

Aus dem Mineralogisch-Geologischen Institut der Technischen Hochschule München.

Die Herkunft des Mo, V, As und Cr im Wulfenit der alpinen Blei-Zinklagerstätten.

Von

FRIEDRICH HEGEMANN.

(Eingegangen am 27. Oktober 1948.)

Inhaltsübersicht.	Seite
I. Einführung	690
II. Geologischer Überblick	692
III. Das Auftreten des Wulfenits	696
IV. Spektrographische und chemisch-analytische Bestimmungen	698
V. Erzmikroskopische Untersuchungen	704
VI. Zur Herkunft des Mo, V, As, Cr, Cu und Ni	705
VII. Die Bildungsweise des Wulfenits und die Vorgänge der Mo-Anreicherung	709
Zusammenfassung	712
Literatur	713

I. Einführung.

Das auffallend häufige Vorkommen des Wulfenits auf einigen der großen alpinen Blei-Zinklagerstätten des Wettersteinkalkes hat wiederholt zu genetischen Untersuchungen Anlaß gegeben. So haben sich A. HIMMELBAUER, E. DITTLER, B. GRANIGG, C. SCHMIDT, W. HAMMER, A. TORNQUIST, H. MEIXNER, H. HOLLER und P. KRUSCH eingehender mit der Bildungsweise dieses Minerals und mit der Frage nach der Herkunft des Mo auf den alpinen Blei-Zinklagerstätten befaßt.

Die neuerdings von P. KRUSCH [37] vorgenommene Besprechung der älteren Arbeiten über den Wulfenit ist unvollständig. Im folgenden sollen daher die Untersuchungsergebnisse der oben angeführten Autoren, soweit sie die genetischen Verhältnisse des Wulfenits betreffen, in einem kurzen Überblick zusammengestellt werden, zumal dadurch auch die Aufgaben und Probleme der vorliegenden Untersuchung deutlicher hervortreten.

A. HIMMELBAUER [18] bezieht sich auf Versuche von CESARO [9], wonach $PbMoO_4$ in Alkalien sich löst und durch Zutritt von Kohlensäure wieder auskristallisiert. Er nimmt deswegen einen doppelten chemischen Prozeß für die Wulfenitbildung an. Zuerst sollen hydrothermale alkalische „Molybdänsäurelösungen“ den älteren Bleiglanz angegriffen haben; erst danach seien „diese Lösungen in Berührung mit den kohlensäurehaltigen Tageswässern ausgefällt worden“ ([18], S. 492).

Zur Erklärung der Wulfenitentstehung hat E. DITTLER [11, 12] eine größere Anzahl synthetischer Versuche ausgeführt und eingehend das Verhalten des Bleiglanzes und Bleikarbonates gegenüber Molybdänsäurelösungen, sowie das Verhalten des Wulfenits gegenüber Kohlensäure geprüft. DITTLER kommt zu dem Ergebnis, daß hydrothermale alkalihaltige Molybdänsäurelösungen den

Bleiglanz nicht angegriffen haben. „Nur dort, wo die Kohlensäure katogen einwirkend den Bleiglanz zersetzt hat, konnte sich Wulfenit bilden, weshalb die Molybdänbleierzlagerstätten in die Zone eines älteren eisernen Hutes fallen“ ([12], S. 342).

B. GRANIGG und J. H. KORITSCHONER [14] schließen sich den Erklärungen A. HIMMELBAUERS und E. DITTLERS an, äußern jedoch einige Bedenken gegen den komplizierten Bildungsgang des Wulfenits, da man ja die Zufuhr der hydrothermalen Molybdänsäurelösung „notwendigerweise in eine Zeit verlegen muß, in der die Lagerstätte bereits gebildet und zumindest das Schieferdach schon wieder zum Teil erodiert war“ ([14], S. 190).

C. SCHMIDT [52], der sich mit den Wulfenitvorkommen in der Blei-Zinklagerstätte im Höllental bei Garmisch näher befaßt hat, hält dieses Mineral hier für eine hydrothermale Bildung. In Erweiterung der obenerwähnten Ansichten HIMMELBAUERS und DITTLERS sollen sich nach ihm „schon in größerer Tiefe nicht nur alkalische Molybdänlösungen, sondern bereits schon Bleimolybdatlösungen gebildet“ haben ([52], S. 102). „Wulfenit hätte dann auf der Lagerstätte unabhängig von Bleiglanz entstehen können.“ ([52], S. 102/103.) Und ferner: „Der Wulfenit der Höllentalgrube ist keine Hutbildung, sondern ein primärer Bestandteil der metasomatischen Lagerstätte, und somit kann er in größere Tiefen des Wettersteinkalkes hinabsetzen“ ([52], S. 103).

W. HAMMER, der einige wulfenitführende Blei-Zinklagerstätten in Nordtirol beschreibt, nimmt ebenfalls eine hydrothermale Mo-Zufuhr an, „nachdem für eine Herleitung des Mo aus der Umgebung keinerlei Anhaltspunkte sich als brauchbar erweisen“ ([16], S. 275).

In seiner größeren Arbeit über die Bleiberger und Kreuther Lagerstätten unterscheidet A. TORNQUIST [55] fünf voneinander zeitlich getrennte hydrothermale Bildungsphasen der Erze“ ([55], S. 76). Die Wulfenitentstehung rechnet er zum Schluß der dritten hydrothermalen Vererzungsphase.

Zur Ermittlung der Herkunft des Mo auf den Blei-Zinklagerstätten hat H. MEIXNER [41] mehrere Markasite und Pyrite von Miß und einige Markasite und Schalenblenden von Bleiberg chemisch und spektrographisch auf Mo untersucht. Und da sich in ihnen kein Mo hat nachweisen lassen, so spricht sich auch H. MEIXNER für die hydrothermale Bildungsweise des Wulfenits aus, erwähnt jedoch einschränkend: „Es erscheint sehr merkwürdig, auf so vielen Bleiglanzlagerstätten aller Kontinente nach der „eisernen Hutbildung“ eine ganz jugendliche Mo-Förderung annehmen zu müssen“ ([41], S. 134).

Ebenfalls für eine späte hydrothermale Zufuhr von Mo, gemeinsam mit den letzten Bleiglanzausscheidungen, hat sich H. HOLLER [19—21] nach eingehenden geologischen und tektonischen Untersuchungen der Kreuther und Bleiberger Lagerstätten entschieden. Seine Ansichten werden später auf S. 706 näher besprochen.

Auf die Arbeiten von E. DITTLER zurückgreifend, äußert H. SCHNEIDERHÖHN in seinem großen Lehrbuch der Erzlagerstättenkunde [53] die Ansicht, daß „in der allerjüngsten Mineralisierungsphase Molybdän (und vielleicht auch Phosphor und Vanadium) in Spuren zugeführt wurden“. Diese Lösungen „konnten im Bereich des tieferen Grundwassers die Erze, insbesondere den Bleiglanz angreifen“ unter Bildung des sehr schwer löslichen Bleimolybdates ([53], S. 586).

Im Gegensatz zu den Ansichten der genannten Autoren meint P. KRUSCH neuerdings, daß „keine Veranlassung besteht, die Mo-Komponente aus der Tiefe aufsteigen zu lassen“ ([37], S. 39). Er erwähnt zwar, daß „Mo in den durch Oberflächenwasser entstandenen Bildungen viel häufiger ist, als man im allgemeinen annimmt“ ([37], S. 24), ohne jedoch die eigentliche Mo-Quelle des Wulfenits anzugeben.

Durch die schwerwiegenden Einwände von P. KRUSCH und auch durch das von H. MEIXNER geäußerte, vorher angeführte Bedenken wurde die Frage nach der Quelle des Mo im Wulfenit erneut umstritten. Verfasser hatte sich daher die Aufgabe gestellt (Sommer 1944), mittels geochemischer Untersuchungen die Herkunft des Mo im Wulfenit der alpinen Blei-Zinklagerstätten zu klären. Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen stellte sich auch die Frage nach der Quelle des V, As, Cu und Cr ein, da diese Elemente ebenfalls im Wulfenit enthalten sind. Cr konnte allerdings nur in 1 von 6 Wulfenitproben nachgewiesen werden (S. 698).

Vanadium kommt auf einigen alpinen Blei-Zinklagerstätten außerdem im Vanadinit und Descloizit vor. Und da hier beide Mineralien in genetischer Hinsicht dem Wulfenit gleichwertig sind und in ihnen ferner noch geringe Ni-Gehalte nachgewiesen werden konnten, so sind die geochemischen Untersuchungen über die Entstehung dieser drei Mineralien aufs engste mit der Frage nach der Herkunft der Elemente Mo, V, As, Cr, Cu und Ni verbunden. Entsprechend dem viel häufigeren Vorkommen des Wulfenits gegenüber Vanadinit und Descloizit auf den alpinen Blei-Zinklagerstätten stehen in dieser Arbeit die Untersuchungen über den Wulfenit und über die Herkunft des Mo im Vordergrund.

Von den verschiedenen wulfenitführenden Blei-Zinklagerstätten der Alpen wurden nur die Lagerstätten von Bleiberg, Mieß und Dirstentrift/Nordtirol in die vorliegenden Untersuchungen einbezogen, da nur sie allein für den Verfasser während der Kriegszeit befahrbar waren. Es sind aber die alpinen Blei-Zinklagerstätten in den Wettersteinkalken einschließlich ihrer Sekundärmineralien genetisch so nah verwandt, daß die Untersuchungsergebnisse an den drei genannten Lagerstätten auch für die übrigen Lagerstätten gelten können.

II. Geologischer Überblick.

Die meisten und größten der zahlreichen alpinen Blei-Zinklagerstätten der Trias — es sind weit über fünfzig verschiedene, heute aber größtenteils aufgelassene Bergbaue bekannt — treten in den oberen Partien des Wettersteinkalkes auf, sowohl in den Südalen als auch im nördlichen Alpengebiet. Die wichtigsten liegen in Kärnten (Bleiberg und Kreuth), auf nordjugoslawischem Gebiet (Mieß) und in den norditalienischen Alpen (Raibl).

Die wulfenitführende Blei-Zink-Erzzone Kärntens und Nordjugoslawiens erstreckt sich in einem langen westöstlichen Zuge durch die Gailtaler Alpen und die Karawanken. Westlich von Dellach, Drautal, beginnend, verläuft sie über Kreuth-Bleiberg, dann weiter ostwärts von Villach über Windisch-Bleiberg, den Obir und Petzen zum Ursula-Berg an der Grenze Kärntens und Steiermarks.

Die großen Lagerstätten von *Bleiberg* und *Kreuth* bilden in den Gailtaler Alpen ein durch eine Querverwerfung auf wenige Kilometer getrenntes reiches Vorkommen im Erzberg, nördlich vom Bleiberger Bruchtal verlaufend. Der alte Bergmannsort *Bleiberg* ist 12 km westlich von *Villach* entfernt. Etwa 4,5 km westlich von *Bleiberg* liegt *Kreuth*. Während in der Bleiberger Lagerstätte der Bleiglanz das weitaus vorherrschende Erz ist und sich hier reichlich Wulfenit vorfindet, überwiegen in der Kreuther Lagerstätte die Zinkerze. Ebenfalls im Gegensatz zu Bleiberg ist in Kreuth der Wulfenit nur untergeordnet vorhanden.

Die Mo-reichste Lagerstätte der Alpen liegt im Bergaugebiet von Mieß [14], südlich der Ortschaft Mießdorf, die etwa 8 km südwestlich von Prävali, Bahnhofstation der Strecke Klagenfurt—Marburg, entfernt ist. Unweit von Mießdorf befindet sich in südwestlicher Richtung ein ähnliches Erzrevier, das vom *Petzen* bei Schwarzenbach. Weiter westlich hiervon liegt das ebenfalls wulfenitführende Erzrevier vom *Obir* bei *Eisenkappel*.

Die wichtige Lagerstätte von *Raibl* [57] tritt südlich dieser Erzzone in Norditalien auf, etwa 35 km südwestlich von *Villach*. Sie enthält mehr Zink- als Bleierze und ist ausgesprochen arm an Wulfenit.

Eine weitere alpine Zink-Bleilagerstätte befindet sich bei *Auronzo*, östlich vom Monte Cristallo in den Dolomiten, etwa 25 km Luftlinie östlich von Cortina d'Ampezzo entfernt. Hier kommen vor allem Galmei und Bleiglanz im Dolomit der unteren Trias nahe dem Liegenden der Trias-Schiefer vor [58]. Wulfenit ist von dieser Lagerstätte nicht bekannt. Dagegen beschreibt E. REPOSSI Wulfenit in sehr kleinen honiggelben oder orangeroten Kristallen bis 1 mm Größe von der *Gaeta-Grube* am Como-See [49]. Diese Lagerstätte, welche „am häufigsten Markasit und Pyrit mit Blieglanz und Zinkblende“ enthält, liegt im unteren Niveau der dolomitischen Masse der Mitteltrias. Der Wulfenit tritt hier nur selten auf. „Das Eisenbisulfid bildet eine große, dicke Bank.“

In den Wettersteinkalken *Nordtirols* liegt die Mo-führende Blei-Zinklagerstätte *Dirstentrift*, nordöstlich von Nassereith [37, 16]. Dieser Ort ist 11 km (in nordöstlicher Richtung) von der nächsten Bahnhofstation *Imst*, Bahnstrecke Innsbruck—Feldkirch, entfernt.

