©Geol. Bundesanstalt, Wien; download unter www.geologie.ac.at

Archiv für Lagerstättenforschung in den Ostalpen	Sonderband 2 Festschrift O. M. FRIEDRICH	167—180	Leoben 1974

Gesteinsmagnetische Untersuchungen an Magnesitproben aus der Veitsch

Von Hermann MAURITSCH (Leoben)

Einleitung

Die vorliegende Arbeit stellt den ersten Teil einer, vom Institut für Angewandte Geophysik der Montanistischen Hochschule Leoben geplanten, systematischen Bearbeitung der gesteinsmagnetischen Eigenschaften der Spatvererzungen in den Ostalpen sowie ihrer paläomagnetischen Interpretierbarkeit dar. Die Magnesite wurden dabei vor allem deshalb ausgewählt, weil sie in verschiedenen geologischen Stockwerken (Altkristallin, Silur, Devon, Karbon und Trias) vorkommen, wodurch sie für paläomagnetische Untersuchungen von Interesse sein könnten. Ein weiterer Hinweis auf ihre Verwendbarkeit waren die sehr guten Ergebnisse, die von HANUS, V. und KRS, M. 1963 von den Magnesiten von Bankov publiziert wurden.

Die Probennahme

Die Proben wurden in Form von 5 bis 8 cm langen Kernen mit einer Handbohrmaschine (mit Diamantbohrkrone und Wasserspülung) direkt aus dem Anstehenden entnommen. Die Anzahl der Probenpunkte, die möglichst gleichmäßig über den Magnesitkörper verteilt wurden, betrug 36 und die Anzahl der Kerne pro Aufschluß 6 bis 8. Einige Probenpunkte wurden dabei in gut sichtbare Störungen gelegt, um den Einfluß der offensichtlich jungen Tektonik (BRIEGLEB, D., 1969) studieren zu können. Da im Magnesit keinerlei Lagerungsparameter gefunden werden konnten, wurden im gut aufgeschlossenen Hangenddolomit (oberes Visé) an 10 Probenpunkten 68 Kerne genommen und SS eingemessen.

Messung der „Natürlichen Remanenten Magnetisierung" (NRM)

Die Messungen der NRM wurden an einem Spinnermagnetometer der Firma „digico" (MOLYNEUX 1967) durchgeführt. Dafür wurde je Aufschluß eine

