

- ISSLER, A.: Beiträge zur Stratigraphie und Mikrofauna des Lias in Schwaben. — *Palaeontographica*, **55**, 1908—09.
- v. ZITTEL, K. A.: Grundzüge der Palaeontologie I. München und Berlin 1924.
- CRONEIS, C. & McCORMACK: Fossil holothuroidea. — *Jr. Palaeontol.*, **6**, Nr. 2, Juny 1932.

(Urschrift eingegangen am 20. Januar 1935.)

Schwerspat-Anreicherung durch alkalische Verwitterungslösungen in einer fränkischen Keuper-Arkose und ihre regionale und geochemische Bedeutung

Von S. KLEIN, München.

(Hierzu Tafel 23 und 1 Abbildung.)

1. Einleitung.

Lagerstättenartige Anreicherungen von Schwerspat, welche ihre Entstehung der Gesteinsverwitterung verdanken, konnten bisher unter humiden Klimaverhältnissen noch nicht nachgewiesen werden. Zwar führte bereits G. BISCHOF (1847, S. 625/635) letzten Endes alle Barytablagerungen hierauf zurück, aber er fand auch durch Laboratoriumsversuche, daß der chemische Lösungsumsatz von Schwerspat mit dem bei der Verwitterung der Feldspatgesteine entstehenden Alkalikarbonat unterhalb 25° bis 27° C nicht mehr stattfindet, so daß Anreicherung des Bariums besonders aus solchen Gesteinen, die Schwerspat in fein verteiltem Zustand enthalten, alsdann nicht mehr möglich sein kann. In neuerer Zeit hat G. B. TRENER (1910, S. 451), der die physikalisch-chemischen Bildungsbedingungen des Schwerspates ausführlich behandelte, den chemischen Angriff von Baryt durch verdünnte Alkalikarbonat-Lösungen unter 25° C ebenfalls verneint.

Andererseits zeigte sich durch gesteinsanalytische Untersuchungen immer mehr, daß viele saure und basische Eruptivgesteine einen beachtlichen Bariumgehalt aufweisen und es hat daher R. BÄRTLING (1911, S. 142/143) neuerdings die Ansicht geäußert, daß die Feldspäte der Gesteine imstande seien, einen erheblichen Teil ihres Bariumgehaltes bei ihrer Zersetzung an absteigende Wässer bzw. an das Grundwasser abzugeben und so zur Bildung von Schwerspat-Lagerstätten beizutragen. Für die meisten der zahlreichen Schwerspat-Vorkommen in der Heidelberger Gegend hat W. SALOMON (1915, S. 104) für die verschiedenartigsten Gesteine eine derartige Erklärung abgelehnt und betont, daß kaum eine andere Möglichkeit bestehe, als sie von Thermalquellen abzuleiten. Dieser Auffassung schlossen sich später F. RÖNNER (1925) und A. MOOS (1925) für Teile des Schwarzwald- und des Odenwaldgebietes längs des Rheintalgrabens an, ebenso P. DORN (1926) für die Barytabsätze in den Klüften der quarzitischen Burgsandstein-Arkose des Wendelsteiner Höhenzuges bei Nürnberg.

Vergleichende Beobachtungen in dem ausgedehnten Steinbruchgebiet der quarzitischen Keuper-Arkose S. von Nürnberg führten mich schon vor Jahren zu der Anschauung, daß sowohl die dortigen umfangreichen Verkarstungserscheinungen wie auch die zahlreichen Kluftmineralbildungen, unter denen der Schwerspat die Hauptrolle spielt, im Gegensatz zur endogenetischen Auffassung von H. LAUBMANN (1924), P. DORN (1926) und G. KNETSCH (1928) wesentlich durch die Einwirkung absteigender Verwitterungslösungen unter besonders günstigen lokalen Bedingungen entstanden sein mußten. Eine solche Deutung mußte jedoch durch Laboratoriumsuntersuchungen gestützt werden, welche ich endlich im Winter 1934/35 durch gültiges Entgegenkommen vornehmen konnte.

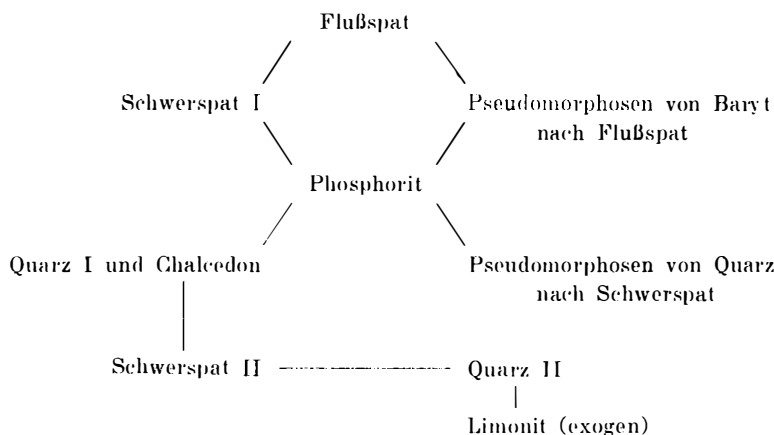
Das hierdurch erreichte Gesamtergebnis gestattet nunmehr, auch anderwärts Barytbildung durch alkalische Verwitterungslösungen und Sickerwässer, besonders auch in tektonisch beanspruchten Gebieten, in den Kreis der Entstehungsmöglichkeiten einzubeziehen. Es lieferte ferner einen Beitrag zur Entstehungsgeschichte der fränkisch-oberpfälzischen oberen bunten Keupersedimente, worüber bei anderer Gelegenheit näher berichtet werden soll. Auch darf daraus gefolgert werden, daß etwaige hydrothermale Nachwirkungen des Tertiärvulkanismus in diesem Teile Frankens ebenso geringe Spuren hinterlassen haben, wie in dem benachbarten Gebiet der Oberpfalz. (S. KLEIN 1930 u. 1932, A. WURM 1933.)