Unweit Imst sind am *Tschirgant*, ebenfalls im Wettersteinkalk, Blei- und Zinkerze gewonnen worden (Bergbau Karrösten). „Der Wulfenit vom Tschirgant stimmt in seiner kristallographischen Ausbildung mit jenem von Bleiberg und Mieß überein“ ([16], S. 274).

Weitere kleinere Blei-Zinkerze im Nassereith-Imster Revier, zum Teil auch wulfenitführend, sind von M. v. ISSER [24, 25], W. HAMMER [16], B. GRANIGG [15], E. CLAR [10], P. KRUSCH [37], E. VETTERS [60] und v. KLEBELSBERG [30] erwähnt worden.

E. CLAR gibt an ([10], S. 333), daß über vierzig durchwegs gefristete Blei-Zinkbergbaue in den nordalpinen Kalkalpen bekannt sind. Die von ihm näher untersuchte Blei-Zinklagerstätte St. Veit bei Imst (Nordtirol) liegt im anisischen Muschelkalk und führt, wie fast alle alpinen Lagerstätten dieser Stufe, keinen Wulfenit.

Wulfenit kommt bemerkenswert reichlich in der nicht mehr zugänglichen Blei-Zinklagerstätte im Höllental bei Garmisch vor [52]. Die sehr unregelmäßig

verteilten Erze treten hier nach P. KRUSCH ([37], S. 25) an der Grenze der unteren dolomitischen und der oberen kalkigen Partie des Wettersteinkalkes auf.

H. LAUBMANN erwähnt Wulfenit als Gelegenheitsfund von der Blei-Zinklagerstätte vom Riedboden am Fuße des Riedberges, am Ostabhang der Arnspitze bei Mittenwald ([38], S. 10).

Die Blei-Zinklagerstätte am Rauschenberg bei Inzell im südöstlichen Bayern ist von J. KNAUER neuerdings genetisch untersucht worden [31]. Nach H. LAUBMANN ([38], S. 10) kommt hier auch Wulfenit vor. Verfasser konnte an einem Handstück vom Rauschenberg aus der Oxydationszone neben verwitterten Zinkerzen Ilsemannit und in den derben, dichten, rötlichen, Zn-reichen Verwitterungsprodukten Vanadin feststellen. Weitere „ähnliche Erzvorkommen von geringerer Bedeutung“ aus den Wettersteinkalken Oberbayerns und des Allgäus werden von H. LAUBMANN angeführt ([38], S. 10).

Einige nordalpine Blei-Zinklagerstätten in *anisischen* Kalken werden von VETTERS ([60]; S. 146/147) bei Innsbruck und an der Trist, sowie in Niederösterreich und Oberösterreich genannt, ferner von B. GRANIGG [15] und v. KLEBELSBERG ([30], S. 51).

Die Gestalt der einzelnen Erzkörper bei den erwähnten Lagerstätten wechselt auffallend stark, sogar innerhalb einer Lagerstätte. Am häufigsten treten die Blei-Zinkerze als typisch ausgebildete Verdrängungen schlach- und säulenförmig auf. Doch auch Spalten und Gänge, sowie Putzen und Nester und sogar lagerförmige Erzkörper sind bekannt, wie zuweilen in *Kreuth* und besonders in *Radnig* westlich von Kreuth-Bleiberg [5]. Bei den Erzschläuchen und Erzröhren in Mieß, wo nach GRANIGG nur dieser Typus bekannt ist, „tritt oft schon nach 30—40 m flacher Teufe, oft noch früher, die Vertaubung ein“ ([14], S. 181).

Aber nicht nur die Form der Erzkörper, auch das Mengenverhältnis der Haupterze Zinkblende, Schalenblende und Bleiglanz ist bei den einzelnen Lagerstätten sehr unterschiedlich. In manchen überwiegt Bleiglanz oder ist fast ausschließlich vertreten, in anderen Lagerstätten herrschen Zinkblende und Schalenblende vor oder es sind Bleiglanz und Zinkerze in ungefähr gleichen Mengen vorhanden. Es ist genetisch beachtenswert, daß Bleiglanz vor allem dann dort das Haupterz bildet, wo vorwiegend diskordante Erzkörper auftreten.

Die Nebengesteine der Blei-Zinklagerstätten sind in den im Schrifttumsverzeichnis angeführten Arbeiten beschrieben worden, besonders eingehend von H. HOLLER, der sich mit der Stratigraphie des erzführenden Kalkes (ladinische Stufe) von Kreuth und Bleiberg ausführlicher befaßt hat [20, 21].

Für die meisten Lagerstätten sind die dunklen Carditaschiefer (karnische Stufe), dem Tonschieferhorizont der Raibler Schiefer entsprechend, in mehrfacher Hinsicht bedeutungsvoll. Die unmittelbar über dem Wettersteinkalk auftretenden Carditaschichten bestehen in Mieß und Bleiberg aus fossilreichen, dünnplattigen, durch bituminöse Substanzen schwarz gefärbten, meist weichen Schiefern. In der hangenden Grenzschiefer befindet sich in Bleiberg-Kreuth nach H. HOLLER eine harte Sandsteinbank, während in der liegenden Grenzschiefer eine schwefelkiesführende schwarze Oolithbank auftritt. J. KNAUER ([31], S. 9 oben) beschreibt die Raibler Schichten vom Rauschenberg als eine „Reihe von Sandsteinen, Mergeln, Schiefern, Kalksteinen, Dolomiten und Rauhwacken“.

H. HOLLER hebt hervor, daß die Carditaschichten bei der tektonischen Beanspruchung als Gleitmittel gedient haben. Ihre Mächtigkeit ist stärkeren Schwankungen unterworfen; sie beläuft sich nach ihm in schwächer gestörten Gebieten von Kreuth und Bleiberg auf 20—25 m. Die schwefelkiesführende Oolithbank ist hier, ebenfalls nach HOLLER, etwa 0,1—0,5 m mächtig.

Der Schwefelkies tritt in dieser Oolithbank sowohl in Form kleiner dichter bis feinkörniger Linsen und Knollen von wechselnder Größe (Zentimeter und Dezimeter) auf und auch in kleinen oft rundlichen oder gestreckten, manchmal wurmförmig gekrümmten Ansammlungen. Von dichter oder feinkörniger Struktur, lassen sie schon makroskopisch häufig einen schaligen Aufbau als Ausdruck einer reliktischen Gelstruktur erkennen. Im Schrifttum werden solche Schwefelkiesanreicherungen der Oolithbank häufig irrtümlich als Markasit angegeben. Außer diesen primären Pyriten, die zweifellos eine syngenetische Bildung aus sedimentären Sulfidgelen darstellen (S. 703) und nur wenig Markasit führen (S. 705), gibt es, besonders in Miß, auch kleine, vereinzelt oder in Gruppen auftretende Pyritwürfel, die als Neubildung durch Umlagerung der Gelpyrite innerhalb der Oolithbank anzusehen sind. Nur ausnahmsweise ist der dichte bis feinkörnige Schwefelkies in dünnen Lagen angereichert.

Schon bei seiner ersten Befahrung der Bleiberger Gruben (Sommer 1944) hat Verfasser unter Berücksichtigung des chemischen Stoffbestandes der kiesführenden Mergelschiefer vermutet, daß in dieser schwefelkieshaltigen, bituminösen Oolithbank die eigentliche Quelle des im Wulfenit enthaltenen Molybdäns zu suchen sei. Bekanntlich zeichnen sich derartige Schiefer durch beachtliche Mo-Gehalte aus. Die schwefelkiesführende Zone der Carditaschichten wurde deswegen besonders eingehend beachtet und sowohl chemisch als auch erzmikroskopisch näher untersucht.

Wie erwähnt, bildet die Oolithbank das normale Hangende des Wettersteinkalkes. In tektonisch stärker beanspruchten Gebieten sind weichere Anteile der Carditaschicht „gangartig“ in den Erzkalk hineingequetscht oder mit ihm mannigfach verknetet.

Die meisten Autoren haben die Oolithbank als wasserundurchlässige Stauschicht für die aus der Tiefe aufsteigenden hydrothermalen Erzlösungen angesehen. Sie haben damit zu erklären versucht, daß die Blei-Zinkerze meistens in der Nähe dieser Schicht, also im oberen Wettersteinkalk, auftreten. Doch gilt dies durchaus nicht allgemein für die Blei-Zinklagerstätten der Trias. H. HOLLER erwähnt ([21], S. 257), daß in Kreuth und Bleiberg die Wasserundurchlässigkeit dieser Oolithbank nicht allein für das lokal begrenzte Auftreten der Erze dicht unterhalb von ihr heranzuziehen sei. Er führt den Hauptgrund der Erzanreicherungen in den oberen Anteilen des Wettersteinkalkes auf tektonische Ursachen zurück.

Die nächst jüngere Schichtfolge der Carditaschiefer sind die dunklen, mehr oder minder bituminösen Dolomite der norischen Stufe, der Hauptdolomit, auch Stinkstein genannt.

Bezüglich der tektonischen Verhältnisse hebt H. HOLLER hervor, „daß die Tektonik des Bleiberger Gebietes in allen ihren Grundzügen schon vorhanden war, als die Vererzung einsetzte“ ([20], S. 71).

Nach P. KRUSCH ([37], S. 31) ist „allen Mo-Lagerstätten die Verknüpfung mit tektonischen Linien gemeinsam. Die Hauptblätter am Höllental und bei Dirstentritt sind jünger als die primären Erze. Ihre Verknüpfung mit der Erzlagerstätte beruht darauf, daß die Erzzonen schwache Stellen in der Erdrinde darstellen, welche bei neuen tektonischen Bewegungen bevorzugt wurden.“ Danach wären die Lagerstätten wenigstens zum Teil vor den „neuen tektonischen Bewegungen“ entstanden.

Von den Blei-Zinkerzen der genannten Lagerstätten wird fast allgemein eine hydrothermale Bildungsweise durch Verdrängung des Kalksteines angenommen [55]. H. SCHNEIDERHÖHN rechnet sie zu den telethermalen metasomatischen Blei-Zinklagerstätten ([53], S. 579) bzw. zu den Verdrängungslagerstätten der apomagmatischen, meso- bis epithermalen Blei-Zinkerzkörper ([54], S. 93 u. 94).

Von den neueren Autoren hat nur J. KNAUER sich gegen die hydrothermale Bildungsweise der alpinen Blei-Zinkerzlager geäußert [31]. Nach ihm sollen die Erze aus den hangenden Raibler Schichten, wo sie primär syngenetisch entstanden seien, bei entsprechender Grundwasserbewegung ausgelaugt und in den tiefer gelegenen Wettersteinkalk verlagert worden sein.

Verfasser hat neue geologische und geochemische Unterlagen zur Bildungsweise der alpinen Blei-Zinklagerstätten der Trias gewonnen. Danach wären die *lagerförmig* auftretenden, *prätektonischen* Blei-Zinkerze der anisischen, ladinischen und karnischen Stufe als syngenetische Bildungen in Verbindung mit submarinen Thermen anzusehen, und zwar als Auswirkungen der in jeder dieser Stufen auftretenden vulkanischen bzw. subvulkanischen Erscheinungen. Die epigenetischen *posttektonischen* Blei-Zinkerzlagerstätten der Trias sind vielleicht durch Umlagerungen der syngenetischen Erze hervorgegangen. Es wird darüber in einer späteren Arbeit ausführlicher berichtet. Für die vorliegende Untersuchung genügt der Hinweis, daß die alpinen Blei-Zinkerzlagerstätten der Trias älter sind als die Wulfenitbildung.

III. Das Auftreten des Wulfenits.

Auf den alpinen Blei-Zinklagerstätten der Trias kommt der Wulfenit in größeren Mengen nur in den PbS-reicherden Lagerstätten der ladinischen Stufe vor, so besonders in Miß, Bleiberg, Dirstentritt und im Höllental bei Garmisch. Wo aber die Zinkerze weitaus vorherrschen, wie z. B. in Kreuth, da ist Wulfenit sehr untergeordnet oder, wie in Raibl, nur als Seltenheit vorhanden.

Im allgemeinen auf die Oxydationszonen seiner Lagerstätten beschränkt, verhält sich der alpine Wulfenit dem Auftreten, der kristallographischen Ausbildung und Farbtönung nach auffallend verschiedenartig sogar innerhalb einer und derselben Lagerstätte. Auf die Färbung — rotgelb, lichtgelb bis weiß — wird auf S. 699 näher eingegangen.