©Geol. Bundesanstalt, Wien; download unter www.geologie.ac.at

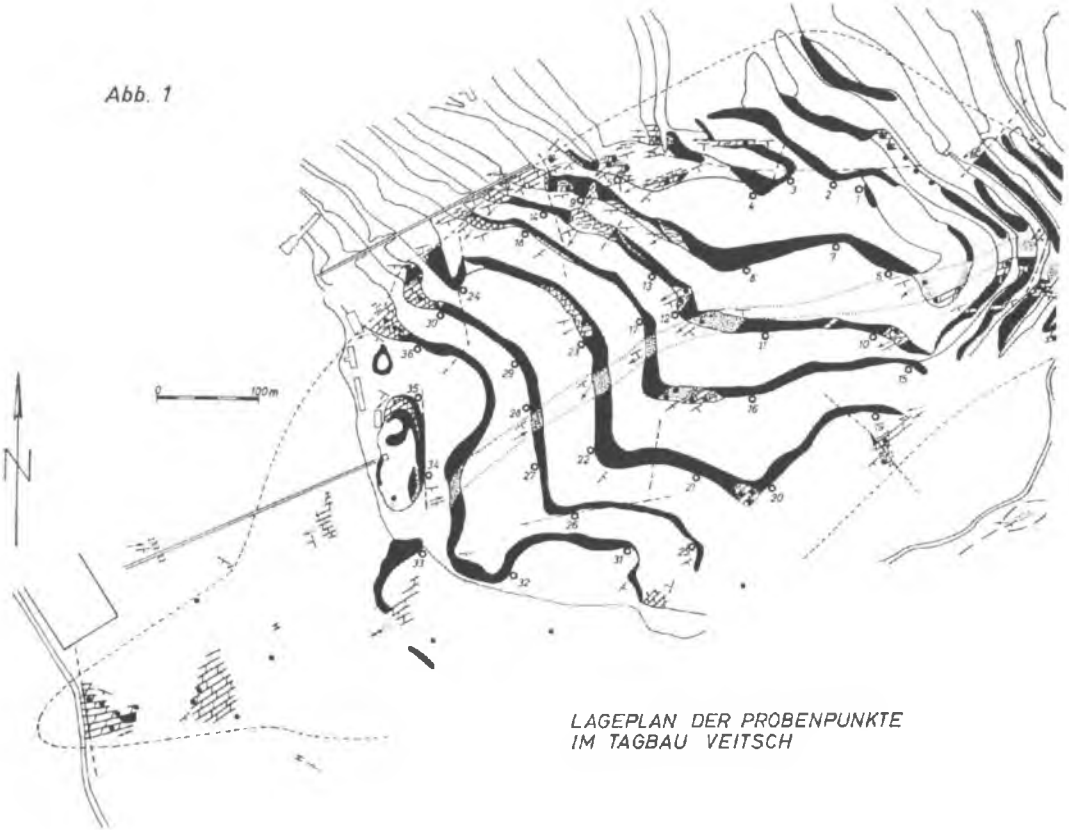


Abb. 1. Verteilung der Probenpunkte im Bereich der Magnesitlagerstätte am Sattlerkogel in der Veitsch

©Geol. Bundesanstalt, Wien; download unter www.geologie.ac.at

Probe ausgewählt. Schon die ersten Messungen ergaben, daß die Proben zwar eine Remanenz zeigen, die aber in vielen Fällen nahe der Leistungsfähigkeitsgrenze des Gerätes lag. Man kann sich dann allerdings so helfen, daß man die Proben mehrfach mißt und direkt über den Computer des Gerätes einen Mittelwert errechnet. Die Meßzeit pro Probe wird dann allerdings sehr lang, sie betrug bei Mehrfachmessungen bis zu 2,5 Stunden; die dabei erzielten Ergebnisse rechtfertigen jedoch den großen Aufwand.

Die Proben wurden dann thermisch schrittweise abmagnetisiert, wobei sich bei ca. 80 % der Kerne im Temperaturbereich zwischen 200 und 300° C eine starke Abnahme der NRM (von $1{,}0 \times 10^{-6}$ emu/ccm auf unter $5{,}0 \times 10^{-8}$ emu/ccm) einstellte. Für dieses Verhalten boten sich zwei mögliche Erklärungen an; erstens könnte der Träger der Remanenz ein Mineral sein, dessen Curiepunkt in diesem Temperaturbereich liegt und zweitens, falls der Träger der Remanenz Hämatit oder Magnetit und sehr feinkörnig ist, superparamagnetisches Verhalten zeigen (CREER 1961, DUNLOP 1973). DUNLOP 1973 a zeigte, daß der Grenzwert für Magnetit bei 0,03—0,035 µm, bei Raumtemperatur liegt.

Diese Überlegungen führten zu einer systematischen Untersuchung des Materials, deren erster Schritt die J_i-H-Abhängigkeit war.

J_i-H-Abhängigkeit

Die Abhängigkeit der induzierten Magnetisierung von einem Feld (H_{ex}) ist eine für die verschiedenen Materialien spezifische Eigenschaft. Sie ist daher ge-

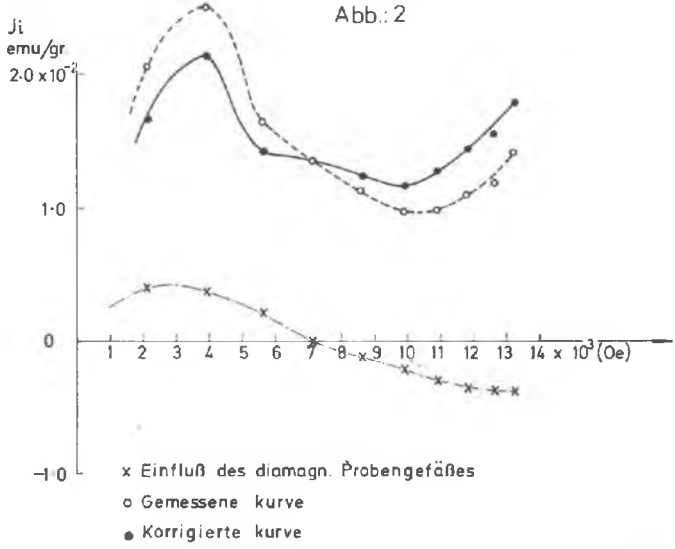
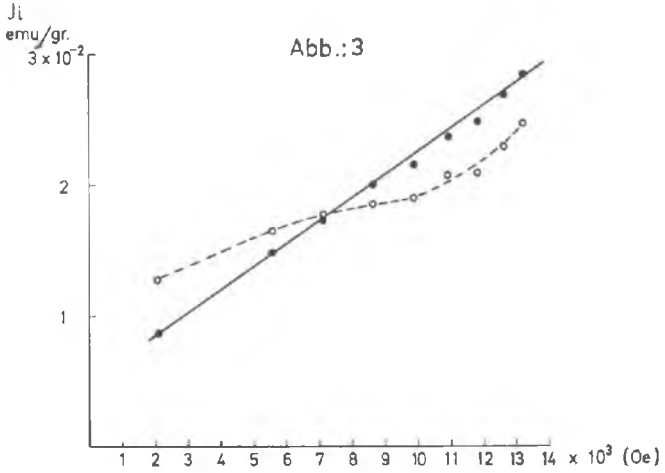