2. Auftreten und Bildungsweise junger Baryt-Absätze im Wendelsteiner Höhenzug.

Bei der geologisch-mineralogischen Untersuchung des Wendelsteiner Höhenzuges kam P. DORN (1926, S. 564) zu dem Ergebnis, daß die in den Klüften auftretenden Mineralien hydrothormaler Entstehung seien und daß ebenso die Silifizierung der Wendelsteiner Arkosegesteine von aufsteigenden kiesel-sauren Thermalwässern herrühre. Auch G. KNETSCH (1929, S. 134), der hauptsächlich die Silifizierung der Keuper-Gesteine untersuchte, schloß sich ohne Einschränkung dieser Deutung an. Nachdem ich nun Ende der zwanziger Jahre zur Überzeugung gelangt war, daß exogene Silifizierung und Mineralbildung vorliegen müsse, hielt ich es für erforderlich, eine lagerstättenkundlich gerichtete Untersuchung aller noch erhaltenen Aufschlüsse vorzunehmen, ehe der weitere Abbau und die immer mehr zunehmende Plünderung der schönen Mineralstufen die ursprünglichen Verhältnisse vollständig verwischen mußte.

Das bei dieser Gelegenheit mit Unterstützung damaliger Hörer insbesondere der Herren JOH. HOFMANN, Fürth, JOH. SCHÖRNER und GG. HAUBNER, Nürnberg, denen ich auch an dieser Stelle meinen Dank zum Ausdruck bringen möchte, nach genetischen Gesichtspunkten gesammelte Mineral- und Gesteinsmaterial übergab ich wegen zunehmender Seltenheit der Bayer. Mineralogischen Staatssammlung und der Sammlung des Bayer. Oberbergamtes in München.

DORN hatte für die Wendelsteiner Kluftmineralien folgendes Schema der endogenen Ausscheidungsfolge aufgestellt:



Diese Mineralfolge wäre ein recht überzeugendes Beweismittel für thermale Bildungsweise, doch erregte schon die Grundverschiedenheit in der Häufigkeit und Menge des Auftretens einzelner dieser Mineralien, die z. T. schon von DORN selbst angedeutet wurde, einen gewissen Argwohn. In dieser Untersuchung kann ich mich nur mit dem charakteristischen Auftreten und der Entstehungsweise der vorwiegend grobkristallinen Kluftausfüllungen des „Baryt I“ (nach DORN) beschäftigen. Er stellt mengenmäßig das Hauptvorkommen des Wendelsteiner Schwerspates dar und wird von DORN (1926, S. 543) folgendermaßen beschrieben.

„Eine große Verbreitung unter den Kluftmineralien besitzt im Wendelsteiner Höhenzug der Baryt. Zum Teil füllt er an manchen Stellen die bis zu 10 cm klaffenden Spalten vollständig aus und bildet auf diese Weise eine blättrig-derbe Kluftausfüllungsmasse, zum Teil ist er bei breiteren Klüften an deren beiderseitigen Wänden in einer Stärke von 2—3 cm ausgeschieden. In letzterem Fall hat sich dann gegen das Innere der Kluft zu der Schwerspat in Kristallen ausgeschieden. Letztere bilden bündel- und hahnenkammartig angeordnete Individuen von dichter, selten strahliger Struktur. Häufig beobachtet man auch Parallelverwachsungen.“

Daß mit vorstehenden Worten nur „Baryt I“ gemeint sein kann, geht aus folgender Beschreibung (S. 553) des dürftig auftretenden, nach DORN jüngeren „Baryt II“ hervor.

„Neben den bereits genannten Schwerspatbildungen tritt in den Wendelsteiner Klüften noch eine zweite, jüngere Barytgeneration auf. Auf manchen Stufen der großen Pseudomorphosen von Quarz nach Baryt sind nämlich hahnenkamm- oder rosettenartig angeordnete Schwerspatkristalle aufgewachsen. Auf einer Stufe sitzt dieser Baryt auf Quarzkristallen auf, wobei er diese nahezu umschließt. Diese Schwerspate zweiter Generation müssen also erst nach dem Quarz entstanden sein.“

Als Fundplätze von Baryt in dem etwa 4 km langen Wendelsteiner Keuperrücken gab DORN folgende Steinbruchgebiete an (in der Reihenfolge von NW nach SO): die Hoffmannsbrüche im Worzeldorfer Berg, den Bruch am Glasersberg und die Jegelsbrüche im hinteren und vorderen Wernloch. (Vgl. Topograph. Atlas v. Bayern 1:50 000, Blatt Nürnberg O.) Die Durchsichtung aller noch zu ermittelnden Fundstellen ergab nun, daß zwar bei dem noch nicht verquarzten Baryt zwei Haupttypen zu unterscheiden sind, auf welche die DORN'sche Beschreibung für „Baryt I“ und „II“ sehr gut zutrifft, daß jedoch ganz andere Entstehungs- und Alterszusammenhänge

bestehen, die namentlich für den „Baryt I“ DORN's eine thermale Entstehung größtenteils oder vollständig ausschließen mußte. Als wesentlich stellte ich zunächst fest, daß das Hauptvorkommen des Baryts im Wendelsteiner Höhenzug von lagerstättenartigem Charakter ist. Es findet sich in einem alten, ganz im Südosten des Rückens gelegenen Steinbruchbezirk, auf der Forstkarte „Im Fischleinsberg“ genannt. Diese Aufschlüsse sind bisher geologisch nicht beschrieben worden, doch dürfte DORN gesammelte Stücke auch aus diesem Gebiet berücksichtigt haben, da es den Heimatmineralogen bereits bekannt war.

Man sammelte jedoch meist nur Lesestücke aus dem am Wege liegenden Gesteinsschutt, während die häufig mit Lehm verschmierten barytführenden Klüfte in den etwa NNW verlaufenden steilen Wänden (Abb. 1, linke Seite), den Augen der Sammler gewöhnlich entgingen. Gegenüber diesen massigen Barytabsätzen im Fischleinsberg treten die anderen Fundstellen ganz zurück, doch muß zunächst ein Vorkommen am Glasersberg wegen der dort zuerst gewonnenen genetischen Einsicht besprochen werden.

