wien  
1993 - 2001: Bundesrealgymnasium, Wien  
1999 - 2000: Gymnasium, Brasilien  
10/2002 - 06/2003: Studium Internationale Betriebswirtschaft, WU Wien (abgebrochen)  
10/2003 – 02/2007: Bakkalaureatsstudium Erdwissenschaften, Universität Wien  
02/2007: Beginn Magisterstudium Erdwissenschaften, Universität Wien

### Besondere Kenntnisse:

Sprachen:

Deutsch  
Englisch  
Portugiesisch

Führerschein:

A, B

Sonstiges:

Präsenzdienst 2002 abgeleistet