Abb. 2. J_i-H-Abhängigkeit für Magnesit und das Probengefäß

©Geol. Bundesanstalt, Wien; download unter www.geologie.ac.at

eignet, Aufschluß über die im Probenmaterial geführten Magnetika zu geben. Die Messungen wurden mit dem sogenannten „Collinson-Thermobalance" durchgeführt, wobei die eingewogene Probe zwischen zwei Gradientenpolen, kontinuierlich mit steigender Feldstärke, gewogen wird. Die Probenmenge betrug dabei, je nach Intensität, 100 bis 200 mgr. Das Probegefäß ist aus Quarzglas gefertigt, wodurch sich bei schwach magnetisierten Proben ein starker, diamagnetischer Effekt ergibt. Wie in Abb. 2 dargestellt, ist aber nicht nur das Probengefäß, sondern auch der reine (aus großen Einzelkristallen gewonnene Probe) Magnesit diamagnetisch. Bei höheren Feldstärken (über 11 kOe) überwiegt dann der paramagnetische Einfluß des Eisenkarbonats ($FeCO_3$).

Wie wichtig die genaue Erfassung des diamagnetischen Einflusses ist, wird in den Abbildungen 3 und 4 gezeigt. Die strichlierte Kurve ist darin immer die



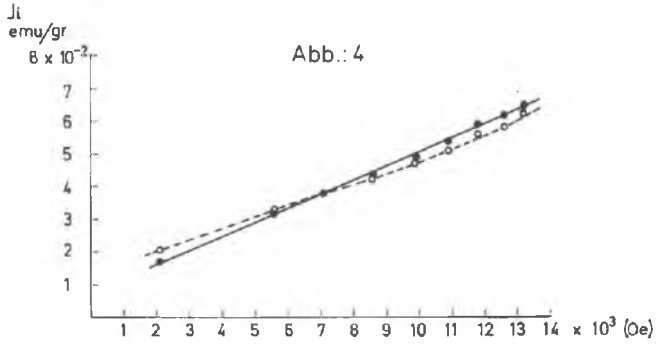


Abb. 3 und Abb. 4. J_i-H-Abhängigkeit für Paramagnetika im Magnesit

©Geol. Bundesanstalt, Wien; download unter www.geologie.ac.at

gemessene und die voll ausgezogene Kurve die korrigierte. Die in den gemessenen Kurven bis 10 kOe scheinbar vorhandenen ferromagnetischen Eigenschaften verschwinden in den korrigierten Kurven vollständig und es ergibt sich eine Gerade, die eindeutig auf Paramagnetica weist. Weiters ist aus den Kurven zu entnehmen, daß sie nicht durch den Ursprung gehen, was bedeutet, daß ein geringer Anteil eines Ferri bzw. Ferromagnetikums im Material vorhanden ist. Die Eigenschaft des Minerals, bereits bei einer Feldstärke von 2 kOe gesättigt zu sein, deutet sehr stark auf Magnetit.

Zur genaueren Identifizierung der Mineralien die magnetische Eigenschaften tragen, wurde in der Folge die Temperaturabhängigkeit der induzierten Magnetisierung bei konstanter Feldstärke untersucht.

J_i-T-Abhängigkeit

Auch diese Messungen wurden mit dem „Collinson-balance" durchgeführt. Die pulverisierte Probe wird in das Quarzglasgefäß eingewogen und etwa 2 mm oberhalb eines Thermoelementes aufgehängt. Thermoelement und Probe befinden sich in einem Quarzglasrohr (Innendurchmesser = 30 mm), an dessen Außenseite im Bereich der Magnetpole die Heizwicklung befestigt ist. Es ist so möglich, die Probe kontrolliert zu erhitzen und dabei zu wägen. Die Feldstärke, bei der die Messungen durchgeführt wurden, betrug 8580 Oe. Eine geringere Feldstärke war nicht möglich, da dann das Signal zu schwach wurde und in der Größenordnung des „noise" lag. Die so erzielten Ergebnisse sind in den folgenden Abbildungen dargestellt. Abb. 5 zeigt sowohl in der Aufheizkurve