Während ich nördlich der Hoffmannsbrüche und in den Jegelsbrüchen nur auf alten Steinbruchhalden einige Lesestücke von DORN's „Baryt I“ sammeln konnte, fanden sich am Glasersberg in einer ehemals durch die Aufschließung entstandenen Felsnische, noch anstehend massige Barytabsätze vor, die zwar der Beschaffenheit nach der Beschreibung von DORN's „Baryt I“ entsprachen, aber dessen Mineralfolge-Schema teilweise umkehrten. Sie füllten den konisch zulaufenden unteren Abschluß einer Spalte aus, die in der östlichen Nischenwand verlief. Diese an der Nordseite des aufgelassenen Steinbruches gelegene Felsnische war mit einem Gesteinstrümmer führenden, braunroten Verwitterungslehm erfüllt, der auch die erwähnte Spalte versetzte und, wie der Augenschein lehrte, erst nach der Aufschließung von oben herabgeschwemmt worden war. Bereits dieser örtliche Befund wies darauf hin, daß der Baryt hier durch Sickerwässer aus dem schuttigen Lehm abgesetzt worden ist. Die Beschaffenheit der Kluftausfüllung selbst bestätigte diese Annahme, denn auf die innerste, also letzte Abscheidung von Baryt folgten rhythmisch Zonen von Chaledon und Brauneisen, die mit dem völlig verquarzten Arkosegestein innig verbunden waren. Konnte man hier entfernt noch an die Möglichkeit einer älteren thermalen Abscheidung von Kieselsäure und vielleicht auch Eisenoxydhydrat und einer darauffolgenden Periode der Bariumzuführung durch eine „übergelaufene“ fossile Therme denken, so war dies hinsichtlich einer benachbart frei im Lehm entstandenen Bildung nicht mehr möglich. Diese schöne Abscheidung stellt eine vollkommene Paragenese von Schwerspat mit Eisenoxydhydraten dar. Tafelförmige Kristalle sitzen auf kristallinem Baryt, der von Limonit, Göthit und braunem Glaskopf in dicken Krusten nach verschiedenen Richtungen durchwachsen ist. (Dieses Stück übergab ich der Bayer. Mineralog. Staatssammlung.)

Im Fischleinsberg konnte ich nun weiter feststellen, daß eine Anzahl teilweise polygonaler, nach oben offenen Spalten nur in ihrem mit rötlichem oder bräunlichem Lehm erfüllten oberen Teil Barytabsätze in verschiedenster Gestalt enthielten, die häufig an die stets völlig verquarzten Arkosewandungen krustenartig angewachsen waren, aber auch ganz frei im Kluftlehm steckten; diese Spalten keilten nach unten vollständig aus oder sandten nur noch schmale Risse in das Liegende. (Tafel 23, Bild 1, der Pfeil links oben weist auf eine derartige Spaltenausfüllung.)

Andererseits aber gab es ganz benachbart Klüfte im tieferen Stockwerk, die mit etwa gleichem Streichen und Fallen weiter in die Tiefe setzten, sich nach unten stellenweise erweiterten, aber niemals Barytabsätze führten. Hingegen waren ihre Wände ebenso stark silifiziert wie die der höher gelegenen und wiesen wie diese manchmal auch Chalcedonkrusten auf. (Tafel 23, Bild 2, große Spalte in der Mitte.) Hieraus mußte gefolgert werden, daß in die oben klaffenden Spalten bariumhaltige Lösungen nach völliger Verquarzung des Gesteins eingesickert waren, während aus den anscheinend in die Tiefe setzenden Klüften keine bariumführenden Wässer emporgedrungen sein konnten. Einen weiteren wichtigen Fingerzeig für Entstehung und Alter der Barytabsätze gab in gleichem Sinne der die Klüfte teilweise ausfüllende Lehm. Er konnte kaum älter sein als die oberhalb der Klüfte meist vorhandene Lehmdecke, die ihrerseits aus noch höher gelegenen Schutthängen durch Abschlammung entstanden war, teilweise wohl auch von umgelagerten Lettenschichten stammte. Die Färbung des Lehms war unterschiedlich, von gelbbraun bis schmutzig ziegelrot und von ganz entsprechendem Aussehen war der Lehm in den darunter liegenden Spalten. Der zeitlich enge Zusammenhang der Barytbildung mit der Lehmablagerung wurde ferner unzweifelhaft dadurch erwiesen, daß, besonders gut unter dem Binokular, die häufige Zwischenlagerung eines mit dem Kluftlehm gleich gefärbten dünnen Limonitbesteges zwischen den kristallinen, verschieden orientierten Barytlagen zu erkennen war. Es mußte daher an sehr jugendliche, höchstwahrscheinlich rezente Barytbildungen gedacht werden, deren Absetzung häufig durch die jahreszeitlichen Feuchtigkeitsschwankungen unterbrochen worden ist. Diese, den Absatz durch Sickerwässer bereits beweisenden Erscheinungen konnte ich schon 1930, soweit meine damaligen Hilfsmittel ausreichten, auch auf chemischem Wege nachweisen. Aus einer seitlich von den barytführenden Spalten in deren Hangenden befindlichen roten Lehmlage entnahm ich eine Durchschnittsprobe von mehreren Kilogramm. 2 Proben von je 300 g dieses mit zersetzten Arkose-trümmern untermischten Lehms digerierte ich in einer Porzellanschale mehrere Male mit siedend heißen Natriumkarbonat-Lösungen. In dem salzsauer gemachten (daher stark chloridhaltigen) Filtrat entstand mit Schwefelsäure beide Male sofort ein ziemlich kräftiger körniger Niederschlag von Bariumsulfat.

