

ERNEST MECHÁČEK*

ZUR GEOCHEMIE DER HÄMATITE AUS DER SLOWAKEI

Abstract. Der Chemismus der Hämatiten von verschiedenen genetischen Typen wechselt nur selten. Die vorgelegte Arbeit befaßt sich vor allem mit der Chemismus hydrothormaler, sedimentärer und metasomatischer Hämatite.

Hämatit kommt in den West-Karpaten auf vielen Fundstellen verschiedener Genese vor. In dieser Arbeit sind die Resultate geochemischen Studiums der slowakischen Hämatit mit Berücksichtigung seiner Genese angegeben. Hauptsächlich handelt es sich um das Vorkommen folgender Elemente: V, Ti, Mn, No, Co, Mo (quantitativ), die übrigen Elemente nur semiquantitativ.

Geringe Aufmerksamkeit wurde bis jetzt der Literatur der Hämatit-Geochemie gewidmet. Hegemann Albrecht (1955), Lange (1957), Jurk — Šnjukov (1961), welche die Geochemie oxydischer Eisenminerale studierten, spezialisierten sich auf Magnetit, Hämatit hingegen bearbeiteten sie nur laufend. Die angeführten Autoren kamen zu dem Ergebnis, daß der Gehalt isomorpher Elemente in Hämatiten des gleichen genetischen Typs in weitem Bereich schwankt, weshalb auf dieser Grundlage in Hämatiten der genetische Typ nur schwer bestimmt werden kann.

Mit Hilfe der Separationsnadel wurden die Hämatite separiert, in schweren Lösungen gereinigt und zuletzt mit Hilfe der Binokularischen Lupe studiert.

Quantitative Spektralanalysen wurden auf dem Spektrograf ISP 22 hergestellt, Gleichstrom 220 V, Exposition 35'' mit Vorfunkten, Stromintensität 6 A, Graphitelektroden, Entfernung der Elektroden 38 mm. Jede Probe wurde 3-mal exponiert. Ausarbeitung der Methodik Dr. J. Jarkovský (Bratislava).

Als Basis wurde Fe_2O_3 verwendet, welches durch Auflösen von „ferrum reductum pulvis“ p. a. „Lachema“ in redestillierter verdünnter HNO_3 , Ausfällen mit NH_4OH und ein anderthalb Stunden dauerndes Glühen bei 600°C , gewonnen wurde. Das Lösen und Füllen wurde mehrmals wiederholt.

Röntgenometrisch wurde festgestellt, daß es sich um ein Hämatit handelt.

Die so gewonnene Basis enthielt noch sehr geringe Spuren von hauptsächlich Mn, Ti, V und Ni, welche durch eine geeignete Wahl der Parameter „entfernt“ wurden.

Die Standarde wurden aus Metalloxyden von spektraler Reinheit, d. h. aus Mn_3O_4 , V_2O_5 , TiO_2 , NiO , Co_3O_4 , MoO_3 in einer Weise zubereitet um Konzentrationen von 0,3—0,1—0,03—0,01—0,003 % zu erhalten.

Die Empfindlichkeit der Methodik ist: Mn 0,002 %, V 0,003 %, Ti 0,003 %, Ni 0,002 %, Co 0,02 %, Mo 0,002 %.

Bei Kobalt ist die Empfindlichkeit darum so niedrig, weil die üblich benützte Linie Co I 3453,505 Å, deren Empfindlichkeit ungefähr 0,003 % beträgt, wegen ihrer Lage auf einen zu dichten Hintergrund, welcher bei den Fe-Mineralen

* Prom. Geol. E. Mecháček, Lehrstuhl für Mineralrohstoffe und Geochemie, Naturwissenschaftliche Fakultät, Komenský Universität, Bratislava, Jiráskova 12.

Tabelle 1

Verwend. analyt. Linie des analys. Elementes in Å	Excitat. Potential in e V	Intensität nach Harrison		Verwend. Linie des Inneren Standard in Å	Excitat. Potential in e V	Intensität nach Harrison	
		Bogen	Funken			Bogen	Fun- ken
Mn 2801, 064	—	600 R	60	Fe I 2797, 775	5,34	150	80
V I 3183, 98	3,90	500 R	400 R	Fe I 3184, 896	3,95	200	150
Ti II 3361, 21	3,71	100	600 R				
Ti I 3361, 26	3,70	80 R	50 R	Fe I 3366, 789	6,38	50	25
Ni I 3050, 82	4,09	1000 R	—	Fe I 3055, 263	—	200	150
Co I 3044, 01	4,07	400 R	—	Fe I 3045, 078	4,98	150	100
Mo I 3170, 35	3,91	1000 R	25 R	Fe I 3178, 015	6,30	300	150

bedeutend ist nicht benützt werden konnte und so die Linie Co I 3044,01 Å benützt wurde, die zwar eine geringere Empfindlichkeit, jedoch auch geringere Hintergrundschwärzung aufweist.