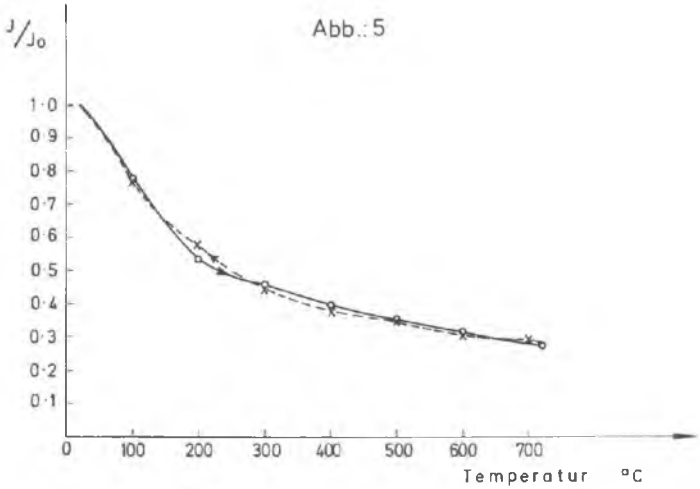


Abb. 5. J/J_0-Temp. Abhängigkeit zeigt paramagnetischen Kurvenverlauf

©Geol. Bundesanstalt, Wien; download unter www.geologie.ac.at

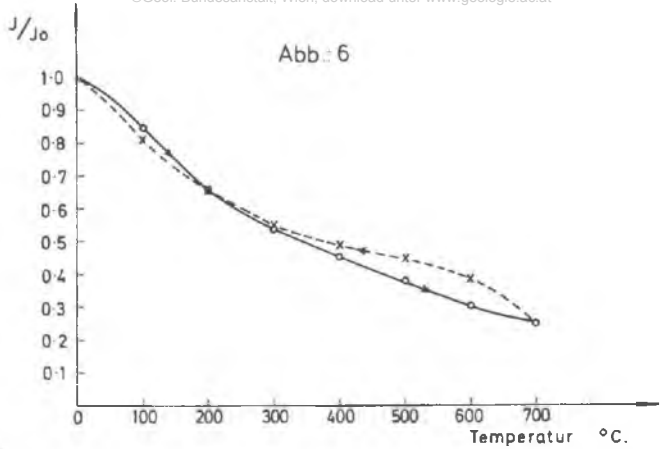
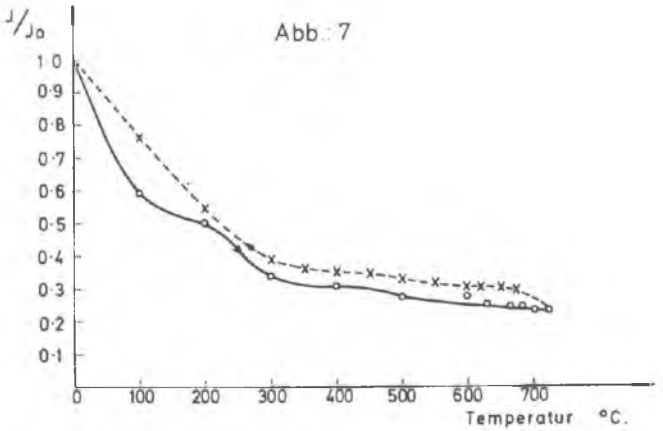


Abb. 6. Paramagnetischer Kurvenverlauf mit starkem Einfluß des Gewichtsverlustes der Probe in Folge der CO_2-Abgabe

als auch in der Abkühlungskurve einen rein paramagnetischen Verlauf, der auf Grund der aus den Analysen bekannten Eisenkarbonatführung (ca. 5—7 Gew.% $FeCO_3$ MEIXNER 1953) zu erwarten war. Die nächste Abbildung, Abb. 6, zeigt einen ebensolchen Verlauf, nur sieht man, daß sich die beiden Kurven nicht so gut decken. Dieser Effekt ergibt sich aus der Schwierigkeit bei der Ermittlung des Curiepunktes, speziell bei den Magnesiten und Dolomiten, da diese Materialien im Temperaturbereich zwischen 300 und 700° C den größten Teil ihrer Kohlensäure abgeben. Der Prozeß geht bis ca. 1200° C, ist aber für die hier erläuterten Untersuchungen nur bis 700° C interessant (Abb. 12). Wie