Durch die Aufklärung dieser Zusammenhänge und eine vergleichende Betrachtung photographischer Aufnahmen aus dem Fischleinsberg wurde mir die Wanderung des Bariums völlig klar. Trotzdem der ganze hintere Fischleinsberg-Aufschluß der gleichen, dort etwa NNW streichenden Spaltenzone angehört, war die Barytführung merkwürdigerweise auf eine längere zusammenhängende Strecke an der Nordwestwand beschränkt. Wie auch auf Abb. 1 noch gut zu erkennen ist, wird nur dieser Teil (auf Abb. 1 links) von teils lehmigem, teils mehr sandigem Gesteinsschutt überlagert. Die ebenfalls etwa NNW steil einschließenden Klüfte der ganzen östlichen Wand hingegen, (auf Abb. 1 rechts des Weges, mit der Lupe gut erkennbar) werden wechsellagernd von ungestörten schwebenden, z. T. quarzitischen Feldspatsandstein- und Lettenlagen abgedichtet und weisen deshalb keinerlei Kluftabscheidung auf. Der linksseitige Gehänge- und Steinbruchschutt dürfte schon seit Jahrhunderten hier angehäuft worden sein, da das aus Quarzit-

sandstein erbaute Wendelsteiner Rathaus die im Quader eingehauene Jahreszahl 1381 aufweist und am Fischleinsberg, als dem Ort zunächst gelegenen Quarzitvorkommen vermutlich der Steinbruchbetrieb für anspruchsvollere Bauzwecke der Wendelsteiner Gegend seinen Anfang genommen hat. Hier auf weisen besonders die weiter O gelegenen, SO ziehenden Geländefurchen und dazwischen stehen gebliebenen, für den Abbau zu harten Gesteinsriedel hin.

Die soeben beschriebene sekundäre Barytanreicherung kann nur durch Sickerwässer, welche hauptsächlich aus dem Gehängeschutt kamen, entstanden sein. Aus dem Gesagten dürfte auch hervorgehen, daß nicht in der



Abb. 1. Blick auf den hinteren Aufschluß in Fischleinsberg
(Wendelsteiner Höhenzug bei Nürnberg).

Weise, wie es DORX unter Voraussetzung thermaler Ausscheidung beschrieb, „Baryt I“ und „Baryt II“ zu unterscheiden sind, denn mit Ausnahme einer Neubildung auf zersetzter Arkose im hinteren Wernloch fand sich aller Wendelsteiner Baryt auf Quarzkristallen bzw. Pseudomorphosen von Quarz nach Baryt, Chaledon, hauptsächlich aber auf verquarzter Arkose vor (als deren letzte Hauptverkieselungsphase ich das warme und vegetationsreiche Tertiär in Anspruch nehmen möchte), kann also erst nach Beendigung der Quarzausscheidungen entstanden sein (S. hierzu S. KLEIN, 1935).

3. Der Lösungsumsatz von Schwerspat mit Kaliumkarbonat in Boden- und Gesteinsschichten bei gewöhnlicher Temperatur.

Auf Grund des im vorigen Abschnitt dargelegten feldgeologischen Befundes darf im Wendelsteiner Höhenzug bei Nürnberg mit Gewißheit die Neubildung erheblicher Schwerspatmengen angenommen werden, welche durch die Mitwirkung alkalischer Verwitterungslösungen unter humiden Verhältnissen zustande kam. Setzt man das Vorhandensein genügender Bariummengen hierfür in dem hangenden Teil einstweilen voraus, so konnten dieselben der Natur dieser Keuper-Sedimente nach ursprünglich entweder aus bariumhaltigen Feldspäten oder aus mit diesen Sedimenten zugleich abgelagerten, fein verteilten Seifenresten (von ehemals östlich bis südöstlich im Grundgebirge gelegenen Barytvorkommen herrührend) stammen, oder aus beiden Herkünften zugleich.

Es sei zunächst der zweite Fall besprochen. Handelte es sich um Wegführung einer Schwerspat-Imprägnation, so kann dieselbe im Gebiet der Wendelsteiner Arkose nur durch Lösungsumsatz mit Alkalikarbonat, das sich bei der Feldspatverwitterung bildete, erfolgt sein, da ja die sehr geringe physikalische Löslichkeit des Schwerspates in Chlorid- oder Nitrat-armen Wässern allein im humiden Klima nicht zu merklichen Absätzen führen kann; ebensowenig konnten nach den gemachten Beobachtungen hier Reduktionsprozesse eine wesentliche Rolle spielen, welche die Umwandlung von Schwerspat in leicht lösliches Bariumhydrosulfid ermöglicht hätten. Hingegen wird aus dem durch Lösungsumsatz mit Alkalikarbonaten entstehenden Bariumkarbonat in verdünnten Lösungen durch Hydrolyse sofort in hohem Prozentsatz Bariumhydrokarbonat gebildet (F. W. KÜSTER 1899), welches noch kolloiden Charakter bzw. eine so große Löslichkeit besitzt, daß bei rascher Durchspülung der oberflächennahen Schichten mit Niederschlägen in kurzer Zeit erhebliche Mengen weggeführt werden können.

Nach den älteren Versuchen von G. BISCHOF (1847) und besonders von H. ROSE (1855), auf welche letzteren noch G. B. TRENER (1910, S 451) in seiner großen Abhandlung über die Bildungsweisen des Schwerspates fußt, soll nun aber der Lösungsumsatz zwischen Schwerspat und wässrigen Lösungen von Alkalikarbonaten unterhalb 25° C vollständig aufhören. Obwohl z. B. die zeitweise durchfeuchteten schuttigen Hänge im Fischleinsberg bei sommerlicher Besonnung bis zu einer gewissen Bodentiefe Temperaturen über 25° C erreichen könnten und hierbei auch der kräftige Lösungsumsatz kurz vor dem Austrocknen eine gewisse Rolle gespielt haben dürfte (vergl. A. VOGEL jun. & C. REISCHAUER 1858), so können hierauf allein unmöglich die starken Barytbildungen in den nach oben geöffneten Spalten zurückgeführt werden. Es klappte hier also zunächst ein Widerspruch zwischen Beobachtung in freier Natur und Experiment, bis ich durch neu angestellte Versuche fand, daß auch unter 25° C noch in sehr verdünnten Kaliumkarbonat-Lösungen ein beachtlicher Umsatz stattfindet, der die Anreicherungsmöglichkeit von Schwerspat durch absteigende alkalische Wässer zur Gewißheit macht.