Zu der Auswertung der quantitativen Spektralanalysen wurden diese Spektrallinien verwendet. Als innerer Standard wurde Fe verwendet (Tabelle 1).

Die Fe-Linien erschienen als geeignetster innerer Standard für die analysierten Elemente, da diese ähnliche, oder nur gering abweichende (Ti und Mo) physikalische Eigenschaften wie Fe aufweisen. Bei Versuchen, die Zweckmäßigkeit einer Verwendung der Fe-Linien und der Linien des analysierten Elements als analytischer Linienpaare festzustellen, wurde ermittelt, daß die Verdampfung von Ni und Co im Bogen zwischen den Elektroden der Verdampfung von Fe gleichkommt; die Verdampfung von Mn und V sehr ähnlich und die von Ti und Mo nur wenig unterschiedlich ist. Trotzdem ist es möglich Fe als inneren Standard für alle angeführten Elemente zu verwenden.

Chemismus der slowakischen Hämatite

Insgesamt wurden 38 Hämatite folgenden genetischen Typs analysiert: Sekretions-Gänge in Basalten, hydrothermale Eisenspat-Gänge, Eisenspat, Schwespat-Gänge, Gänge mit größeren Gehalt an Sulfiden, Skarne, sedimentärer Infiltrations-Typ, metamorphische Dislokalisierung (Tabelle 2).

In den Hämatiten wurden folgende Elemente festgestellt:

1. Elemente, die in sämtlichen Hämatiten vorkommen: V, Ti, Mn, Cr, Ni, Co, Cu, Al, Mg, Ca, Si.
2. In Hämatiten wenig vorkommende Elemente: Zn, Ag, Ga, Pb, Hg, As, Sn, W, Ba, Sr, Ge, Yb.

Überwiegend gehören diese Elemente zu den heterogenen Beimengungen. In gegenseitiger isomorpher Vertretung mit Fe^{3+} im Gitter des Hämatits können vorkommen: Ti, V, Mn, Ni, Co (?), Cu (?), teilweise Al und Mg.

Die Summe der Elemente, welche isomorph im Gitter des Hämatits gebunden sind, ist gering, sie erreicht max. 0,3—0,4 %, größtenteils schwankt sie aber rund um 1 %.

Titan: von den Elementen, die isomorph im Gitter des Hämatits gebunden sind, erreicht Ti die höchsten Werte. Der Inhalt variiert im Bereich innerhalb

Tabelle 2. Quantitative Spektral-Analyse der Hämatite (Analyse Dr. J. Jarkovský)