Der Habitus der Wulfenitkristalle auf den alpinen Blei-Zinklagerstätten ist teils dicktafelig oder dünntafelig bis blättrig, teils gedrungen pyramidal oder spitz pyramidal. In Bleiberg überwiegt der tafelige Habitus ([34], S. 403). Spitze Pyramiden von Ca-reichen Wulfeniten aus der Kreuther Lagerstätte sind kristallographisch von ZEPHAROVICH ([62], S. 583) untersucht worden. Dünne Tafeln oder Blätter sind zuweilen, besonders bei den jüngsten Bildungen zu zelligen Gruppen vereinigt. Die Beziehungen zwischen der Kristallgestalt

und dem Bildungsalter der alpinen Wulfenite hat W. WOLSEGGER [61] zu deuten versucht.

Man findet den Wulfenit auf den alpinen Lagerstätten bald in größeren Massen angehäuft, bald in geringen Mengen oder sogar nur vereinzelt, hier in gut ausgebildeten Kristallen, dort in festen oder losen, mittel- bis grobkörnigen Aggregaten, doch auch von erdiger Beschaffenheit oder als kryptokristalline Überzüge auf Kalkstein. Als lockere, körnige Füllmasse von Spalten und Taschen, offenbar durch Oberflächengewässer dorthin mechanisch eingespült, ist der Wulfenit an manchen Fundstellen in reichlichen Mengen anzutreffen, so z. B. in Mieß.

Sehr häufig kommt der Wulfenit als Überkrustungen auf Kalk, Bleiglanz, Cerussit, Limonit oder Molybdänocker vor. Der Bleiglanz ist dann oft durch Anätzung matt und rauh oder sogar löcherig angefressen. Doch ist er dies manchmal auch dort, wo kein Wulfenit auftritt. Zuweilen trifft man zwischen Bleiglanz und den Wulfenitkrusten eine bis 1 cm dicke Limonitschicht an. DITTLER bemerkte dazu, daß man „bei genauerem Zusehen zwischen Wulfenit und dem Bleiglanz mitunter eine Schicht von $PbCO_3$ bemerkte“ ([11], S. 161).

Beachtenswert ist das Auftreten des hellgelb gefärbten Wulfenits in kleineren Putzen und Nestern, Äderchen und feinen Schnüren im hellen Kalk abseits von den eigentlichen Bleiglanzvorkommen, zuweilen selbständig ohne Bleiglanz ([12], S. 333).

Das Auftreten des Wulfenits in der Lagerstätte von Mieß haben GRANIGG und KORITSCHONER beschrieben und die Altersbeziehungen dieses Minerals zu den jungen Kalkspatbildung behandelten ([14], S. 189).

P. KRUSCH bemerkte über das Vorkommen des Wulfenits in der Dirstentritter Lagerstätte ([36], S. 28): „In unmittelbarer Nähe der Erzblätter treten in Nestern, Linsen und Trümmern Schwarz-, Weiß- und Gelbbleierz auf.“ Es handelt sich bei ihnen „um Oxydationserze, welche durch Einwirkung von Tageswässern auf Sulfide entstanden sind“. Wulfenit ist hier als jüngste Bildung zu erkennen. Er tritt „da am häufigsten auf, wo die ganze erzführende Kalkmasse durch nachträgliche Gebirgsbewegungen in größerer Mächtigkeit in eine Reibungsbrekzie verwandelt wurde“, so daß die deszendenten Lösungen leichteren Zugang gehabt haben.

In der Arbeit von W. HAMMER findet sich eine kurze Beschreibung über das Auftreten des Wulfenits von Dirstentrift ([16], S. 272 u. 276).

Als Mineral der Oberflächenzone — ganz junge Bildungen kommen sogar auf dem Versatz des alten Mannes vor — ist der Wulfenit vorwiegend auf den oberen Anteilen der Lagerstätten anzutreffen; nach der Tiefe zu nimmt er in der Regel rasch ab. Bei einigen ausnahmsweise tiefer gelegenen Wulfenitvorkommen läßt sich feststellen, daß hier Oberflächengewässer auf Spalten in größere Teufen haben eindringen können. Die lokale Verteilung der Oxydationsmineralien auf tiefere Zonen der Lagerstätte von Mieß haben GRANIGG und KORITSCHONER bei der Besprechung von Teufenunterschieden auf die unregelmäßige Wasserführung des Erzkalkes als Folge der karsthydrographischen Verhältnisse gedeutet ([14], S. 191).

An Vanadinmineralien sind auf den alpinen Blei-Zinklagerstätten zuweilen Vanadinit und Descloizit [18, 19] beobachtet worden, meistens in feinen

Überkrustungen auf Kalk. HIMMELBAUER erwähnt, daß in Bleiberg auf der Grube Stephanie „sowohl 1906 als auch 1907 ein ziemlich reichliches Vanadinitvorkommen angefahren wurde“ ([18], S. 492). Doch ist der Wulfenit auf den alpinen Blei-Zinklagerstätten sehr viel häufiger vertreten als die genannten V-Mineralien. Die Hauptmenge des in Bleiberg und Mieß vorhandenen V ist vermutlich im Wulfenit enthalten, der nach dem spektrochemischen Analysenbefund bis 0,8% V aufweist (S. 698).

Das Element Arsen ist auf den alpinen Blei-Zinklagerstätten nicht in einem eigenen Mineral vertreten, sondern im Wulfenit (0,1—0,7%) und in manchen Zinkblenden, in der Schalenblende und im Markasit enthalten.

Cr konnte bisher nur in einem einzigen Wulfenit von Bleiberg mit 0,003% festgestellt werden. Die Analyse von Vanadinit zeigte 0,03% und die von Desclozit 0,1% Cr an.

IV. Spektrographische und chemisch-analytische Bestimmungen.

Bei den meisten der 57 untersuchten Mineral- und Gesteinsproben kam es auf Gehaltsbestimmungen von der Größenordnung 10^{-1} bis 10^{-3} Gew.-% an. Die Anwendung der spektrochemischen Methode nach MANNKOPFF (und PETERS) im Kohlelichtbogen [40, 45—48, 51], welche für die Mineral- und Gesteinsanalyse viele Vorteile bietet, konnte hier jedoch nicht in allen Fällen erfolgen, einmal deswegen nicht, weil infolge der Kriegsverhältnisse nur zeitweise Quarz-Spektrographen¹ zur Verfügung standen, zum anderen wegen der ungünstigen Nachweisbarkeitsgrenze für P, Zn und As im gewöhnlichen Kohlebogen. Einige Proben mußten daher chemisch-analytisch nach bekannten Verfahren [13, 35, 50] ausgeführt werden.

Die spektrographischen und chemisch-analytischen Untersuchungen hatten mehrere Teilaufgaben zu lösen. Zunächst war der Wulfenit auf „Spuren-elemente“ zu prüfen in der Erwartung, aus ihnen einige Hinweise auf seine Bildungsart und die Herkunft seines Stoffbestandes zu erhalten.

Tabelle 1. Analysen von Wulfenit (Nr. 1—6), Vanadinit (Nr. 7) und Desclozit (Nr. 8).

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
Mo	+	+	+	+	+	+	—	0,02
V	0,8	0,8	0,3	0,1	0,02	0,2	+	+
As	0,7	0,5	0,1	0,1	0,7	0,5	—	—
Ca	0,15	0,35	1,5	0,15	0,007	> 5	0,85	> 5
Mg	0,5	0,06	0,18	0,013	0,03	0,4	0,006	0,8
Fe	0,005	0,005	0,05	0,03	0,005	—	—	0,2
Ni	—	—	—	—	—	—	0,01	0,03
Mn	0,008	—	0,05	0,008	0,001	0,001	—	0,01
Cu	0,001	0,005	0,01	0,003	0,001	—	0,005	0,05
Cr	—	—	—	—	—	0,003	0,03	0,1
Al	0,045	0,045	0,15	0,05	0,0005	0,06	0,6	0,6
Si	0,05	0,1	1,5	0,4	0,15	0,05	0,03	> 5

Nr. 8 enthält Na mit mehr als 1% und K mit weniger als 0,1%.

¹ Den Optischen Werken C. A. Steinheil, München, bin ich für ihr freundliches Entgegenkommen, mir einen Quarz-Spektrographen für diese Untersuchungen zu überlassen, sehr zu Dank verpflichtet. Auch Herrn Kollegen Dr. W. ROLLWAGEN möchte ich für seine stets hilfsbereite Beratung bei einigen spektralanalytischen Aufgaben bestens danken, ebenso Herrn O. LEUCHS für zahlreiche spektrographische Kontrollanalysen.

Der spektrochemische Analysenbefund von 6 verschiedenen Wulfeniten ist in der Tabelle 1 zusammengestellt. Die Gehaltsbestimmungen (Gew.-%) erfolgten bei V, As und Ca unter Anwendung homologer Linien durch visuelles Vergleichen mit entsprechend zusammengesetzten *Testaufnahmen aus einer Mischung von MoO₃ und PbO als Grundsubstanz*. Die Gehalte der übrigen Elemente wurden unter Heranziehung von Testaufnahmen aus Eisenoxyd oder Quarz ermittelt. Aber wegen des Einflusses der Grundsubstanz auf die Intensität der Spektrallinien können sie nur als qualitative Annäherungswerte gelten.

Beschreibung der Analysenproben.

Nr. 1. *Wulfenit von Mieß*. Ein 0,4 cm großer, gelbbrauner Kristall von gedrungen pyramidalem Habitus, auf zum Teil derbem mittel- bis grobkörnigem Wulfenit aufgewachsen.

Nr. 2. *Wulfenit von Mieß*. Ein 1 cm breiter, dicktafelfiger, gelbbrauner Kristall aus einer mittel- bis grobkörnigen Kristallansammlung.

Nr. 3. *Wulfenit von Bleiberg*. Derb, feinkörnig, gelb. Handstück ist von derbem mittel- und grobkörnigem, milchig-weißem Kalkspat durchwachsen, stellenweise mit dichtem hellgrauem Kalkstein.

Nr. 4. *Wulfenit von Mieß*. Tafeliger rötlich gelber Kristall, 0,7 cm breit und 0,12 cm dick, auf hellgrauem Kalkstein.

Nr. 5. *Wulfenit von Bleiberg*. Handstück besteht aus hellrötlichgelben, dünnblättrigen Kristallen verschiedener Größe mit grauen Kalksteinbruchstücken. Diese werden von Wulfenit verkittet. Probe stammt von einem 0,6 cm breiten und 0,08 cm dünnen Kristall.

Nr. 6. *Wulfenit von Bleiberg*. Blaß gelbliche, sehr dünne, zellenartig angeordnete Kristallblätter auf einer Kalksteinkluftfläche.

Nr. 7. *Vanadinit von Bleiberg*. Kleine (1—2 mm) Einzelkristalle, prismatisch mit Pyramide, braun, auf einer Kluftfläche von grauem Kalkstein.

Nr. 8. *Descloizit von Eisenkappel*. Kleine (etwa 1 mm) pyramidale Kristalle, rotbraun auf einer Kluftfläche von grauem Kalkstein, stellenweise umgeben von einem rötlichen, lockeren, dichten Verwitterungsprodukt.

Abgesehen von der Probe Nr. 3 sind nur „lupenreine“ Kristalle ausgewählt worden. Ihre großen Gehaltsschwankungen deuten auf uneinheitliche Bildungsakte (schwankende Konzentrationsverhältnisse) hin, was mit dem überaus wechselvollen Auftreten dieses Minerals übereinstimmt (S. 696).

Wie aus der Tabelle 1 hervorgeht, weisen die alpinen Wulfenite neben Ca, Mg und anderen Elementen beachtliche Gehalte an V und As auf. Der Ca-Gehalt der Analyse Nr. 3 ist zum größeren Anteil auf Verunreinigung mit Kalkstein zurückzuführen, während der auffallend hohe Ca-Gehalt der Analyse Nr. 6 im Wulfenit enthalten sein muß, da die Probe äußerlich frei von Verunreinigungen gewesen ist.

Cr konnte bisher nur in einer Wulfenitanalyse (Nr. 6) spektrochemisch nachgewiesen werden.

I. und W. NODDACK ([44], S. 220) geben bei Bleiberger Wulfeniten V-Gehalte über 1 % und Gehalte von Cu mit 0,1 %, von As mit 0,3 %, von Sb mit 0,004 % und von Ge mit 0,005 % an.

Bestimmte Aussagen über die isomorphen Vertretungen im Wulfenit lassen sich erst nach eingehenden kristallchemischen Untersuchungen unter Berücksichtigung der Bindungsart [26, 60], der mikroskopischen Reinheit und synthetischer Versuche geben.