Bevor dieser Nachweis geführt wird, ist noch auf die chemischen Umwandlungen einzugehen, die bei der Abwanderung des aus Feldspäten stammenden Bariums durch Verwitterung bis zum endgültigen Absatz als Kluftbaryt erfolgen. Das auch hier wieder entstehende beweglichere Bariumhydrokarbonat wird auf seinem Wege nach unten zuerst größtenteils in feinverteiltes Bariumsulfat übergeführt werden. Letzteres kommt unterwegs in lehmigen Massen und in zersetzter Arkose mit durch Eindunsten und durch Adsorption zeitweise angereicherter Alkalikarbonat-Lösung in Berührung und wird hierdurch wieder in Bariumkarbonat bzw. Bariumhydrokarbonat zurückverwandelt. Durch Ausspülung wird letzteres als kolloidales und als gelöstes Bariumhydrokarbonat in die Tiefe geführt und setzt sich mit den immer vorhandenen löslichen Sulfaten alsdann in den im Kluftlehm auskristallisierenden Baryt um. Wir sehen also, daß — abgesehen von der Grundvoraussetzung, dem zeitweisen Vorhandensein zum Umsatz ausreichender Alkalikarbonatmengen —, zur Anreicherung auch des der Feldspatverwitterung entstammenden Bariums im humiden Klima ein Lösungsumsatz zwischen Bariumsulfat und Alkalikarbonat, hauptsächlich unterhalb 25° C, stattfinden muß.

Aus den zahlreichen Untersuchungen über Feldspatzersetzung (es sei hier nur an einige experimentelle Arbeiten erinnert, so von A. DAUBRÉE [1879], A. S. CUSHMAN & P. HUBBARD [1908], O. TAMM [zuletzt 1934] und bes. an die, eine Mitwirkung der Kohlensäure berücksichtigenden Verwitterungsversuche von F. KÄSTNER & F. K. MAIER [1930]), sowie aus unserer Kenntnis der erhöhten Adsorption von Alkali in lehmigen Böden und in zersetzter Arkose (so M. DITTRICH 1903) geht hervor, daß die notwendigen Alkalimengen bei den Wendelsteiner Gesteinsverhältnissen ausreichend vorhanden waren. Die Aufrechterhaltung der alkalischen Reaktion ist dort besonders durch die Vegetationsarmut der Schutthänge und Lehmbildungen gesichert, unter der Lehmdecke lagert z. T. eine völlig zersetzte Arkoseschicht, im Gebiet der zerklüfteten silifizierten Arkose sind ferner größere, senkrechte zersetzte Rutschelzonen eingeschaltet u. ä. m.

Ähnliche Voraussetzungen sind auch für die Bariumzufuhr aus dem hangenden Gebiet gegeben. DORN's (1926, S. 554, 555) Beweisführung, mit der er die Lateralsekretions- und Deszensionstheorie für die Wendelsteiner Verhältnisse in der Hauptsache ablehnt, ist meines Erachtens nicht angängig. Gerade die Tatsache, daß in den nicht silifizierten, aber zumeist stark zersetzten Partien Schwerspat in der Regel nicht auftritt (bzw. sich nicht dauernd halten konnte), sich aber in den silifizierten Teilen konservieren und konzentrieren konnte, ist ein Beweis für die hier gegebenen günstigen Voraussetzungen exogener Bildungsweise. Auch ist der von mir in der verkieselten (fast nur frischen Orthoklas führenden) Arkose bestimmte Bariumgehalt verhältnismäßig so beträchtlich, daß eine Überschlagsberechnung die Entstehung aller Wendelsteiner Barytabscheidungen, selbst ohne Vorhandensein ursprünglicher Schwerspatimprägnation des Gesteins, hierdurch allein erklärt. Jedoch ist schichtenweise auch letztere Herkunft höchst wahrscheinlich, wie örtliche und regionale Beobachtungen lehren, die ich im Zusammenhang andernorts besprechen möchte; auch die lagerstättenartige Bildung am Fischleinsberg läßt die Mitwirkung von Schwerspat-„Restseifen“ vermuten.

In einer größeren Durchschnittsprobe von „Wendelsteiner Pflasterstein“, einer völlig silifizierten Arkose aus der spaltenfreien Zone des Jegel'schen „Neubrunches“, ermittelte ich einen Orthoklasgehalt von rd. 21,5% und einen Gehalt von 0,04(4 % Bariumoxyd. (Die Durchmusterung im Binokular und in Dünnschliffen ergab außer Quarz fast nur frischen, völlig eingekieselten Orthoklas.) 1 cbm dieser Arkose würde somit rd. 1,5 kg Schwerspat liefern können, wovon natürlich unter gewöhnlichen Umständen ein Teil an abfließende Wässer verloren geht.