Gen. Typ	Probe Nr.	% V	% Ti	% Mn	% Ni	% Co
1	8	0,0630	0,0320	0,0030	cca 0,001	10^{-3} — 10^{-4}
	11	0,0910	0,0720	0,0089	0,003	10^{-3} — 10^{-4}
	18	0,0890	0,1120	0,0030	cca 0,001	10^{-3} — 10^{-4}
	37	0,0550	0,3000	0,1380	cca 0,001	10^{-3} — 10^{-4}
			bis 0,65			
2	2	0,0430	0,0035	0,0151	cca 0,001	10^{-3} — 10^{-4}
	a) 15	0,0057	0,0282	0,0680	cca 0,001	10^{-3} — 10^{-4}
	b) 1	0,0027	0,1040	0,0355	cca 0,001	10^{-3} — 10^{-4}
	3	0,0200	0,0066	0,0320	cca 0,001	10^{-3} — 10^{-4}
	4	0,0430	3020	0,0030	cca 0,001	10^{-3} — 10^{-4}
	5	0,0340	0,0095	0,0030	cca 0,001	10^{-3} — 10^{-4}
	7	0,0550	0,0110	0,0030	cca 0,001	10^{-3} — 10^{-4}
	16	0,0074	0,0410	0,0420	cca 0,001	10^{-3} — 10^{-4}
	17	0,0234	0,0370	0,0135	cca 0,001	10^{-3} — 10^{-4}
	c) 9	0,0182	0,0400	0,0460	cca 0,001	10^{-3} — 10^{-4}
	12	0,0151	0,1100	0,0062	cca 0,001	10^{-3} — 10^{-4}
	26	0,0044	0,0575	0,0660	10^{-4}	10^{-3} — 10^{-4}
	d) 14	0,0214	0,0650	0,0135	cca 0,001	10^{-3} — 10^{-4}
	19	0,0300	0,0360	0,0051	cca 0,001	10^{-3} — 10^{-4}
	e) 21	0,0245	0,1100	0,0575	cca 0,001	10^{-3} — 10^{-4}
3 a)	10	0,0148	0,1700	0,0510	10^{-4}	10^{-5} — 10^{-4}
	36	0,0115	0,0089	0,0159	cca 0,001	10^{-3} — 10^{-4}
	b) 25	0,0420	0,2000	0,0350	0,003	10^{-3} — 10^{-4}
	30	0,0275	0,0430	0,1000	0,003	10^{-3} — 10^{-4}
				bis 0,2	0,010	10^{-3} — 10^{-4}
4	33	0,0039	0,0340	0,0360	cca 0,001	10^{-3} — 10^{-4}
5	27	0,0295	0,0214	0,0550	cca 0,001	10^{-3} — 10^{-4}
	28	0,0028	0,0048	0,0030	10^{-4}	10^{-3} — 10^{-4}
6	32	0,0350	0,0300	0,0034	cca 0,001	10^{-3} — 10^{-4}
	29	0,0099		0,0030	10^{-4}	10^{-3} — 10^{-4}
	34	0,0065	0,0182	0,0030	10^{-4}	10^{-3} — 10^{-4}
7	23	0,0057	0,0030	0,0480	cca 0,001	10^{-3} — 10^{-4}

Erklärung zur Tabelle 2.

Genetischer Typ der Hämatite: 1. Hämatite der Sekretions-Gänge in basischen Gesteinen. 2. Hämatite aus hydrothermalen Gängen. 2a. Eisenspat-Schwerspat-Gänge. 2b. Schwerspat-Gänge \pm wenig Sulfide. 2c. Quarz-Spekularit-Gänge, 2d. Gänge in Werfen. 2e. Gänge mit höheren Gehalt von Sulfiden. 3. Hämatite metasomatischen Vorkommens. 3a. Metasomatische Eisenspat. 3b. Metasomatisches Vorkommen im Karbon (Bôrka). 4. Hämatite aus Skarnen (Vyhne). 5. Infiltrations-Hämatite. 6. Hämatite sedimentärer Lagerstätten. 6a. Sedimentäre Hämatite. 6b. Hämatite von Hydrothermal-Gängen in sedimentären Lagerstätten. 7. Bei Dislokations-Metamorphose entstandene Hämatite.

0,03—0,2 %. Hämatite aus hydrothermalen Gängen haben sehr wechselnden Ti Gehalt. Bei Dislokations-Metamorphose entstandene Hämatit und zwar in Bereich von 0,03—0,05 %. In den Sekretions-Gängen der basischen Gesteine ist der Ti-Gehalt am größten. Von den übrigen genetischen Typen ist überwiegend der Gehalt von Ti unter 0,1 %.

M a n g a n : Sein Vorkommen ist geringer als das Vorkommen von Ti. Dieses variiert max. 0,2 % (Dúbrava). Sein Vorkommen schwankt innerhalb des Bereichs von 0,003—0,07 %. Durchschnittlich größeren Gehalt an Mn haben Hämatite aus hydrothermalen Gängen und Hämatite, die bei der Dislokations-Metamorphose als Hämatite sedimentärer Herkunft entstanden sind.

V a n a d : Die Gehalte von V sind sehr gering. Sie bewegen sich größtenteils innerhalb des Bereichs von 0,002—0,02 %. V Gehalte von mehr als 0,1 % sind selten. Höheren Gehalt an V haben die Hämatite aus hydrothermalen Gängen, hauptsächlich die Hämatite von Sekretions-Gängen in basischen Gesteinen (0,05—0,15 %), hingegen Hämatite von Skarnen und sedimentären Vorkommen enthalten etwas weniger V.

N i c k e l und **K o b a l t :** Die Gehalte sind niedrig, vorwiegend 0,001 %. Höhere Gehalte an Nickel wurden nur in Hämatiten metasomatischen Vorkommens (Bôrky und Zádielská dolina) festgestellt.

Die übrigen Elemente wurden nur semiquantitativ bestimmt.