©Geol. Bundesanstalt, Wien; download unter www.geologie.ac.at

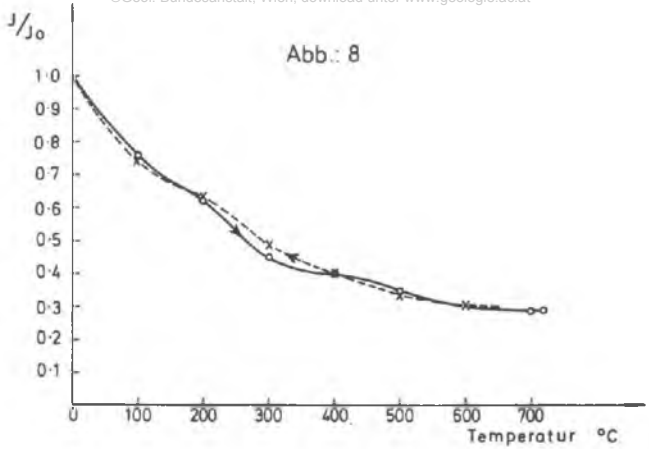
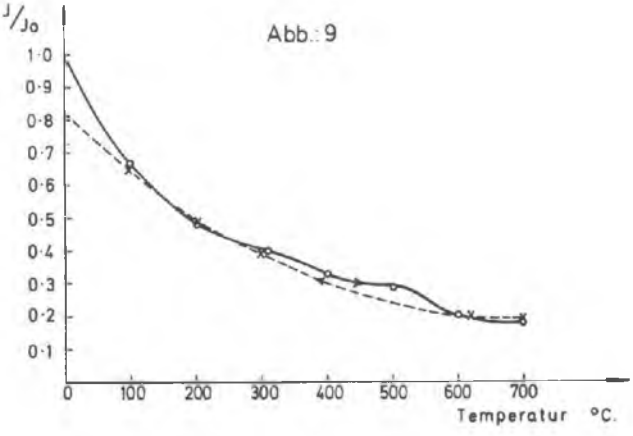
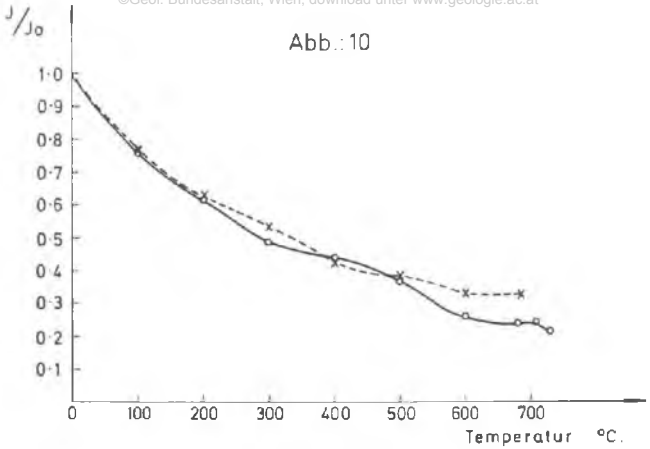


Abb. 7 und Abb. 8. Der Kurvenverlauf zeigt den Curiepunkt des Pyrrhotins bei 300° C

aus den Abbildungen 7 und 8 zu ersehen ist, zeigt der Kurvenverlauf bei etwa 280 bis 300° C einen Knick, der einem Curiepunkt entspricht. Dieser Curiepunkt ist typisch für Pyrrhotin (FeS_{1+x}). Von allen Eisensulfiden ist FeS_{1+x} ($0 < x \leq 0{,}14$) das einzige Mineral, das eine Remanenz zeigt. Es ist bei Zimmertemperatur antiferromagnetisch (NAGATA 1961). Wie in Abb. 7 zu ersehen ist, macht die Abkühlungskurve den Knick im Bereich des Curiepunktes nicht mit, sondern zeigt einen paramagnetischen Verlauf. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß der Schwefel während der Aufheizung auf 730° C verbrennt und damit auch die antiferromagnetischen Eigenschaften verloren gehen.