Schließlich habe ich noch den Nachweis für die Umsetzung des Schwerspates mit Alkalikarbonat unter 25° C zu führen. G. BISCUIF (1847, S. 626/629) hatte planmäßige Versuche über den Lösungsumsatz von Schwerspat mit Alkalikarbonatlösungen bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt. Während dieser Umsatz von der Siedetemperatur bis zu 50° C herab bei einhalbstündiger Einwirkungsdauer der 4%igen Kaliumkarbonatlösung zwar mit abnehmender Temperatur entsprechend zurückging und bei 50° bis 52° C nur noch 1,63% der als Bodenkörper vorhandenen Schwerspatmenge betrug, ließen sich zwischen 50° und 25° C nur noch Spuren gebildetem Bariumkarbonats qualitativ nachweisen. Es nimmt heute Wunder, daß BISCUIF auch bei diesen tieferen Temperaturen den Versuch bereits nach ½ Stunde abbrach; er hat dies vielleicht in dem Bestreben getan, für die für natürliche Verwitterungslösungen auch nach einer gewissen Abdunstung meist noch zu hohe Alkalikonzentration ein zeitliches Gegengewicht zu schaffen. Eine analytische Fehlerquelle entdecken wir bei ähnlichen Versuchen H. ROSE's (1855). Es konnte ROSE noch nicht bekannt sein, daß Bariumsulfat in konzentrierteren Alkalichloridlösungen (welche beim Übersättigen seiner Filtrate mit Salzsäure entstanden), in erheblichem Maße löslich ist. Noch 1867 schrieb H. ROSE in sein Handbuch der Analytischen Chemie, 6. Aufl.: „Bei gewöhnlicher Temperatur wird die schwefelsaure Baryterde nicht durch kohlen saure Alkalien zersetzt.“ Diese oder ähnliche Angaben finden sich auch noch in den heutigen analytischen Handbüchern und hierauf stützte sich auch G. B. TRENER (1909) bei seinen physikalisch-chemischen Überlegungen über die Schwerspatbildung.

Nach einigen Vorversuchen mit größeren Flüssigkeitsmengen kam ich zu folgender analytisch sicher vergleichbaren Anordnung, die zwar nicht ganz physikalisch-chemischen Versuchsbedingungen entspricht, aber für die in der Natur herrschenden Verhältnisse einen genügenden Vergleichsmaßstab abgibt. Je 1 g Bodenkörper feingestoßener (etwas verunreinigter) Wendelsteiner Baryt aus dem Fischleinsberg wurde anfangs in 100 bis 250 ccm — später nur noch in 100 ccm — Meßkölbchen mit Kaliumkarbonatlösungen von verschiedenem Verdünnungsgrad mehrere Tage in einem Raum mit der Durchschnittstemperatur von etwa 20° C stehen gelassen und nur tagsüber 4mal durchgeschüttelt. (Vergleiche mit ständig bewegter Lösung waren mangels Schüttelapparat nicht durchführbar.) Außerdem wurden noch einige Versuche mit Neutralsalz-Zusätzen und Kaliumbikarbonatlösung gemacht. Die weiteren Einzelheiten sind der folgenden Versuchstabelle zu entnehmen.

Lösungsumsatz vom Wendelsteiner Kluftbaryt mit Kaliumkarbonat					
Versuch Nr.	Alkalikar- bonatgehalt in Gew. %	Schwerspat- umsatz in 100 ccm Lösung	Angew. Volum in ccm	Einwirk.- Dauer in Tagen	Durchschn. Zimmertemp. °C
A. Versuche mit Kaliumbikarbonat					
1	0,31	0,001(6	250	5	20°
2	0,58	0,001(9	250	3	20/21°
3	1,45	0,002(1	100	3	20°
B. Versuche mit Kaliumkarbonat					
4	0,4	0,007(7	250	5	19/20°
5	0,7	0,022(7	100	5	19/20°
6	1,0	0,033(4	100	5	19/20°
7	1,0	0,036(9	100	3	20/21°
C. Versuche mit Kaliumkarbonat und Neutralsalzen					
8	0,7 ¹⁾	0,020(4	100	5	19/20°
9	0,7 ²⁾	0,023(6	100	5	19/20°
10	0,7 ³⁾	0,005(8	100	5	19/20°
11	0,7 ⁴⁾	0,002(0	100	5	20°

Vorstehende Tabelle erweist Folgendes:

1. Stark verdünnte Lösungen von Kaliumbikarbonat gehen bei ca. 20° C fast keinen Lösungsumsatz. In der Natur tritt in den oberflächennahen, mehr oder weniger durchlässigen Boden- und Gesteinsschichten und in mit der Atmosphäre in Verbindung stehenden Klüften der Kaliumbikarbonatgehalt der Wässer gegenüber dem Kaliumkarbonat vollständig zurück (s. a. G. BODLÄNDER 1900), es würde daher hauptsächlich letzteres den Lösungsumsatz zu bewirken haben, wie auch aus meinen Versuchen hervorgeht.

Ob auch unter profunden Verhältnissen selbst bei höherer Kohlensäuretenion und erhöhter Temperatur Herauslösung von Schwerspat aus Gesteinsschichten vornehmlich durch Alkalibikarbonat bewirkt wird, erscheint mir etwas zweifelhaft. Versuche von P. CARLES (1901) scheinen mir diesbezüglich keine Beweiskraft zu besitzen.

2. Dagegen wird schon im geschlossenen Gefäß, in dem wegen baldigen Eintritts des Reaktionsgleichgewichtes die chemische Umwandlung von feinverteiltem Schwerspat mit verdünnter Kaliumkarbonatlösung sehr begrenzt ist, bereits bei einer Konzentration von 0,7% K_2CO_3 etwa 100mal mehr Schwerspat in leichter bewegliches Bariumkarbonat umgewandelt als Schwerspat in reinem Wasser gelöst werden kann. (Nach F. KOHLRAUSCH [1904, S. 355] etwa 0,00027 g natürlicher Schwerspat in 100 ccm H_2O bei 18° C.) In der Natur kann durch die häufige Ausspülung des hierbei entstehenden Alkalisulfats und Neuzuführung von Alkalikarbonat dieser

¹⁾ mit 0,5% Kaliumnitrat-Zusatz.

²⁾ mit 0,5% Natriumnitrat-Zusatz.

³⁾ mit 0,5% Natriumchlorid-Zusatz.

⁴⁾ mit 0,5% Natriumchlorid-Zusatz, jedoch mit 1 g gesiebttem Schwerspat-Bodenkörper mit Korngrößen zwischen 0,20—0,12 mm.