Zur Erklärung der Farbtönung des Wulfenits reichen die bisher ausgeführten Analysen nicht aus. Nur dies ist bestimmt: Cr ist hier offensichtlich nicht die

färbende Ursache. E. DITTLER, der sich eingehend mit der Ursache der gelben und orangeroten Färbung der Wulfenite befaßt hat (DOELTER IV, 2, S. 789 bis 791), bemerkt, daß die „Elemente Cr, V, vielleicht auch Cu die Eigenfarbe stark nach Rot verändern und den roten Farbenton verstärken. Aber die eigentlichen Urheber der Farbe sind sie nicht“, da auch „V- und Cr-freie Wulfenite von roter Farbe bekannt“ sind. Bei den bisher untersuchten alpinen Wulfeniten ist im allgemeinen die Farbe um so deutlicher nach Rot betont, je höher der V-Gehalt ist; doch bildet die Probe Nr. 6 mit 0,2% V und blaßgelblicher Farbe eine Ausnahme. Ob hier der auffallend hohe Ca-Gehalt die Farbwirkung des V aufhebt, müßte erst näher untersucht werden. Die Färbung des Wulfenits ist auch von KOCH ([34], S. 392/393) kurz behandelt worden.

Bei der Vanadinit-Analyse Nr. 7, von kleinen Kristallen ohne anhaftende Fremdstoffe ausgeführt, ist der Cr-Gehalt von 0,03% bemerkenswert. Bei der Descloizit-Analyse Nr. 8 beträgt der Cr-Gehalt etwa 0,1%. Die geringen Ni-Gehalte im Vanadinit 0,01% und im Descloizit 0,03% sind auffallend. Im letzteren Mineral konnten ferner geringe Alkaligehalte spektrochemisch ermittelt werden: Na > 1%, K < 0,1%.

Die zweite Teilaufgabe der chemischen Untersuchungen bestand darin, die sulfidischen Erze der Blei-Zinklagerstätten, also Bleiglanz, Zinkblende, Schalenblende, Markasit, Pyrit sowie den Wettersteinkalk als das Nebengestein dieser Lagerstätten daraufhin zu überprüfen, ob sie tatsächlich Mo-frei sind, wie im Schrifttum wiederholt angegeben ist ([41], S. 135 und DOELTERS Handbuch der Mineralchemie 4/2, S. 801). Außer auf Mo mußte hier auch auf V, As, Cu, Ni und Cr geachtet werden, um eine mögliche Herkunft für diese Elemente ausfindig zu machen.

Von 10 Bleiglanzproben wurden 3 chemisch-analytisch auf Mo untersucht, die übrigen Proben spektrographisch, wobei keines der eben angeführten Elemente nachgewiesen werden konnte.

Beschreibung der Bleiglanzproben.

Nr. 1. *Bleiglanz, Bleiberg.* Derb, mittel- bis grobkörnig aus einem 3 cm breiten Gang im grauen Kalkstein. Im Gang auch derber, milchig-weißer mittelkörniger Kalkspat.

Nr. 2. Wie Nr. 1. Probe aus einer anderen Stelle des Ganges.

Nr. 3. *Bleiglanz, Kreuth.* Derb, grobkörnig mit wenig derbem, feinkörnigem, zum Teil stengeligem Markasit, der als dünner Saum zwischen Bleiglanz und derbem, grobkörnigem, weißem Baryt auftritt.

Nr. 4. *Bleiglanz, Mieß.* Derb, mittelkörnig, tektonisch stark beansprucht.

Nr. 5. Wie Nr. 4, Probe von einer anderen Stelle des Handstückes entnommen.

Nr. 6. *Bleiglanz, Bleiberg.* Etwa 1 cm großer Kristall [111] auf und in derbem, grobkörnigem, milchigem Baryt. Matte Kristallflächen, angeätzt, unscharfe Kanten, eingedrückt, treppenartiger Aufbau aus Subindividuen.

Nr. 7. *Bleiglanz, Mieß.* Derb, grobkörnig, tektonisch beansprucht.

Nr. 8—10. Chemisch-analytische Bestimmungen auf Mo. Die Proben entstammen den Handstücken von Nr. 1, 3 und 4.

Die spektrographischen Aufnahmen von acht Zinkblende- und zwei Schalenblende-Proben ergaben weder Mo noch V, jedoch, von den beiden Schalenblenden abgesehen, geringe Cu-Gehalte (0,0005—0,004%). As-Gehalte (um 0,015%) lagen in den Schalenblenden vor. Mit Ausnahme der drei ersten Proben (Nr. 1 bis 3 der Mineralbeschreibung am Schluß dieses Absatzes), deren spektro-

graphische Aufnahmen kein As aufwiesen, zeigten die Zinkblende Proben As-Gehalte von 0,001—0,008 % an. Die drei ersten Zinkblende Proben nehmen auch hinsichtlich ihrer Gehalte an Fe, Mn, Cd und Pb eine Sonderstellung ein. Sie enthalten beträchtlich weniger Fe als die übrigen Zinkblende Proben (mit einer einzigen Ausnahme), dagegen beachtlich mehr Mn, deutlich mehr Cd und kein Pb. Diese auffallenden Gehaltsunterschiede dürften genetisch bedingt sein. Wie auf S. 696 erwähnt, liegt die Vermutung nahe, daß es sich bei den ersten drei Zinkblenden, die von einem lagerartigen Vorkommen aus Kreuth stammen, um primär syngenetische Bildungen handelt, während die anderen in diskordanten Spalten und Schläuchen auftretenden epigenetischen Zinkblenden und Schalenblenden durch Umlagerung der syngenetischen Zinkblende entstanden sind. Das As der epigenetischen ZnS-Bildungen ist sehr wahrscheinlich aus den hangenden Carditaschichten zugeführt worden, wo dieses Element angereichert vorkommt (S. 703). Die hier erwähnten Zinkblende-Analysen werden zusammen mit über 250 ZnS-Analysen in einer größeren Arbeit zur Geochemie der Zinkblende veröffentlicht.

Beschreibung der ZnS-Proben.

Nr. 1. *Zinkblende von Kreuth*. Derb, dicht bis feinkörnig, hell und schwach gelblich, im Kalkstein, Lagerförmiges Vorkommen.

Nr. 2. *Zinkblende von Kreuth*. Wie Probe Nr. 1, aber von einem anderen Handstück.

Nr. 3. *Zinkblende von Kreuth*. Ähnlich wie Probe Nr. 1, jedoch feinkörnig mit etwas dichtem bis feinkörnigem Bleiglanz und mehr Kalkstein durchsetzt. Handstück nicht so frisch wie bei Nr. 1, schwach angewittert.

Nr. 4. *Zinkblende von Bleiberg*. Derb, feinkörnig, gelbbraun neben derbem, grobkörnigem, milchig weißem Kalkspat. Im Handstück auch Schalenblende und derber, grobkörniger, milchig-weißer Baryt.

Nr. 5. *Zinkblende von Bleiberg*. Probe wie vorher, von einer anderen Stelle des Handstückes entnommen.

Nr. 6. *Zinkblende von Kreuth*. Derb, fein- bis mittelkörnig, gelbbraun, ringelerzartig um Bleiglanz. Das Handstück besteht vorwiegend aus derbem, mittel- bis grobkörnigem Bleiglanz und derbem, milchig-weißem, mittel- und grobkörnigem Kalkspat, der das Handstück in Adern durchsetzt. Analysenprobe wurde den ZnS-Anteilen zwischen PbS und CaCO₃ entnommen.

Nr. 7. *Zinkblende von Kreuth*. Wie Nr. 6 von einer anderen Stelle des Handstückes.

Nr. 8. *Zinkblende von Bleiberg*. Derb, mittelkörnig, hell bräunlichgrau neben derbem, grobkörnigem Bleiglanz und derbem, grobkörnigem, milchig-weißem Baryt.

Nr. 9. *Schalenblende von Kreuth*. Derb, dicht, bräunlichgrau, neben derbem, grobkörnigem Kalkspat und etwas derbem, mittelkörnigem Bleiglanz.

Nr. 10. *Schalenblende von Kreuth*. Probe ähnlich der Nr. 9, außerdem im Handstück derber, grobkörniger Baryt.

In den beiden spektrographisch untersuchten Markasiten und ebenso in den beiden Pyritproben — die Beschreibung der Proben befindet sich am Schluß dieses Absatzes — konnte kein Mo und V, auch kein Ni festgestellt werden. Die Pyrite erwiesen sich als As-frei, wogegen in den beiden Markasiten As-Gehalte (um 0,02 %) und Ti-Gehalte von etwa 0,008 % nachgewiesen wurden. As und Ti dürften aus der hangenden Carditaschicht stammen, wo sie angereichert vorhanden sind (S. 703). Wahrscheinlich sind sowohl der Markasit als auch der Pyrit innerhalb der alpinen Pb-Zn-Lagerstätten durch Umlagerung des im Hangenden reichlich vorkommenden Schwefelkieses hervorgegangen.

Die beiden untersuchten Pyrite machten nach Art ihres Auftretens, ihrer Ausbildung und ihres fehlenden Ni-Gehaltes ([17], S. 181) durchaus den Eindruck von jüngsten Bildungen, noch nach der Barytausscheidung entstanden.

Beschreibung der FeS₂-Proben.

Nr. 1. *Markasit von Kreuth.* Derb, feinkörnig, zum Teil stengelig als 0,3 cm dünne Schicht zwischen derbem, grobkörnigem Bleiglanz und derber, grobkörniger, milchig-weißer Kalkspatader.

Nr. 2. *Markasit von Kreuth.* Derb, feinstengelig, zwischen derbem, grobkörnigem, milchig-weißem Kalkspat und derbem, mittelkörnigem Bleiglanz. Im Handstück auch derber grobkörniger Baryt, milchig-weiß.

Nr. 3. *Pyrit von Bleiberg.* Kleine krustenartige Ansammlungen von Pyritkristallen, etwa 0,1 cm {100}, stellenweise mit eingedrückten Flächen und unscharfen Kanten, manchmal treppenartig aufgebaut; mit grobkörnigem Bleiglanz und Baryt.

Nr. 4. *Pyrit von Bleiberg.* Probe ähnlich wie Nr. 3.

Von 6 spektrographischen Analysen des kalkigen Nebengesteines der Erzlagerstätten zeigten 2 Analysen geringe Mo-Gehalte, und zwar 0,08% und 0,05%, aber kein V. Doch liegt bei ihnen vermutlich kein primärer Mo-Gehalt vor. Im Dünnschliff ließ sich etwas Wulfenit in feinen Schnüren feststellen, so daß eine spätere Einwanderung des Wulfenits anzunehmen ist. Die spektrographischen Aufnahmen dieser beiden Proben zeigten etwas höhere Pb-Gehalte an als die übrigen vier Erzkalkproben, bei denen Pb entweder fehlte oder nur in sehr geringen Mengen um 0,005% vertreten war.

Vier frische, helle Erzkalkproben ohne Sprünge und ohne feine Mineraläderchen erwiesen sich spektrochemisch frei von Mo, V, As, Cr, Cu und Ni, so daß das Nebengestein nicht als primärer Träger dieser Elemente anzusehen ist, wenn auch zwei graue Kalksteinproben Mo-Gehalte von je 0,001% anzeigen. Doch enthielten diese tektonisch beanspruchten Kalksteinproben feine Risse und Sprünge, so daß, wie erwähnt, der Gedanke an eine nachträgliche Infiltrierung von Mo-Verbindungen naheliegt.

Von den schwarzen Kalklagen des Wettersteinkalkes von Bleiberg ([21], S. 255) konnten infolge der Zeitverhältnisse keine Proben mehr beschafft werden. Eine Untersuchung dieser Gesteine soll später, bei gegebener Reisemöglichkeit, in Verbindung mit einer regionalen Untersuchung des Wettersteinkalkes nachgeholt werden, wobei besonders auch auf Pb- und Zn-Gehalte geachtet werden soll.

Nachdem weder in den sulfidischen Mineralien der Blei-Zinklagerstätten noch im Nebengestein primäre Mo- und V-Gehalte mit Sicherheit ermittelt

Tabelle 2. *Schwefelkiesanalysen aus der Oolithbank von Bleiberg und Mieß.*

	1	2	3	4	5	6	7
Mo	—	0,001	0,001	0,001	—	—	—
V.	0,001	0,002	0,003	0,004	0,002	0,0015	—
As	0,001	0,005	0,002	0,001	0,005	0,001	—
Mn	0,09	0,015	0,05	0,02	0,25	0,01	0,002
Co	0,001	0,002	0,003	0,0035	0,003	0,025	—
Ni	0,01	0,015	0,02	0,025	0,01	0,02	0,001
Cu	0,01	0,01	0,02	0,01	0,03	0,03	0,008
Pb	0,1	0,05	0,07	0,03	0,02	0,1	—
Ti	0,03	0,03	0,04	0,01	0,03	0,02	0,001

werden konnten, wurden die über dem erzführenden Kalk liegenden Carditaschichten und der Hauptdolomit spektrochemisch untersucht. Von den Schwefelkieseinlagerungen der Oolithbank, die das Liegende der Carditaschicht und somit das normale Hangende des Erzkalkes bildet, wurden 7 spektrochemische Bestimmungen ausgeführt, die in der Tabelle 2 zusammengestellt sind.

Beschreibung der Schwefelkiesproben.

- Nr. 1 und 2. *Schwefelkies von Bleiberg.* Derb, dicht.
- Nr. 3 und 4. *Schwefelkies von Mieß.* Derb, dicht bis feinkörnig.
- Nr. 5. *Schwefelkies von Bleiberg.* Derb, feinkörnig.
- Nr. 6. *Schwefelkies von Mieß.* Derb, fein- bis mittelkörnig.
- Nr. 7. *Schwefelkies von Mieß.* Einzelne 0,3 cm große Würfel. Neubildungen.