©Geol. Bundesanstalt, Wien; download unter www.geologie.ac.at



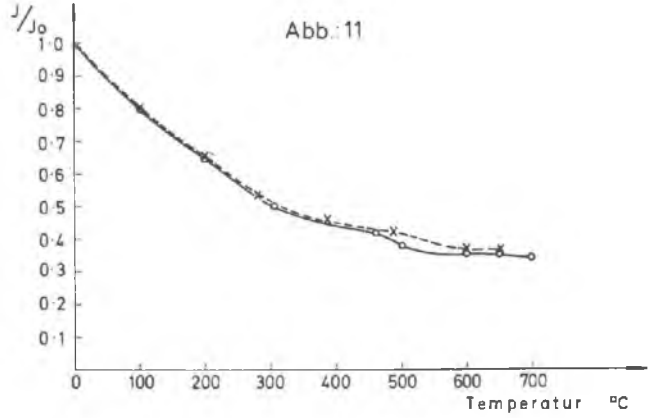


Abb. 9, 10 und Abb. 11 zeigen Curiepunkte zwischen 550 und 600° C für Magnetit. Die Kurve der Abb. 11 zeigt den Curiepunkt der Probe nach Aufheizen der Probe bei 650° C

Der zweite Kurventyp, der gemessen wurde, wird in den Abbildungen 9 bis 11 dargestellt. Man erkennt darin mehr oder weniger deutlich einen Curiepunkt bei etwa 580° C. Dies entspricht dem Curiepunkt von Magnetit. Auch hier erkennt man wieder den störenden Effekt des Gewichtsverlustes, wodurch sich die Kurven zum Teil nicht decken. In Abb. 9 ist ferner zu sehen, daß der Magnetit bei weiterer Erhitzung offenbar oxydiert und beim Abkühlen daher paramagnetisches Verhalten zeigt. Die Kurve in Abb. 11 stellt die Zweitmessung derselben Probe wie in Abb. 10 dar, womit gezeigt werden sollte, daß der

©Geol. Bundesanstalt, Wien; download unter www.geologie.ac.at

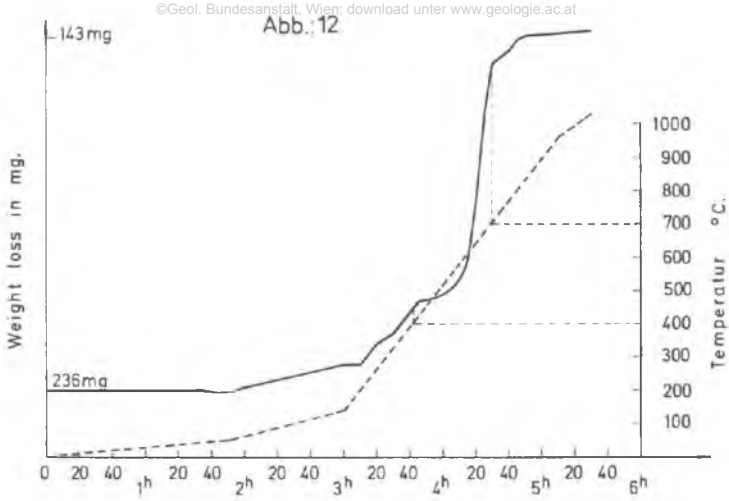


Abb. 12. Die Kurve zeigt den Gewichtsverlust in mgr. bei steigender Temperatur. (DTG-Analyse)

Curiepunkt auf Grund der Oxydation des Magnetits im ersten Versuch viel sicherer war als im zweiten. Was nun diesem Magnetit zum Teil widersprach, war die Tatsache, daß der Großteil der untersuchten Proben die Remanenz bei 300° C verlor. Dies führte zu der Überlegung, daß der Magnetit bei der Aufheizung aus dem Eisenkarbonat entstehen könnte.

Etwa nach der Gleichung: $3\,(FeCO_3) + 1/2\,O_2 = Fe_3O_4 + 3\,CO_2$, wobei auch eine Umwandlung aus dem Eisenoxyd Wüstit (FeO) nach der Gleichung $3\,FeO + CO_2 = Fe_3O_4 + CO$ möglich, aber nicht sehr wahrscheinlich erscheint. Es könnte jedoch durch ein Experiment mit Abgaseanalyse möglicherweise leicht nachgewiesen werden.