Auflösungsprozeß von ursprünglich schon vorhandenem oder als Zwischenbildung entstandenem Schwerspat eine bedeutende Beschleunigung erfahren bzw. vollständig zu Ende geführt werden. Somit sind auch verhältnismäßig rasch entstehende rezente Kluftbaryt-Anreicherungen, wie sie im Wendelsteiner Höhenzug in Erscheinung treten, auf diesem Wege möglich.

3. Bei Gegenwart kleiner Mengen der häufig vorhandenen, an sich die Löslichkeit des Schwerspates befördernden Mengen von Kalium- oder Natriumnitrat tritt keine wesentliche Erhöhung oder Erniedrigung des Lösungsumsatzes von Schwerspat mit Alkalikarbonat bei gewöhnlicher Temperatur ein. (Bei dem Versuch 8 ist die Zurückdrängung der elektrolytischen Dissociation durch Vermehrung des gleichen Kations etwas bemerkbar.) Im Hinblick auf das gänzlich verschiedene Verhalten des Natriumnitrat-Zusatzes ist dagegen die beinahe völlige Hemmung des Lösungsumsatzes durch den 0,5% Natriumchlorid-Zusatz zu einer 0,7%igen K_2CO_3 -Lösung fast rätselhaft. Versuch Nr. 11, der auch mit dem Versuchsergebnis von G. A. HULETT (1901) über eine gewisse Abhängigkeit der Löslichkeit des Schwerspatpulvers von seiner Oberflächenbeschaffenheit im Einklang steht, zeigt, daß hierbei auch eine den Umsatz hemmende Zusammenballung feiner Teilchen durch Natriumchlorid nicht im Spiele sein kann. Der diesem besonderen Verhalten zugrunde liegende Vorgang kann auch in der Natur eine Rolle spielen, vielleicht auch chemisch-analytisch bei Trennungen Verwertung finden.

4. Zusammenfassung der Ergebnisse und Folgerungen. A. Örtlich.

1. Die Barytabscheidungen im Wendelsteiner Höhenzug bei Nürnberg sind exogene Bildungen, die sich durch alkalische Verwitterungslösungen unter humiden Klimaverhältnissen in Klüften anreichern konnten. (Für eine thermale Entstehung ergaben sich keine beweiskräftigen Anhaltspunkte.)

2. Die vorwiegend kristallinen Kluftausfüllungen vom Typus des „Baryt I“ (nach P. DORN, 1926) stellen die Hauptmenge der nicht verquarzten Barytabscheidungen dar. Sie sind hauptsächlich oder vollständig erst in der jüngsten Vergangenheit entstanden, während der kristallische Typus „Baryt II“ DORN's zumeist schon bis zu Ende der (wärmeren) Tertiärzeit abgeschieden worden sein kann, zu welcher Zeit auch die Kieselsäurewanderung im wesentlichen aufhörte.

3. Beide erhalten gebliebene Ausscheidungsformen des Baryts sitzen auf Quarz oder verquarztem Gestein auf, „Baryt I“ kommt auch mit Limonit verwachsen vor. Das DORN'sche Successionsschema der Kluftmineralbildung, welches auf endogenen Voraussetzungen beruht, ist daher unzutreffend.

4. Hydrothermale Nachwirkungen des Tertiärvulkanismus lassen sich also im Keuper S. von Nürnberg nicht nachweisen.

5. In einer Wendelsteiner quarzitischen Keuper-Arkose wurde ein Gehalt von 0,04 Bariumoxyd nachgewiesen, bei einem durchschnittlichen Orthoklasgehalt der ursprünglichen (unverkieselten) Arkose von

mindestens 25 Gew.%. Beides steht im Einklang mit anderen Beobachtungen, welche auf eine auffällig rasche Verfrachtung von sedimentiertem Material aus dem östlichen Grundgebirge während der mittleren bis oberen Burgsandsteinzeit hinweisen.

B. Regional.

6. Die exogene Deutung der Wendelsteiner Barytvorkommen als vermittelt alkalischer Verwitterungslösungen entstandener Anreicherungen gestattet nunmehr eine völlige einheitliche Auffassung der Entstehung vieler augenfälliger Barytbildungen im fränkischen bunten Keuper, ebenso z. B. in Buntsandstein-Gebieten. Das in diesen Schichten angereicherte Barium dürfte sowohl aus verwitterndem Feldspat als aus Baryt-Seifenresten stammen, die mit den Schuttströmen aus Osten und Südosten herbeigeführt worden waren. Selbst noch im Zanklodonletten, der eingeschaltete Arkosebänke aufweist, dürften die häufiger auftretenden drusen- und krustenförmigen oder konkretionären Barytausscheidungen hierauf zurückzuführen sein. Vor allem können nunmehr auf diese Weise ganz einheitlich im exogenen Sinn die auffälligen Anhäufungen des Baryts im Burgsandstein von Wendelstein bei Nürnberg bis an den Jurarand bei Hilpoltstein erklärt werden (vgl. P. DORN, 1934). Die von DORN in letzterer Gegend aufgefundenen konkretionären Massenausscheidungen stellen wahrscheinlich ehemals durch alkalische Verwitterungslösungen mit Barium angereicherte Zonen im Bereich „fossiler“ Grundwasserschwankungen dar. Die hydrothermale Deutung kleinster Barytmengen in manchen Burgsandsteinsedimenten (B. WASSERSTEIN 1933, S. 373) halte ich ebenfalls für abwegig.

7. Nachdem bereits im Sediment-Bruchschollengebiet westlich des Oberpfälzer Waldes die Bildung von Eisen-, Blei- und Kaolin-Lagerstätten nicht mehr auf hydrothermale Vorgänge zurückgeführt werden muß (S. KLEIN 1930, 1932), läßt die ebenfalls nunmehr gesicherte exogene Deutung der Barytablagerungen im benachbarten südostfränkischen Keuper um so mehr die Aussage zu, daß der basaltische Tertiärvulkanismus schon in geringer Entfernung von den örtlichen Herden überhaupt keine derartigen perimagnetischen oder apomagnetischen Wirkungen mehr hinterlassen hat. Dasselbe dürfte in Beziehung auf die erwähnten Mineralanreicherungen auch für die größeren Störungslinien innerhalb dieser Gebiete gelten.