Wegen ihrer Bedeutung als geochemische Leitelemente für die Pyritentstehung sind auch Co und Ni mitbestimmt worden. Sie weisen auf die sedimentäre Bildung der Schwefelkiese (Nr. 1—5) aus Sulfidgelen hin ([17], S. 175ff.). Die bituminöse schwefelkiesführende Oolithbank der Carditaschichten stellt also eine Art von mergeligem „Alaunschieferhorizont“ dar, der aus einem ehemaligen Faulschlammgestein hervorgegangen ist. Somit hat man von vornherein mit nennenswerten Gehalten an Mo, V, Ni, Cr, Ti und anderen Elementen zu rechnen. Der im Vergleich zu den übrigen Analysen viel geringere Ni-Gehalt des Schwefelkieses Nr. 7 röhrt davon her, daß dieser Pyrit eine durch Umlagerung der primären Pyrite entstandene Neubildung ist ([17], S. 181). Die höheren Co-Gehalte der Analyse Nr. 6 deuten auf eine stärkere kinetische Beanspruchung hin ([17], S. 179f.).

Wie aus der Analysentabelle 2 hervorgeht, enthalten die syngenetischen Schwefelkiese der Oolithbank, einschließlich ihrer mechanischen Beimengungen, stets geringe Gehalte an V, As, Cu und Ni und stellenweise auch geringe Mo-Gehalte. Doch liegt hier keine Anreicherung von Mo und V vor, da die Mo- und V-Gehalte noch unterhalb ihrer Häufigkeit in der äußeren Silikatkruste der Lithosphäre ([1], S. 1267) mit 0,0015% für Mo und 0,015% für V liegen. Doch As, mit der Häufigkeit 0,0005% ([1], S. 1267), ist in den Schwefelkiesen angereichert.

Entschieden größere Gehalte an Mo und V kommen dagegen im Nebengestein der Schwefelkieseinlagerungen, in der bituminösen Oolithbank der Carditaschichten vor. Von dieser Bank wurden 8 Proben spektrochemisch untersucht, wobei unterschiedliche Mo-Gehalte (0,001—0,03%) ermittelt werden konnten. Sie stimmen teilweise mit denen überein, die R. HUNDT und W. KREBS [22] von thüringischen Alaunschiefern mitgeteilt haben (0,0396—0,008% Mo). Die V-Gehalte der Oolithbank sind nicht so großen Schwankungen unterworfen; sie liegen zwischen 0,015 und 0,05%. In der Tabelle 3 sind die Mittelwerte

Tabelle 3.

Nr. 1. Mittel von 8 spektrographischen Analysen der bituminösen Oolithbank von Bleiberg und Mieß.

Nr. 2. Bituminöse Schieferlage aus den Raibler Schichten von Dirstentrift.

	Mo	V	As	Cu	Pb	Mn	Co	Ni	Cr	Ti	Sn
Nr. 1 . .	0,02	0,035	0,015	0,008	0,2	0,25	0,002	0,01	0,008	0,75	0,001
Nr. 2 . .	0,008	0,01	0,005	0,01	0,8	0,05	0,004	0,01	0,002	0,8	0,001

der 8 Proben angegeben. Bemerkenswert sind die Gehalte an Cr, Ti und Pb. Ba wurde in sehr geringen Mengen (um 0,003 %), Sr dagegen etwas mehr nachgewiesen.

Der bisher vorliegende Analysenbefund deutet darauf hin, daß die Oolithbank der Carditaschichten als die Quelle oder wenigstens als eine der Quellen für die im Wulfenit, Vanadinit und Descloizit enthaltenen Elemente Mo, V, As, Cr und Cu in Frage kommen kann.

Außer der Oolithbank der Carditaschichten wurden auch die dunkleren Partien des Hauptdolomits spektrographisch auf Mo und V untersucht, da auch bei diesen bitumenhaltigen Schichten von vornherein das Vorhandensein dieser beiden Elemente anzunehmen war. Infolge der Verhältnisse des Krieges und der Nachkriegszeit war es Verfasser nicht möglich, das geplante chemische Profil durch den Hauptdolomit von Bleiberg zu legen. Es konnten bisher nur 3 Proben von verschiedenen dunkler gefärbten Schichten des Hauptdolomits spektrographiert werden, von denen die bitumenärmste kein Mo und nur 0,001 % V anzeigte. Die beiden anderen enthielten 0,002 und 0,003 % Mo sowie 0,004 und 0,01 % V. Verfasser hat bislang in Bleiberg-Kreuth noch keine solch bitumenreiche Schicht des Hauptdolomits gefunden, die dem Seefelder Ölschiefer entspräche. Zum Vergleich wurde eine derartige Schieferprobe von Seefeld/Tirol spektrographiert, worin etwa 0,05 % Mo und etwa 0,1 % V festgestellt werden konnten. Die bitumenreichen Schichten des Hauptdolomits sind also auch Mo- und V-haltig und können somit ebenfalls als eine der Mo- und V-Quellen für die alpinen Blei-Zinklagerstätten in Betracht gezogen werden.

V. Erzmikroskopische Untersuchungen.

Die sulfidischen Erze der alpinen Blei-Zinklagerstätten von Bleiberg und Miß, also Bleiglanz, Zinkblende, Schalenblende, Markasit und Pyrit, wurden erzmikroskopisch eingehend auf Molybdänglanz untersucht. Doch selbst bei stärksten Vergrößerungen war dieses Mineral nicht festzustellen.

In den Schwefelkiesbildungen aus der Oolithbank der Carditaschichten (S. 695) konnte ebenfalls kein Molybdänglanz beobachtet werden, obwohl in ihnen spektrochemisch Mo-Gehalte um 0,001 % ermittelt wurden (S. 702). MoS_2 ist in diesen Pyriten also entweder submikroskopisch verteilt oder im Pyritgitter isomorph eingebaut, was bei den verhältnismäßig geringen Mo-Gehalten nicht ganz auszuschließen ist. Doch ist auch die dritte Möglichkeit zu beachten, daß das Mo nicht an den Pyrit gebunden ist, sondern in den Bestandteilen des Nebengesteines verteilt ist, die mit dem Schwefelkies innig verwachsen sind. Wahrscheinlich trifft dies auch für die nachgewiesenen V-Gehalte zu, zumal die V-Gehalte der Pyritproben nach dem Ausschlümmen der leichteren Bestandteile geringer werden.

In dem Nebengestein der Schwefelkiesbildungen, der bituminösen Oolithbank, ließ sich erzmikroskopisch kein Molybdänglanz feststellen, auch nicht in der „glaskopfartig struierten“ Form, wie sie P. RAMDOHR im Mansfelder Rücken beachtet hat (SCHNEIDERHÖHN-RAMDOHR, Lehrbuch der Erzmikroskopie, II. Bd., S. 95). In welchen Verbindungen das hier bis 0,03 % spektrochemisch nachgewiesene Mo und das bis 0,05 % nachgewiesene V vorliegen, konnte noch nicht geklärt werden.

Wie schon erwähnt (S. 695), lassen sich bei den Pyriten der Oolithbank zwei Generationen unterscheiden. Die ältere Generation ist in Bleiberg die häufigere. Die Einzelkörner sind meist unregelmäßig geformt und weisen häufig eine sehr starke Kataklase auf, wobei auch Verdrängungerscheinungen durch Karbonate zu beobachten sind. Andere Pyritkörner lassen eine teilweise erfolgte Ausbildung von Würfelformen erkennen.

Die jüngeren Pyrite, die besonders häufig in Mieß vorkommen, treten in kleinen, seltener bis zu mehreren Millimeter großen Würfeln auf. Manchmal ist das Nebengestein von ihnen wie durchstäubt. Sie treten aber auch vereinzelt auf, besonders die größeren, oder sie sind zu kleinen Gruppen vereinigt. Wie es fast allgemein bei neugebildeten Pyriten der Fall ist ([17], S. 181), sind sie chemisch (S. 703) reiner als die älteren Pyrite, aus denen sie durch Umlagerung hervorgegangen sind.

Die oft schon makroskopisch auffallende Gelstruktur, die nur bei den *älteren* Schwefelkiesbildungen vorliegt, läßt sich im Erzmikroskop deutlich beobachten. Die reliktische Gelstruktur kommt dadurch zustande, daß die kleinen unregelmäßig geformten Pyritkörner schalenförmig oder nierenartig unter sich und mit Anteilen des Nebengesteines, womit sie oft innig durchwachsen sind, angeordnet sind. Diese *älteren* Pyrite sind aus syngenetischen Eisendisulfidgelen entstanden. Auch ihr Co-Ni-Verhältnis weist auf sedimentäre Bildung (S. 703) hin.

Zusammen mit diesen Pyritansammlungen treten selten einzelne Markasitkörner mit leistenförmiger Ausbildung auf. Nur in einem einzigen von 15 untersuchten Anschliffen dieser älteren Pyritbildungen konnte feinkörniger Markasit als Haupterz festgestellt werden.

Der mikroskopische Untersuchungsbefund an den primären und an den umgelagerten Erzen und Mineralien der alpinen Blei-Zinklagerstätten wird in einer späteren Arbeit über die Entstehung der Lagerstätten von Bleiberg und Kreuth mitgeteilt. Für das Thema der vorliegenden Arbeit sind diese Untersuchungen ohne Bedeutung.

VI. Zur Herkunft des Mo, V, As, Cr, Cu und Ni.

Die Folgerung aus den spektrochemischen Untersuchungen dieser Arbeit, wonach das im Wulfenit vorkommende Mo zusammen mit V, As, Cr und Cu sehr wahrscheinlich aus den Hangendschichten der alpinen Blei-Zinklagerstätten stammt, bedarf noch einer eingehenden kritischen Behandlung auf der Grundlage der mineralogenetischen Verhältnisse dieser Lagerstätten. Denn der chemische Nachweis, daß der Stoffbestand eines Minerals im Neben- oder Hangendgestein angereichert auftritt, ist noch kein Beweis für die lateralsekretionäre Bildungsweise.

Für die Erklärung der Mo-Herkunft im Wulfenit der alpinen Blei-Zinklagerstätten sind die folgenden 4 Möglichkeiten zu überprüfen, die sinngemäß auch für die übrigen soeben angeführten Elemente gelten.

1. Mo ist im letzten Nachhall der Mineralisierung, und zwar noch während der Oxydation des Bleiglanzes zu Weißbleierz, also noch während der eisernen Hutbildung, in Form von Molybdationen *hydrothermal* zugeführt worden.

2. Mo ist in den sulfidischen Erzen der Lagerstätten primär enthalten gewesen.

3. Mo entstammt dem Nebengestein, dem Erzkalk.

4. Mo ist aus höher gelegenen Schichten in Form von Molybdationen durch deszendente Lösungen nachträglich in die eigentlichen Blei-Zinklagerstätten gebracht worden.

Von diesen 4 Möglichkeiten scheidet die erste, welche von A. HIMMELBAUER, B. GRANIGG, E. DITTLER u. a. vertreten worden ist (S. 690f.), von vornherein aus, da sie allzu unwahrscheinlich und durch keinen Befund zu belegen ist. Auch H. HOLLER lehnt diese Erklärung für die Herkunft des Mo ab ([20], S. 76). Wäre man doch sonst zu der merkwürdigen Annahme gezwungen, daß hydrothermale alkalische Lösungen mit Molybdationen noch während der eisernen Hutbildung in die Blei-Zinklagerstätten eingedrungen sind.

Eine weitere Schwierigkeit: Nimmt man für den Wulfenit, Vanadinit und Descloizit eine hydrothermale Bildungsweise an, so wird man diese auch für die Blei-Zinkerze voraussetzen müssen. Die magmatische Restlösung wäre aber zur Zeit der Blei-Zinkerzausscheidung betont sulfidischer Natur bei niedrigen Redoxpotentialen gewesen. Die molybdänsauren und besonders die vanadinsauren Verbindungen weisen aber auf ausgesprochen hohe Oxydationspotentiale während ihrer Bildungszeit hin. Derartig große Unterschiede in den Redoxpotentialen lassen sich nur durch *völlig voneinander getrennte Bildungsakte* erklären. Wären also das Mo und das V mitsamt den Blei-Zinksulfiden aus einem und derselben magmatischen Restlösung zugeführt worden, so hätte das auch für Mo und V nur in sulfidischer Bindung erfolgen können. Andernfalls müßte man eine zusätzliche Magmenquelle annehmen, da ein Hiatus in der Stoffzufuhr aus einer gemeinsamen juvenilen Restlösung den Übergang von niedrigen Redoxpotentialen zu ausgesprochen hohen nicht recht zu erklären vermag. Diese Hinweise auf die Redoxpotentiale deuten also auf eine schärfere *genetische* Trennung zwischen den Blei-Zinksulfiden und den Mo-V-Mineralien hin, wie sie etwa durch die *obere* Grenze des Grundwasserspiegels gegeben ist.