Um diese Frage zu klären, wurde versucht, das Material im Erdfeld nach schrittweiser Erwärmung zu magnetisieren. Dazu wurden die Proben im feldfreien Raum erwärmt und im Erdfeld abgekühlt. Die Ergebnisse sind in Abb. 13 dargestellt. Man ersieht daraus, daß die Initialverhältnisse bis 200° C ziemlich konstant bleiben. Bei weiterer Erwärmung bricht die Initialremanenz zusammen und ist bei 300° C bei den meisten Proben nicht meßbar. Wird die Temperatur weiter erhöht, so stellt sich eine stete Zunahme der Intensität ein (10^{-7} auf 10^{-4} emu/ccm). Aus dem Kurvenverlauf kann geschlossen werden, daß die Umwandlung von Eisenkarbonat in Magnetit und dessen weitere Oxydation über den gesamten Temperaturbereich von 300 bis 700° C stattfindet. Wie aus dem Verlauf der voll ausgezogenen Kurve zu ersehen ist, war in diesem Material keine meßbare Initialremanenz festzustellen, sodaß der Anstieg der

©Geol. Bundesanstalt, Wien; download unter www.geologie.ac.at

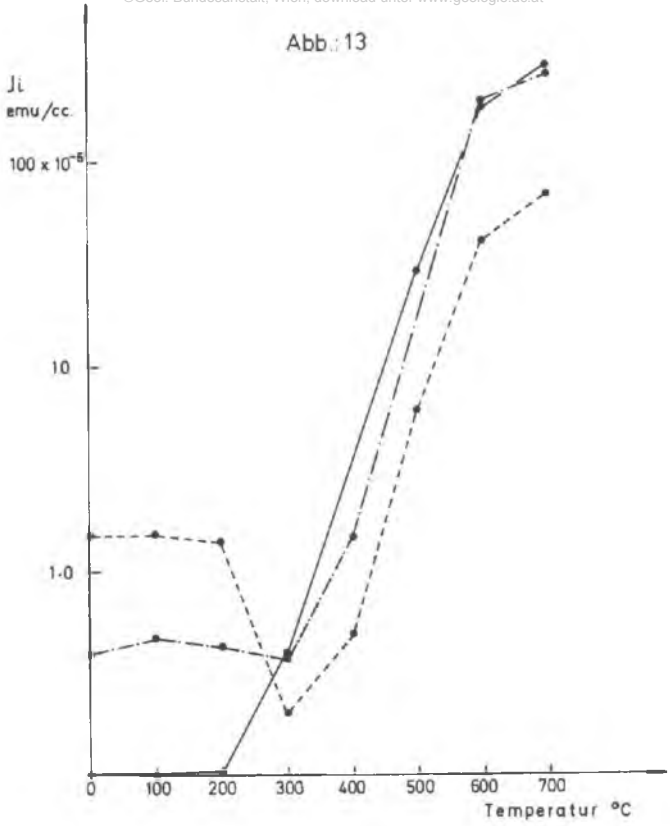


Abb. 13. Die Kurven der partiellen Aufmagnetisierung zeigen den Wechsel der Remanenz mit steigender Temperatur und Oxydation

Kurve mit dem Beginn der Magnetitbildung zusammenfällt. Diese Kurven beweisen aber, daß die bei den J_i-T-Untersuchungen festgestellten Curiepunkte zwar einen Magnetit anzeigen, der aber für die paläomagnetische Interpretation wertlos ist. Weiters kann festgestellt werden, daß bei Magnesiten, sofern thermisch abmagnetisiert wird, die Proben höchstens bis 200° C erwärmt werden dürfen. Es empfiehlt sich allerdings bei Magnesiten, sofern sie für paläomagnetische Untersuchungen verwendet werden, die Wechselfeldabmagnetisierung anzuwenden.

©Geol. Bundesanstalt, Wien; download unter www.geologie.ac.at

Tieftemperaturversuch

Diese Untersuchungen wurden durchgeführt, um erstens zu überprüfen, ob das bei der Erwärmung entstehende Mineral tatsächlich Magnetit oder aber ein Magnesiumferrit ist und zweitens, ob in den thermisch unbeeinflußten Proben ein primärer Magnetitanteil festzustellen ist.

Die Verwendbarkeit des Tieftemperaturversuches zur Identifizierung von Magnetit beruht auf der Tatsache, daß der Magnetit bei Abkühlung unter eine Temperatur von 118° K oder —155° C das Kristallgitter von kubisch zu orthorhombisch wechselt. Dieser Gitterwechsel verursacht markante Änderungen der magnetischen und elektrischen Eigenschaften, von denen man sich die magnetischen bei den hier durchgeführten Experimenten zu Nutze macht. Kühlt man Magnetit schrittweise ab und mißt dabei die Änderung des magnetischen Momentes der Probe, so stellt man fest, daß das Moment im Bereich der Wechseltemperatur gegen Null abnimmt. Erwärmt man die Probe wieder (im feldfreien Raum) so nimmt das Moment wieder zu. Dieser Effekt wird als „memory-Effekt" bezeichnet und ist in seinen Grundlagen noch nicht erforscht (STACEY, F. D. — BANERJEE, S. K.). Bei schwachen Proben, wie sie die Magnesite darstellen, versucht man die Gitterwechseleigenschaft des Magnetit so nachzuweisen, daß man die Probe zuerst mit flüssigem Stickstoff auf —196° C abkühlt, in einem Feld von einigen kOe sättigt und dann im feldfreien Raum wieder auf Zimmertemperatur erwärmt (NAGATA, KOBAYASHI, FULLER 1964, RUNCORN, COLLINSON, O'REILLY, STEPHENSON, BATTEY, MANSON, READMAN 1971). Das magnetische Moment wurde beim gegenständlichen Experiment mit einem astatischen Magnetometer gemessen und dann die Änderungen des Momentes vs. Temperatur aufgetragen.