A l u m i n i u m und **M a g n e s i u m :** Beide Elemente können auch isomorph im Gitter-Hämatit gebunden sein. Mg in Form ($MgTiO_4$) (R a m d o h r 1950) und Al infolge des ähnlichen Ionen-Radius und des gleichen Gitter-Typs wie Korund (M a c h a t s c h k a 1953).

Die Mg-Gehalte schwanken von tausendstel bis hundertstel %, seltener auch bis 1 %. Die Mg- Gehalte sind öfters höher als Ti-Inhalte und darum müssen wir voraussetzen, daß Mg teilweise von mechanischen Beimengungen stammt. Öfters wurde beobachtet, daß Hämatite mit höheren Mg-Gehalt auch hohen Ti-Gehalt haben (Hämatite von Sekretions-Gängen im basischen Gestein).

Die Al-Gehalte sind bis ein hundertstel %, selten auch höher. Höchst-Gehalte (um 1 %) haben sedimentäre Hämatite.

Bei den übrigen Elementen beobachten wir einen deutlichen Zusammenhang zwischen ihren Gehalten in Hämatiten und zwischen den Charakter der Vererzung. Die Gehalte an Cu sind am höchsten in Hämatiten jener Gänge, welche eine erhöhte Menge an Cu-Mineralen haben (Mlynky, Rudňany). Sn und W treten in Hämatiten aus Skarnen (Vyhne), wo auch Scheelit festgestellt wurde, auf. Zn und Pb sind in größeren Mengen in den Hämatiten von Nižná Slaná, wo Sphalerite und Pb-Mineralen bekannt sind, Hg befindet sich in den Hämatiten von Rudňany, wo auch Zinnabaryt vorkommt.

Chemismus der Hämatite und Charakter der Nebengesteine

In den Hämatiten der Slowakei beobachtet man einen Zusammenhang zwischen ihrem Chemismus und dem Charakter der Nebengesteine. Novák (1962), setzt voraus, daß Hämatit, Magnetit und Ti-Mineralen, welche in den Zips-Gömörer Erzgebirge vorkommen, woher die analysierten Hämatite größtenteils stammen, während der alpinischen Regenerations-Mineralisations-Etappe entweder als Produkt der Stoffmobilisation von Nebengestein oder von Eisenspat entstanden sind.

Zwischen dem Chemismus der Hämatite des Zips-Gömörer Erzgebirges beobachtet man einen gewissen Zusammenhang. Hämatite der Sekretions-Gänge von basischen Gesteinen haben den höchsten V-Gehalt, mittleren Ti-Gehalt und niedrigen Gehalt an Mn. Beim Vergleich dieser Elemente, resp. ihres Gehaltes in basischen Gesteinen, ist das Verhältnis zwischen Ti und Mn beiläufig gleich. (Bei Hämatiten 1:5 bis 30, bei basischen Gesteinen 1:5 bis 20.) Hingegen veränderte sich das Verhältnis Ti:V. Wenn wir voraussetzen, daß Hämatite durch Mobilisation der Stoffe in Nebengestein entstanden sind, können wir die Veränderung des Verhältnisses Ti:V damit erklären, daß V kein selbständiges Mineral bildet und die ganze Menge, die sich befreite in Eisenoxyde übergang, hingegen bildet Ti auch selbständige Minerale.

Bei Hämatiten aus hydrothermalen Gängen beobachtet man keinen so ausgesprochenen Zusammenhang zwischen ihren Chemismus und dem Chemismus der Nebengesteine. Höheren V-Gehalt haben Hämatite jener Gänge, welche in der Höhe von größeren basischen Massiven entstanden oder direkt in denselben eingeschlossen sind (Rudňany, Mlynky).

Niedrige V-Gehalte haben Hämatite von Quarz-spekularischen Gängen in Phylit.

Bei den übrigen Elementen wurde kein Zusammenhang beobachtet. Ti-Inhalte der gleichen Gänge (Ruňany Droždiak-Gang) schwanken innerhalb weiterer Bereiche in Abständen von 0,003—0,1%.

Cr befindet sich immer in jenen Hämatiten, welche in basischen Gesteinen vorkommen.

Aus dem Angeführten ist ersichtlich, daß der Chemismus der hydrothermalen Hämatite aus dem Zips-Gömörer Erzgebirge in gewissen Maße durch den Charakter der umliegenden Nebengesteine beeinflusst ist. So können wir auch die größeren Unterschiede in seinen Chemismus erklären. In welchen Maße bei Nebengesteine den Mikrochemismus der Hämatite beeinflusst ist schwer zu bestimmen.