Die zweite zu Beginn dieses Abschnittes angeführte Möglichkeit zur Erklärung der Mo-Herkunft ist zwar naheliegend, steht jedoch im Widerspruch zu dem chemischen Analysenbefund. Wie schon von anderer Seite [41] belegt, und durch neue Untersuchungen (S. 700) bestätigt, ist in den sulfidischen Erzen der Lagerstätten weder Mo noch V nachzuweisen.

Abgesehen vom chemischen Befund kommt die Zinkblende auch aus *paragenetischen* Gründen nicht als primärer Mo-Träger in Frage, weil dann gerade dort der Wulfenit häufiger auftreten müßte, wo außer Bleiglanz viel Zinkerz vorgelegen hat, bzw. in den etwas tiefer gelegenen, nicht oxydierten Anteilen noch vorhanden ist, was aber nicht der Fall ist, so vor allem nicht in der an Wulfenit reichsten Lagerstätte von Mieß.

Auf der Grundlage eingehender geologischer Beobachtungen über die tektonischen Verhältnisse und über die primären Teufenunterschiede in Kreuth und Bleiberg hat H. HOLLER, wohl der beste geologische Kenner dieser beiden Lagerstätten, versucht, die Herkunft des Mo zu erklären. Er ist dabei zu der Ansicht gelangt, daß Mo in der allerletzten Phase der hydrothermalen

Erzbildung zugeführt sei. Und da nach seiner Vorstellung die Erzlösungen in Bleiberg von Westen nach Osten schräg aufwärts eingedrungen seien, so müßte Mo in den östlichen Anteilen der Lagerstätte, also in den östlichen höher gelegenen Revieren der Bleiberger Lagerstätte, ausgeschieden sein, und zwar primär in feinster Verteilung bzw. Beimengung in PbS, ZnS oder FeS₂ ([20], S. 76). Weil aber diese primären Mo-Träger in den höheren Anteilen der Lagerstätte schon der Verwitterung anheimgefallen sind, so ließe sich nach H. HOLLER ein chemischer Nachweis kaum noch erbringen. Wenn auch manche geologische Beobachtungen in Bleiberg und Kreuth für diese Ansicht sprechen können, so ist sie doch nicht aufrechztuerhalten, da sie durch die Untersuchungen an den anderen Mo-Lagerstätten der Alpen nicht zu stützen ist.

Außerdem wäre es schwer zu begründen, weshalb Mo in sulfidischer Bindung nur in der letzten, offenbar am niedrigsten temperierten Phase zur Ausscheidung gelangte, ganz ungeachtet davon, daß der Wulfenit an manchen Fundstellen lokal stark angereichert ist, so daß Mo durchaus nicht mit sehr geringen Gehalten im Bleiglanz vorhanden gewesen sein konnte, wenigstens nicht dort, wo der Wulfenit häufiger vorkommt. Und schließlich wäre ja auch für die anderen im Wulfenit enthaltenen Elemente V, As, Cu und Cr eine allerletzte hydrothermale Zufuhr anzunehmen. Die Ansicht H. HOLLERS stößt somit auf beträchtliche Schwierigkeiten und ist ohne eingehende Belege nicht beizubehalten.

Nach dem chemischen Analysenbefund kann auch der benachbarte Erzkalk nicht als Mo- und V-Quelle gedeutet werden, wie das von G. BISCHOF für Mo versucht worden ist ([4], S. 1980). Reine Kalke, wie es der eigentliche Erzkalk der Hauptmasse nach im Grunde ist, führen keine beträchtlichen Mo- und V-Mengen. Vielmehr ist bekannt, daß deren Gehalte an V unter der allgemeinen Häufigkeit dieses Elementes liegen ([39] und [29], S. 280). Dagegen ist es nicht unwahrscheinlich, daß die dunklen Lagen des Wettersteinkalkes, die „schwarzen Kalktonbreccien“ ([21], S. 255) primär etwas Mo, V und As führen. Untersuchungsproben von diesen Kalken konnten infolge der ungünstigen Zeitverhältnisse nicht mehr beschafft werden.

Nachdem die 3 ersten von den 4 zu Anfang dieses Abschnittes angeführten Möglichkeiten, für die Erklärung der Mo-Herkunft ausscheiden, so bleibt nur noch die letzte übrig, wonach also der primäre Mo-Träger in höher gelegenen Schichten der Erzlagerstätten zu suchen ist. Ihre stärkste Stütze findet diese Ansicht im chemischen Untersuchungsbefund, wonach Mo in der bituminösen, schwefelkiesführenden Oolithbank der Carditaschichten bis zu 0,03% nachgewiesen worden ist. Für die Herkunft des Mo aus dieser das normale Hangende des erzführenden Wettersteinkalkes bildenden Schicht spricht ferner die Tatsache, daß auch noch andere im Wulfenit vorkommende Elemente wie V, As, Cr und Cu hier ebenfalls mit beachtlichen Gehalten vorkommen. Und da ferner Ni, das in den beiden dem Wulfenit genetisch gleichgestellten Mineralien Vanadinit und Descloizit neben anderen Elementen enthalten ist, ebenfalls in dieser Oolithbank angereichert auftritt, so dürften damit genügend Unterlagen erbracht worden sein, um die Herkunft dieser teils im Wulfenit, teils im Vanadinit und Descloizit vorhandenen Elemente aus den Hangendschichten anzunehmen, zumal kein Zweifel besteht, daß deszendente Verwitterungslösungen in die Blei-Zinklagerstätten eingedrungen sind.

Von As und auch von Cu könnte man wegen ihres Vorkommens in manchen Zinkblenden, der Schalenblende und dem Markasit annehmen, daß in diesen Mineralien die eigentliche Quelle für die As- und Cu-Gehalte des Wulfenits liegt. Dagegen sprechen aber — wie oben in entsprechender Weise für Mo ausgeführt — die paragenetischen Verhältnisse, da diese Erze zu untergeordnet auftreten, wenigstens in Bleiberg und Mieß, um von ihnen das As abzuleiten. Es ist sogar wahrscheinlicher, daß das As der in Schläuchen, Röhren und Gängen auftretenden epigenetischen Zinkblende, Schalenblende und des Markasits ebenfalls aus dem Hangenden stammt (S. 701), um so mehr als die schichtig auftretende Zinkblende fast As-frei ist.

Durch die spektrochemischen Bestimmungen sind in den hangenden Oolithschichten außer Mo, V, As, Cr, Cu und Ni merkliche, stark schwankende, Pb Gehalte (bis zu etwa 1%) festgestellt worden. Es wäre deshalb durchaus möglich, daß ein Teil des Wulfenits — es dürfte aber nur ein geringer Anteil sein — seinen Bleigehalt aus den Hangendschichten bezogen hat. Dieser Umstand könnte das gelegentliche, von den eigentlichen Bleiglanzlagerstätten entfernt liegende Auftreten des Wulfenits erklären. Für diesen Wulfenit könnte es aber noch eine andere Erklärung geben. Wie erwähnt (S. 696), treten bei manchen alpinen Blei-Zinklagerstätten in den oberen Partien des Wettersteinkalkes schichtig eingelagerte Erze von Bleiglanz und Zinkblende auf, die primär wahrscheinlich syngenetische Bildungen darstellen. Sie kommen in mehr oder minder starken Anreicherungen besonders in dem oberen Wettersteinkalk vor und liegen zuweilen weit entfernt von den epigenetischen, in Röhren, Schläuchen oder Spalten auftretenden Erzkörpern. Es könnte also durchaus möglich sein, daß aus diesen schichtigen Erzen das Blei für die Bildung jener Wulfenite herführt, die von den diskordanten Blei-Zinkerzkörpern entfernt und vermutlich unabhängig von ihnen auftreten.

Besonders aufschlußreich für die geochemischen Verhältnisse der Blei-Zinklagerstätten, einschließlich ihrer sekundär gebildeten Mineralien, ist die Frage nach der Herkunft des Ni, das im Vanadinit mit etwa 0,01% und im Descloizit mit etwa 0,03% nachgewiesen worden ist (S. 698). Wären die Blei-Zinklagerstätten mit diesen beiden Mineralien tatsächlich hydrothermal entstanden, dann wäre es bei der chalkophilen Natur des Ni nicht einzusehen, warum die sulfidischen Mineralien dieser Lagerstätten, vor allem der Pyrit, praktisch Ni-frei sind. Da aber Ni in beachtlichen Mengen im Hangenden der Lagerstätte nachgewiesen werden konnte (bis zu 0,025%), so ist gerade aus der Gegenwart des Ni im Vanadinit und Descloizit auf die deszendente Zufuhr des Stoffbestandes dieser beiden Mineralien zu schließen.

Somit weisen in Übereinstimmung mit den chemischen Untersuchungen auch die allgemein minerogenetischen Verhältnisse darauf hin, daß das im Wulfenit der alpinen Blei-Zinklagerstätten gebundene Mo nicht hydrothermal zugeführt worden ist. Vielmehr ist das Mo in Form von Molybdationen durch deszendente Verwitterungslösungen aus den Hangendschichten in die oberen Teile (*Oxidationszone*) der Blei-Zinklagerstätten gebracht worden. Ebenso entstammen die anderen teils im Wulfenit, teils im Vanadinit und Descloizit vorhandenen Elemente V, As, Cr, Cu und Ni den höher gelegenen Schichten der Blei-Zinklagerstätten.

Bei den alpinen Blei-Zinklagerstätten liegen die geochemischen Verhältnisse bezüglich der Mo- und V-Herkunft anders als in amerikanischen Lagerstätten, wo nach W. H. NEWHOUSE [42] das in der Oxydationszone vorhandene Mo mitsamt dem V, Cr und W aus den primären Sulfiden herstammen soll. In gleicher Weise wird von E. JANISHEVSKY [27] angenommen, daß das Mo im Wulfenit der Bleiglanzlagerstätten von Suleiman-Sai in Kasakstan wahrscheinlich primär hydrothermal zugeführt worden sei. Dagegen leitet er das Vanadium der dort häufigen V-Mineralien aus deszendenten Lösungen ab.

In einer anderen Arbeit [28] behandelt E. JANISHEVSKY die Frage der Mo- und V-Herkunft in der Oxydationszone von Erzlagerstätten unter Bezugnahme auf seine Untersuchungen an der Lagerstätte von Ksyl-Espe in Kasakstan, einem Quarzgang mit Bleiglanz als Hauptterz. Für das V nimmt er deszendenten Herkunft an. Doch soll das Mo des vorwiegend in den oberen Anteilen der Lagerstätte auftretenden Wulfenits, dessen Entstehung er in Verbindung mit deszendenten Gewässern bringt, vermutlich aus dem hydrothermal gebildeten Kupferkies herrühren. Von den hydrothermalen Primärerzen dieser Lagerstätte weist nach ihm nur der Kupferkies Mo-Gehalte (0,007—0,09 %) auf. Verfasser möchte dazu einwendend bemerken, daß der hier nur untergeordnet auftretende Kupferkies kaum als einzige Quelle für den stellenweise reichlich auftretenden Wulfenit angesehen werden kann.

VII. Die Bildungsweise des Wulfenits und die Vorgänge der Mo-Anreicherung.

Der Wulfenit ist auf den alpinen Blei-Zinklagerstätten des Wettersteinkalkes zweifellos ein Bildungsprodukt der Oxydationszone. Jedoch sind seine beiden Hauptbestandteile, das Blei und die Molybdänsäure, verschiedenen Ursprungs. Während das Pb überwiegend aus den älteren, angeblich hydrothermalen Blei-Zinklagerstätten stammt, sind, wie erwähnt, das Mo und mit ihm die untergeordnet im Wulfenit enthaltenen Elemente V, As, Cu und das vereinzelt nachgewiesene Cr durch deszendenten Verwitterungslösungen aus den hangenden Schichten zugeführt worden, und zwar nach der Bildung der Blei-Zinklagerstätten. Die bei der Verwitterung der hangenden Schichten entstandenen Molybdat-, Vanadat- und Arsenationen sind mit den vadosen Gewässern zu den eigentlichen Blei-Zinklagerstätten gelangt, wo sie sich mit den im „eisernen Hut“ gebildeten Pb-Ionen zu Wulfenit verbunden haben. Ganz entsprechend sind auch *Vanadinit* und bei Gegenwart von Zinkionen *Descloizit* entstanden.

Es mag zunächst bedenklich erscheinen, die lokal manchmal beträchtlichen Mo-Mengen einiger Wulfenitfundstellen von Miß und Bleiberg aus der hangenden bituminösen Oolithbank mit ihren geringen Mo-Gehalten (bis zu 0,03 %) herzuleiten. Zunächst ist zu berücksichtigen, daß diese Mo-führende Schicht im Hangenden des Erzkalkes sich horizontbeständig über weite Gebiete erstreckt, so daß also oberhalb der Erzlagerstätten größere Mengen von Mo, wenn auch in geringer Konzentration, vorhanden gewesen sind. Durch lagerstättensbildende Vorgänge ist das primär nur zu geringen Gehaltsprozenten regional im Hangenden weit verbreitete Mo auf die *lokal beschränkten* Zonen des „eisernen Hutes“ der Blei-Zinklagerstätten gebracht und dort im Wulfenit festgelegt worden, wodurch dieses Metall lokal eine ganz erhebliche Konzentrierung erfahren hat. Es handelt sich also hier nicht um eine bloße Verlagerung eines bestimmten

Stoffbestandes auf tiefer gelegene Zonen, sondern um eine erhebliche örtliche Anreicherung eines ehemals regional mit geringen Gehalten vorkommenden Elementes.