C. Geochemisch.

8. Der Lösungsumsatz von Baryt mit Alkalikarbonat kann im Verwitterungsbereich feldspatreicher Gesteine auch unterhalb 25°C bis zur vollständigen Wegführung des Bariums und zur Wiederanreicherung als Baryt im tieferen Horizont führen. Da schwer- oder undurchlässige Schichten und silifiziertes Gestein diese Art der Barytabcheidung besonders auf Klüften begünstigen, so ist auch in Gebieten tektonischer Störungen gerade diese Entstehungsmöglichkeit des Barytes mit zu berücksichtigen.

Angeführte Schriften.

BÄRTLING, R.: Die Schwerspatlagerstätten Deutschlands in geologischer, lagerstättenkundlicher und bergwirtschaftlicher Beziehung. Stuttgart 1911.

- BISCHOF, G.: Chemische Geologie, **1**, 1847.
- BODLÄNDER, G.: Über die Löslichkeit von Erdalkalikarbonaten in kohlensäurehaltigem Wasser. — Z. physik. Chemie, **35**, 1900.
- CARLES, P.: Baryt in sulfathaltigen Mineralwässern. — Ann. Chim. anal. appl., **7**, Paris.
- CUSHMAN, A. S. & HUBBARD, F.: Über Gesteinszersetzung unter dem Einfluß von Wasser. — Ref. N. Jahrb. Min. 1908, 2.
- DAUBREE, G. A.: Etudes synthétiques de géologie expérimentale. Paris, 1879.
- DITTRICH, M.: Chemisch-geologische Untersuchungen über Absorptionserscheinungen bei zersetzten Gesteinen I. — Mitt. bad. geol. Landesanstalt, **4**, 1903.
- DORN, P.: Geologie des Wendelsteiner Höhenzuges bei Nürnberg. — Diese Z., **78**, 1926.
- : Barytsandstein im oberen Burgsandstein von Hilpoltstein (Mittelfranken). — Jb. Oberrhein Geol. Ver. N. F. **23**, 1934.
- HULETT, G. A.: Beziehungen zwischen Oberflächenspannung und Löslichkeit. — Z. physik. Chemie, **37**, 1901.
- KÄSTNER, F. & MAIER, F. K.: Röntgenographische Studien an Kaolinen und Tonen. — Sprechsaal, Coburg, 1930.
- KLEIN, S.: Beurteilungsgrundlagen für die feinkeramisch verwendbaren Pegmatitsandvorkommen der Oberpfalz. — Ber. Deutsch. keram. Ges., **11**, Berlin 1930.
- : Die Bildungsweise der nutzbaren sedimentären Kaolinfeldspatsandvorkommen der nördlichen Oberpfalz und ihr Zusammenhang mit einem kretazisch-tertiären Urnab-Urvils-System. — Diese Z., **84**, 1932.
- : Paragenetische Verhältnisse und Bildungsweise der Mineralien und Pseudomorphosen des Wendelsteiner Höhenzuges bei Nürnberg. — Centrbl. Min., Abt. A, 1935.
- KNETSCH, G.: Der Keuper in der bayerischen Oberpfalz. — N. Jahrb. Min., Beil. — Bd. **60**, Abt. B, 1928.
- KOHLRAUSCH, F.: Die Löslichkeit einiger schwerlöslicher Salze im Wasser bei 18° C. — Z. physik. Chemie, **50**, 1904.
- KÜSTER, F. W.: Über die Trennung von Baryum, Strontium und Calcium durch gemischte Sulfat- und Carbonat-Lösungen wechselnder Zusammensetzung. — Verh. Ges. Deutsch. Naturf. u. Ärzte, 1899, II/1. Leipzig 1900.
- LAUBMANN, H.: Die Minerallagerstätten von Bayern r. d. Rh. — München 1926.
- MOOS, A.: Zur Bildung der Schwerspat- u. Erzgänge längs des Rheintalgrabens. — Centrbl. Min., Abt. B. 1925.
- RÖHRER, F.: Das Ganggebiet von Neuenbürg und Pforzheim. In HENGLEIN: Erz- und Minerallagerstätten des Schwarzwaldes. Karlsruhe 1925.
- ROSE, H.: Über die Zersetzung unlöslicher Salze vermittelt der Lösungen auflöslicher Salze. — POGGENDORF's Ann. Chem. Phys., **94**, 1855.
- SALOMON, W.: Das geologische Auftreten des Schwerspates in der Heidelberger Gegend und seine Beziehung zu einer alten Thermaltätigkeit. — Jb. Oberrhein Geol. Ver. N. F., **5**, 1915/16.
- TAMM, O.: Experimentelle Studien über die Verwitterung von Silikatmineralien. — Arkiv Kemi, Min. Geol., **11**, Stockholm 1934.
- TRENER, G. B.: Die Barytvorkommen von Me. Galisio bei Trient u. Darzo in Judikarien und die Genesis des Schwerspates. — Jb. K. K. Geol. Reichsanstalt, **58**, 1908. Wien 1909.
- VOGEL, A. jun. & REISCHAUER, C.: Über die Einwirkung des kohlensauren Kalis auf schwefelsauren Baryt. — N. Jb. Pharmaz., **9**, 1858.
- WASSERSTEIN, B.: Zur Petrogenesis des Burgsandsteins zwischen Nürnberg und Weißenburg i. B. mit besonderer Berücksichtigung der seltenen Bestandteile. — N. Jahrb. Min., Beil. Bd. **70**, Abt. B., 1933.
- WURM, A.: Morphologisch-tektonische Untersuchungen im Fichtelgebirge und Oberpfälzer Wald. — N. Jb. Min., Beil. B. **69**, Abt. B., 1933.

(Urschrift eingegangen am 2. März 1935.)