Abschluß

Die einzelnen genetischen Typen der Hämatite weisen keine ausgesprochenen Unterscheide im Chemismus auf. Die Gehalte der einzelnen Elemente in den Hämatiten bewegen sich innerhalb weiter Bereiche.

Die Durchschnitts-Gehalte für die einzelnen genetischen Typen sind in der Tabelle 3 angeführt.

Wie das geochemische Studium der Hämatite zeigt, wird ihr Chemismus irrtümlich von mehreren Faktoren beeinflusst:

1. Durch den Charakter der eigentlichen Hydrothermen.
 2. Durch den Charakter der Gesteine, durch welche die Hydrothermen.
- Gewisse Unterscheide im Chemismus sind aber vorhanden:

1. Die Hämatite der Sekretions-Gänge haben höchsten V-Gehalt (über 0,05%) und niedrigere Mn-Gehalte (bis 0,01 %).
2. Hydrothermale Hämatite haben sehr veränderliche Gehalte aller Elemente, wobei der V-Gehalt von max. bis 0,05% beträgt.
3. Metasomatische Hämatite haben einen erhöhten Mn-Gehalt (von 0,01% höher) und manchmal auch einen erhöhten Ni-Gehalt.
4. Sedimentäre Hämatite haben einen niedrigen Gehalt aller Elemente (bis 0,03—0,05%).

Tabelle 3. Durchschnitts-Gehalte Ti, Mn, V, Ni in Hämatiten der einzelnen genetischen Typen (in %)

Gen. Typ	V	Ti	Mn	Ni
1	0,005—0,15	0,03—0,1 (0,6)	0,003—0,01 (0,13)	0,001 (0,003)
2	0,003—0,05	0,003—0,5	0,003—0,06 (über 0,1)	0,001 (10 ⁻⁴)
3	0,01 —0,05	0,01—0,2	0,01—0,2	0,01—10 ⁻⁴
4	0,003	0,034	0,036	0,001
5	0,003—0,03	0,005—0,03	0,003—0,05	0,001—10 ⁻⁴
6	0,005—0,05	0,01—0,04	0,003—0,005	0,001—10 ⁻⁴
7	0,005—0,06	0,003	0,05—0,2	0,001—10 ⁻⁴

5. Durch Dislokations-Metamorphose entstandene Hämatite haben sehr veränderlichen Gehalt an Mikroelementen.

SCHRIFTTUM

Bernard J. H., Hanuš V., 1961: Die Stellung des Hämatits (Spekularits) und Magnetits in der Gesamtsukzession der hydrothermalen Lagerstätten vom Zips-Gömörer Erzgebirge. Věstn. Ústř. úst. geol. 34, 5, Praha. — Hegemann F., 1949: Zur Kristallochemie einiger Eisenminerale. Fortschritte der Mineralogie 28. — Hegemann F., Albrecht F., 1954—1955: Zur Geochemie oxydischer Eisenerze. Chemie der Erde 17, 2. — Ilavský J., 1958: Über die Beziehungen einiger Hämatitlagerstätten zu der hydrothermalen Vererzung der Siderite des Zips-Gömörer Erzgebirge. Geol. sbor. Slov. akad. vied 9, 1, Bratislava. — Jurk J., Snjukov J., 1951: Eisenoxyde im ukrainischen kristallinen Schild. Izd. AN SSSR, Moskva. — Lange H., 1957: Geochemische Untersuchungen an oxydischen Fe-Mineralien aus dem Elbingeröder Komplex. Geologie 6, 6/7, Berlin. — Machatschki F., 1953: Spezielle Mineralogie auf geochemischer Grundlage. Wien. — Máška M., 1957: Über die vortertiäre Metallogenese der Westkarpaten des Zips-Gömörer Erzgebirges (Slowakei). Geol. práce 46, Bratislava. — Novák Fr., 1961: Kriterien der alpinen Regenerationsprozesse auf hydrothermalen Lagerstätten in Gemeriden. Geol. práce 61, Bratislava. — Ramdohr P., 1950: Die Erzminerale und ihre Verwachsungen. — Varček C., 1962: Zonale Verteilung der hydrothermalen Vererzung im Zips-Gömörer Erzgebirge und Einfluß des Geologischen Milieu auf Charakter der Mineralisation. Geol. práce 60, Bratislava. — Varček C., 1962: Entwicklung der hydrothermalen Mineralisation in Zeit und Raum im Zips-Gömörer Erzgebirge. Geol. práce 61, Bratislava.

Zur Veröffentlichung empfohlen von B. Cambel.