Für die starke Mo-Anreicherung sind zwei völlig verschiedenartige Umstände als maßgebend hervorzuheben, zunächst einmal die besonderen *tektonischen Verhältnisse* im Gebiet der Blei-Zinklagerstätten, zum anderen bestimmte *chemische Vorgänge*, welche durch eine Reihe aufeinanderfolgender Teilreaktionen die örtliche Fixierung des Mo in Form des Wulfenits bewirkt haben.

Die tektonischen Vorgänge haben die Vorbedingung dafür geschaffen, daß die molybdänsäurehaltigen Verwitterungslösungen sich nicht in den Untergrund regional und somit ohne nennenswerte Anreicherung verteilt, sondern daß sie vor allem zu den älteren Bleierzvorkommen geleitet worden sind. Denn, wie P. KRUSCH erwähnt ([36], S. 31), sind die tektonischen Spalten, auf denen die deszendenten Verwitterungslösungen besonders reichlich in den liegenden Wettersteinkalk eindrangen, mit den älteren Blei-Zinklagerstätten verknüpft.

Ein weiterer tektonischer Umstand für die verstärkte Mo-Zufuhr zu den älteren Blei-Zinklagerstätten ist darin zu suchen, daß die Carditaschichten mehr oder minder stark einfallen, so daß die Verwitterungslösungen nicht nur aus den unmittelbar über dem Erzvorkommen liegenden Anteilen, sondern auch aus den topographisch höher gelegenen Anteilen dieser Schichten zu den älteren Bleierzvorkommen gelangen konnten. Für jede tektonische Spalte, „Erzblatt“, stand somit ein größeres Einzugsgebiet an Mo-haltigen Verwitterungslösungen zur Verfügung. Die wasserstauende unterste Schicht der Carditabank wird die Zufuhr der Verwitterungslösungen auf den „Erzblättern“ noch verstärkt haben.

Die *chemischen* Vorgänge der Mo-Anreicherung sind verhältnismäßig einfach. Innerhalb der Oxydationszone der Blei-Zinklagerstätten haben sich durch die Einwirkung der Kohlensäure der Tagesgewässer aus dem Bleiglanz der Cerussit bzw. Pb-Ionen gebildet, welche sich mit den Molybdationen der deszendenten Lösungen zu Wulfenit umsetzen konnten. Somit wurde das im Hangenden der Pb-Zn-Lagerstätten primär vorhandene Mo im allgemeinen nur auf den oberen Zonen (Oxydationszonen) dieser älteren Lagerstätten chemisch gebunden und örtlich angereichert. Sinngemäß gelten diese Ausführungen auch für die anderen im Wulfenit enthaltenen Elemente V, As, Cu und Cr.

Die Entstehungsgeschichte der alpinen Wulfenitvorkommen weist somit mehrere Teilabschnitte auf:

1. Syngenetische Anreicherung des Mo, V, As, Cu und Cr in der Carditabank, also im Hangenden des Erzkalkes, und zwar vor allem in der bituminösen, schwefelkiesführenden Oolithschicht.
2. Verwitterung dieser Schichten unter Entstehung von vadosen Verwitterungslösungen mit Molybdat-, Vanadat- und Arsenationen.
3. Bevorzugte Zuführung der Verwitterungslösungen auf besonderen tektonischen Spalten zu den Oxydationszonen der älteren Blei-Zinklagerstätten des Wettersteinkalkes.
4. Ausfällung der Molybdat-, Vanadat- und Arsenationen aus den deszendenten Verwitterungslösungen durch Bleionen innerhalb der Oxydationszone

der Blei-Zinklagerstätten unter Bildung von Wulfenit; dadurch lokale Fixierung des Mo und erhebliche Mo-Anreicherung in den oberen Anteilen der Blei-Zinklagerstätten.

Eine analoge Anreicherung eines chemischen Elementes, und zwar des Kupfers, liegt in der deszendenten Kupferlagerstätte von Stadtberge bei Marsberg/Westf. vor ([54], S. 213). Hier war das Cu ursprünglich ebenfalls zu geringen Prozentanteilen und ebenfalls regional über weite Flächen im hangenden Kupferletten des Zechsteins verteilt und wurde durch deszendente Lösungen auf tektonischen Spalten in den kulmischen Untergrund befördert und dort angereichert, wobei als „Füllungsmittel“ der im kulmischen Kieselschiefer auftretende Pyrit und das Bitumen dienten.

Wir haben sowohl in Stadtberge als auch bei den alpinen Mo-Lagerstätten Musterbeispiele für die Entstehung von Erzlagerstätten durch kombinierte Vorgänge einer „natürlichen Aufbereitung“ [3] innerhalb der Verwitterungssphäre. Für die Entstehung derartiger Lagerstätten ist eine primäre Anreicherung des betreffenden Elementes in der näheren Umgebung Voraussetzung, dann muß ein Transport durch Verwitterungslösungen auf tektonischen Spalten erfolgen und schließlich eine konzentrierende Fixierung, die oft durch ausfällende Reaktionen veranlaßt wird.

Nach der Klärung der genetischen Verhältnisse des Wulfenits in den alpinen Blei-Zinklagerstätten bleibt noch die Frage zu beantworten, warum im Erzdistrikt von Mieß weitaus mehr Wulfenit vorkommt als in den sämtlichen anderen alpinen Blei-Zinklagerstätten. Einer der Gründe mag darin zu suchen sein, daß sich in Mieß viel stärkere tektonische Beanspruchungen ausgewirkt haben als z. B. in Bleiberg. Dadurch kam es in Mieß zu einer stärkeren Zerkleinerung der Gesteine und damit auch zu einer leichteren Verwitterung der Mo-haltigen Carditaschichten. Als weitere Folge konnten die Mo-führenden deszendenten Lösungen leichteren Zugang zu den älteren Pb-Erzen finden.

Herr Betriebsgeologe Dr. KOSTELKA machte Verfasser auf die Tatsache aufmerksam, daß in der Umgebung des Bargate-Schachtes in Mieß praktisch kein Wulfenit vorkommt, obwohl die Vorbedingungen hierzu eigentlich in günstiger Weise gegeben wären. Das Fehlen des Wulfenits in diesem Anteil der Lagerstätte ist vielleicht dadurch zu erklären, daß Wulfenit infolge der hier besonders starken Zufuhr der Oberflächengewässer teils mechanisch ausgespült, teils weggelöst worden ist. Doch mag es auch sein, daß es hier wegen allzu starker Verdünnung der Mo-haltigen deszendenten Lösungen überhaupt zu keiner nennenswerten Ausscheidung von Wulfenit gekommen ist.

Bei einer kritischen Betrachtung der spektrochemischen Analysen fällt es auf, daß in den Hangendschichten weitaus mehr V als Mo enthalten ist, so daß die Frage naheliegt, warum sich unter diesen Verhältnissen V-Mineralien nicht häufiger als Wulfenit gebildet haben. Es mag dies vielleicht mit der großen Stabilität der V-haltigen Porphyrinkomplexe zusammenhängen. Möglicherweise ist ein Teil des V im Kieselzinkerz gebunden. So konnte, allerdings nur in einer einzigen Probe, ein geringer V-Gehalt (0,25 %) in Kieselzinkerz von Kreuth nachgewiesen werden. Es liegt hier wahrscheinlich eine entsprechende isomorphe Vertretung wie bei dem Kieselzinkerz von SCHARLEY (DOELTER, Handbuch der Mineralchemie II, 1, S. 787) vor, wo 0,51 % P₂O₅ und 0,73 % Na₂O vermutlich

isomorph eingebaut sind. Als Wertigkeitsausgleich dürfte das nachgewiesene Na gelten, also Zn-Si isomorph Na-V. Weitere Untersuchungsproben zum Beleg dieses Ergebnisses konnten nicht mehr beschafft werden. Eine zweite Kieselzinkerzprobe von Bleiberg erwies sich allerdings frei von V und Na.

Unter Berücksichtigung der genetischen Verhältnisse des Wulfenits sind für das Aufsuchen reicher Mo-Anteile in den alpinen Blei-Zinklagerstätten folgende Vorbedingungen besonders zu beachten:

1. Die Lagerstätten müssen in den oberen Zonen reichlich Pb-Erz führen und eine Oxydationszone zur Bildung von $PbCO_3$ aufweisen.
2. Die über den Blei-Zinklagerstätten befindlichen Schichten, besonders die Oolithbank der Carditaschicht, müssen entsprechend weitgehend angewittert sein — sie können auch schon abgetragen sein —, so daß die vadosen Oberflächengewässer sich mit Molybdat-, Vanadat- und Arsenationen haben anreichern können.
3. Tektonische Vorgänge zur Bildung von Spalten und Klüften müssen sich im genügenden Maße ausgewirkt haben, damit die Mo-führenden Verwitterungslösungen zu den oxydierten Bleierzen gelangen konnten.
4. Als eine Mineralbildung der Oxydationszone ist der Wulfenit vornehmlich in den höher gelegenen Anteilen der Lagerstätten zu suchen.

VIII. Zusammenfassung der Ergebnisse.

Zur Ermittlung der Herkunft der Elemente Mo, V, As, Cu, Cr und Ni, die teils im Wulfenit, teils im Vanadinit und Descloizit auf einigen alpinen Blei-Zinklagerstätten des Wettersteinkalkes enthalten sind, wurden 59 Proben von Mineralien und Nebengesteinen dieser Lagerstätten im Kohlebogen spektrographiert und etwa tausend Einzelbestimmungen durchgeführt. Außer den 6 erwähnten Elementen wurden die meisten Proben auch auf Pb, Zn, Cd, Mn, Fe, Co, Ti, Ba, Sr, Be, Al, Si, Ca und Mg untersucht, entweder zur Prüfung des Reinheitsgrades der Proben oder allgemein genetischer Verhältnisse wegen.

Bei 6 verschiedenen alpinen Wulfeniten konnten spektrochemisch folgende Gehalte, die zwischen den angegebenen Werten stark schwanken, festgestellt werden: für V 0,02—0,8%, As 0,1—0,7%, Ca 0,007 bis über 5%, Cu < 0,0005 bis 0,01%. Ferner wurden in den Wulfeniten noch geringe Mengen von Mg, Fe, Mn, Al und Si festgestellt (Tabelle 1, S. 698). Cr konnte nur in einer von 6 Proben mit 0,003% bestimmt werden.

Die spektrographische Analyse eines Vanadinit von Bleiberg zeigte unter anderem 0,01% Ni und 0,03% Cr an, die eines Descloizits von Eisenkappel 0,03% Ni, 0,05% Cu und 0,1% Cr neben geringen Mengen von Na, K u. a. Elementen (S. 698).

Nach dem geochemischen Untersuchungsbefund ist der Wulfenit auf den alpinen Blei-Zinklagerstätten *keine hydrothermale Bildung*, wie bisher fast allgemein angenommen, sondern *ein Produkt der Oxydationszone*. Auch die beiden auf einigen alpinen Blei-Zinklagerstätten neben Wulfenit vorkommenden Mineralien *Vanadinit* und *Descloizit* sind durch Vorgänge der Oxydationszone entstanden.

Auf den alpinen wulfenitführenden Lagerstätten des Wettersteinkalkes enthalten die sulfidischen Erze Bleiglanz, Zinkblende, Schalenblende, Pyrit und Markasit nach spektrochemischen Untersuchungen weder Mo noch V. Ebenso ist das Nebengestein, der erzführende Kalk, nicht als primärer Mo- und V-Träger anzusehen.

Die Hauptquelle für die teils im Wulfenit, teils im Vanadinit oder Descloizit enthaltenen Elemente Mo, V, As, Cu, Cr und Ni liegt in der schwefelkiesführenden bituminösen Oolithbank der Carditaschichten, die das normale Hangende des erzführenden Wettersteinkalkes bildet.

Die Schwefelkieseinlagerungen dieser Oolithbank stellen nach Struktur und Co-Ni-Verhältnis (Tabelle 2, S. 702) syngenetische Bildungen dar mit geringen, schwankenden Mo-Gehalten (um 0,001%) und mit geringen V-Gehalten (0,001—0,004%). Höhere Mo- und V-Gehalte konnten im Nebengestein dieser Schwefelkiese, der bituminösen Oolithbank, nachgewiesen werden: bis 0,03% Mo, bis 0,05% V.

Die Oolithbank, ein bituminöser „Alaunschiefermergel“, ist aus einem ehemaligen Faulschlammgestein hervorgegangen, was auch ihrer chemischen Zusammensetzung entspricht (Tabelle 3, S. 703). Sie enthält außer Mo und V u. a. die folgenden Elemente: As, Cr, Cu und Ni angereichert, also diejenigen Elemente, die teils im Wulfenit, teils im Vanadinit oder Descloizit vorkommen.

Auch in den dunklen bituminösen Schichten des Hauptdolomits von Bleiberg sind merkliche Gehalte von Mo und V spektrochemisch ermittelt worden (S. 704), so daß auch diese Gesteine als Mo- und V-Quelle in Frage kommen.

Die einzelnen Vorgänge, die zur Wulfenitbildung und damit zu einer oft erheblichen Mo-Anreicherung geführt haben, konnten geklärt werden (S. 710). Deszendente Verwitterungslösungen mit Molybdat-, Vanadat-, Arsenat- und anderen Ionen sind auf tektonischen Spalten in die älteren Blei-Zinklagerstätten eingedrungen und haben in deren Oxydationszone mit den dort vorhandenen Pb-Ionen den Wulfenit gebildet.

Die beiden Hauptbestandteile des Wulfenits, das Blei und die Molybdän säure, sind also verschiedenen Ursprungs. Das Pb entstammt vorwiegend den älteren Blei-Zinklagerstätten, wogegen das Mo und mit ihm das V, As, Cu und Cr aus den hangenden Schichten dieser Lagerstätten durch deszendente Verwitterungslösungen zugeführt worden sind.

Nach Klärung der genetischen Verhältnisse des Wulfenits konnten die Unterlagen und Richtlinien für das Aufsuchen neuer Wulfenitfundstellen auf den alpinen Blei-Zinklagerstätten gegeben werden (S. 712).

Im Verlaufe der vorliegenden Untersuchungen ergaben sich einige neue geochemische Unterlagen zur Entstehungsweise der alpinen Blei-Zinklagerstätten (S. 696).

Literatur.

- [1] D'ANS, J., u. E. WAX: Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Berlin 1943. —
- [2] BACH, L.: Über Wulfenit. Neues Jb. Mineral., Geol. Paläont., Abt. A, Beil.-Bd. 54 (1926) S. 380. — [3] BACKLUND, H. G.: Zum Werdegang der Erze. Geol. Rdsch. Bd. 32 (1941) S. 60. — [4] BISCHOF, G.: Lehrbuch der chemischen und physikalischen Geologie. Bd. II/3. Bonn 1855. — [5] CANAVAL, R.: Die Blei- und Zinkerzlagerstätte des Bergbaues

Radnig, Carinthia II, S. 3—15. Klagenfurt 1898. — [6] CANAVAL, R.: Die Bleierzlagerstätten der triassischen Ablagerungen in SO Kärnten. Graz 1879. — [7] CANAVAL, R.: Über den Silbergehalt der Bleierze in den triassischen Kalken der Ostalpen. Z. prakt. Geol. (1914) S. 157. — [8] CANAVAL, R.: Der Blei-, Molybdän- und Zinkerzbergbau Ruhland in Kärnten. Berg- u. hüttenmänn. Jb. 1925. — [9] CESARO, G.: Darstellung des Krokoits und des Wulfenits durch die Wirkung der Kohlensäure der Luft auf die alkalischen Lösungen der entsprechenden Bleisalze. Bull. Acad. roy. Belg. (1905) S. 327. Ref. Z. Kristallogr. Bd. 43 (1907) S. 503. — [10] CLAE, E.: Über die Blei-Zinklagerstätte St. Veit bei Imst (Nordtirol). Jb. geol. Bundesanst. Bd. 79 (1929) S. 333. — [11] DITTLER, E.: Versuche zur synthetischen Darstellung des Wulfenits. Z. Kristallogr. Bd. 53 (1914) S. 158. — [12] DITTLER, E.: Weitere Versuche zur synthetischen Darstellung des Wulfenits. Z. Kristallogr. Bd. 54 (1915) S. 332. — [13] DITTLER, E.: Zur analytischen Untersuchung von Mieser Wulfeniterzen. Zbl. Min., Geol. Paläont. (1919) S. 225. — [14] GRANIGG, B., u. J. H. KORITSCHONER: Die geologischen Verhältnisse des Bergbaugebietes von Miß in Kärnten. Z. prakt. Geol. Bd. 22 (1914) S. 171. — [15] GRANIGG, B.: Über die Erzführung der Ostalpen. Mitt. Wien. geol. Ges. 1912. — [16] HAMMER, W.: Über Gelbbleierz im Oberinntal. Z. Ferdinandeums Bd. 59 (1915) S. 270. — [17] HEGEMANN, F.: Die geochemische Bedeutung von Co und Ni im Pyrit. Z. angew. Mineral. Bd. 4 (1942/43) S. 121. — [18] HIMMELBAUER, A.: Gelbbleierz und andere Minerale aus Kärnten. Tschermaks mineral. u. petrogr. Mitt. Bd. 26 (1907) S. 491. — [19] HOLLER, H.: Vanadium-Minerale und ihre genetische Position in der Bleiberger Lagerstätte. Carinthia II, Klagenfurt (1935) S. 120. — [20] HOLLER, H.: Die Tektonik der Bleiberger Lagerstätte. Carinthia II, Klagenfurt (1936) S. 1. — [21] HOLLER, H.: Ergebnisse geologischer Beobachtungen im Bleiberger Erzbergbau und deren wirtschaftliche Bedeutung. Z. Berg-, Hütten- und Salinenwes. dtsch. Reich (1937) S. 254. — [22] HUND, R., u. W. KREBS: Molybdän im obersilurischen Alaunschiefer Ostthüringens. Z. prakt. Geol. (1938) S. 111. — [23] HUNEK, E.: Wulfenit von Rudnick. Z. Kristallogr. Bd. 49 (1911) S. 11. — [24] ISSEN, M. v.: Die Blei- und Zinkwerke der Gesellschaft Silberleiten. Z. Ferdinandeums, III, F. H. 25 (1881) S. 174. — [25] ISSEN, M. v.: Mitteilungen über einige alte Erzbergbaue im Nordtiroler Kalkalpenzug. Österr. Z. Berg- u. Hüttenwes. (1888) S. 187. — [26] JANDER, W.: Der innere Aufbau fester sauerstoffhaltiger Verbindungen bei hohen Temperaturen. II. Mitteilung: Wolframate und Molybdate zweiwertiger Metalle. Z. anorg. allg. Chem. Bd. 192 (1930) S. 295. — [27] JANISHEVSKY, E.: The Suleiman-Sai lead-vanadium deposit in Kasakstan. Trans. geol. a. prospr. Service USSR. Bd. 109 (1931) S. 1. (Russisch mit engl. Zusammenfassung.) Ref. Neues Jb. Mineral., Geol. Paläont. (1932) RII, S. 592. — [28] JANISHEVSKY, E.: On the question of the joint occurrence of molybdenum and vanadium in the oxydized zone of ore deposits. Problems of Soviet. Geology Bd. 2 (1934) S. 135. (Russisch mit engl. Zusammenfassung.) Ref. Neues Jb. Mineral., Geol. Paläont. (1935) RII, S. 171. — [29] JOST, K.: Über den Vanadiumgehalt der Sedimentgesteine und sedimentären Lagerstätten. Chem. d. Erde Bd. 7 (1932) S. 177. — [30] KLEBELSBERG, R. v.: Geologie von Tirol. Berlin 1935. — [31] KNAUER, J.: Die Herkunft der Blei- und Zinkerze im Rauschenberg-Gebiet bei Inzell. Abh. geol. Landesunters. Bayer. Oberbergamt H. 30 (1937) S. 1. — [32] KNAUER, J.: Abriss der Geologie von Bayern r. d. Rh., I. Abt. München 1925. — [33] KNAUER, J.: Abriss der Geologie von Bayern r. d. Rh., II. Abt. München 1928. — [34] KOCH, S.: Über den Wulfenit. Z. Kristallogr. Bd. 6 (1882) S. 389. — [35] KRÜLL, F.: Eine einfache potentiometrische Methode zur schnellen Bestimmung von Mo in Erzen und Gesteinen. Zbl. Mineral., Abt. A (1934) S. 331. — [36] KRUSCH, P.: Über die Stellung des Gelbbleierzes in der Reihe der Leiterze im Lichte der im Kriege geschaffenen Aufschlüsse (Kärnten, Werdenfels, Dirstentrift). Z. Berg-, Hütten- u. Salinenwes. preuß. Staate (1918). — [37] KRUSCH, P.: Molybdän, Monazit, Mesothorium. Die metallischen Rohstoffe, H. 2. Stuttgart 1938. — [38] LAUBMANN, H.: Die Minerallagerstätten von Bayern r. d. Rh. München 1924. — [39] LEUTWEIN, F.: Geochemie und Vorkommen des Vanadiums. Ber. Freib. geol. Ges. Bd. 18 (1941) S. 73. — [40] MANNKOPFF, R. u. Cl. PETERS: Über quantitative Spektralanalyse mit Hilfe der negativen Glimmschicht im Lichtbogen. Z. Phys. Bd. 70 (1931) S. 444. — [41] MEIXNER, H.: Woher stammt das Molybdän auf den Blei-Zinklagerstätten? Carinthia II, Klagenfurt (1935) S. 132. — [42] NEWHOUSE, W. H.: The source of V, Mo, W and Cr in oxydized deposits. Amer. Mineralogist. Bd. 19 (1934) S. 209. — [43] NIGGLI, P.: Molybdate, Wolframate, Chromate zweiwertiger Elemente (Auszug). Z. Kristallogr. Bd. 59 (1923) S. 473. —

[44] NODDACK, I. u. W.: Die Geochemie des Rheniums. *Z. phys. Chem. Abt. A* Bd. 154 (1931) S. 207. — [45] PREUSS, E.: Spektralanalytische Untersuchung der Tektite. *Chem. d. Erde* Bd. 9 (1935) S. 365. — [46] PREUSS, E.: Spektralanalytische Bestimmung von Molybdän und Vanadin in Richelsdorfer Halden. *Z. angew. Mineral. Bd. 1* (1938) S. 93. — [47] PREUSS, E.: Beiträge zur spektralanalytischen Methodik. Die quantitative Spektralanalyse im Kohlebogen. *Z. angew. Mineral. Bd. 1* (1938) S. 167. — [48] PREUSS, E.: Beiträge zur spektralanalytischen Methodik II. *Z. angew. Mineral. Bd. 3* (1940) S. 8. — [49] REPOSSI, E.: Über einige Mineralien der Gaeta-Grube (Comer-See). *Ref. Z. Kristallogr. Bd. 42* (1907) S. 72. — [50] RIENÄCKER, G., u. W. SCHIFF: Qualitative Analyse kleiner Mineralmengen. *Zbl. Mineral., Abt. A* (1934) S. 56. — [51] ROST, F.: Spektralanalytische Untersuchungen an sulfidischen Erzlagerstätten des ostbayer. Grenzgebirges. *Z. angew. Mineral. Bd. 2* (1939) S. 1. — [52] SCHMIDT, C.: Das Vorkommen von Gelbbleierz im Höllental bei Garmisch. *Z. prakt. Geol. Bd. 23* (1915) S. 93. — [53] SCHNEIDERHÖHN, H.: Lehrbuch der Erzlagerstättenkunde. Bd. I. Jena 1941. — [54] SCHNEIDERHÖHN, H.: Erzlagerstätten. Jena 1944. — [55] TORNQUIST, A.: Die Blei-Zinkerzlagerstätte von Bleiberg-Kreuth in Kärnten, S. 1—106. Wien 1927. — [56] TORNQUIST, A.: Die geologischen Probleme der Blei-Zinkvererzung in den Ostalpen. *Verh. geol. Bundesanst. Wien* (1928) S. 12. — [57] TORNQUIST, A.: Die Vererzung der Zink-Bleierzlagerstätte von Raibl. *Jb. geol. Bundesanst. Wien*. Bd. 81 (1931) S. 143. — [58] TORNQUIST, A.: Eine Erzlagerstätte vom Typus Raibl-Bleiberg in den Dolomiten. *S.ber. Akad. Wiss. Wien, math.-naturw. Kl., Abt. I* Bd. 141 (1932) S. 31. — [59] TORNQUIST, A.: Neue Untersuchungen ostalpiner Erzlagerstätten. *Metall u. Erz* (1932) S. 431. — [60] VETTERS, H.: Erläuterungen zur geologischen Karte von Österreich und seinen Nachbargebieten. Wien 1937. *Geol. Bundesanstalt.* — [61] WOLFSEGGER, W.: Beitrag zur Kenntnis der Wulfenitvererzung in den südlichen Kalkalpen. *Carinthia II*, Klagenfurt (1935) S. 144. — [62] ZEPHAROVICH, V. v.: Über Brookit, Wulfenit und Skolezit. *Z. Kristallogr. Bd. 8* (1884) S. 577.

Prof. Dr. FRIEDRICH HEGEMANN, München. Mineral.-Geologisches Institut
der Technischen Hochschule.