Diese Experimente wurden mit thermisch unbeeinflußten und mit auf vorher 650° C aufgeheizten Proben durchgeführt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 14 dargestellt. Man erkennt darin, daß die ausgezogenen Kurven, die die unbeeinflußten Proben darstellen, bei etwa —160° C eine Unstetigkeit aufweisen, die einen Gitterwechsel anzeigt. Auf Grund der Tatsache, daß die Temperatur für Magnetit etwas hoch und die Unstetigkeit recht schwach ist, deutet darauf hin, daß der Magnetit nicht rein, sondern in Form einer Spinellphase — etwa des Magnesiumsferrites — ($MgFe_2O_4$) vorliegt.

Bei Betrachtung der strichlierten Kurven muß man feststellen, daß keine signifikante Unstetigkeit feststellbar ist, sieht man von der sehr schwachen der untersten Kurve im Temperaturbereich zwischen —140 und —145° C ab. Diese Temperatur würde der obersten Grenztemperatur für reinen Magnetit entsprechen. Da Nebengemengteile wie Magnesium, Titan u. a. in sehr geringer Anreicherung den Gitterwechsel weitgehendst verwischen bzw. im Kurvenverlauf vollständig vernichten (WILLIAMS 1971), wäre dies ein indirekter Beweis für den Magnesiumferrit.

©Geol. Bundesanstalt, Wien; download unter www.geologie.ac.at

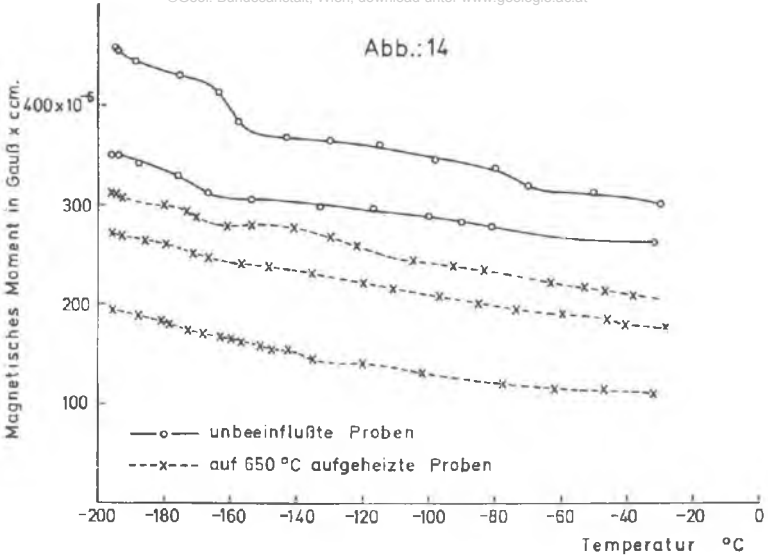


Abb. 14. Die ausgezogenen Kurven zeigen eine schwache Magnetit-Transition (Gitterwechsel von kubisch zu orthorhombisch). Die anderen Kurven zeigen keine signifikante Unstetigkeit

Zusammenfassung

Abschließend kann festgestellt werden, daß das thermische Verhalten des Trägers der magnetischen Initialverhältnisse, des Pyrrhotin, geklärt werden konnte. Ferner kann festgestellt werden, daß neben dem Pyrrhotin eine geringe und unregelmäßig im Magnesit aber feinst verteilte Magnetitführung vorhanden ist. Weiters wurde das Temperaturverhalten des Eisenkarbonates ($FeCO_3$) untersucht und der Oxydationsweg vom $FeCO_3$ über den Magnetit Fe_3O_4 den Hämatit Fe_2O_3 zum Magnesiumferrit $MgFe_2O_4$ beschrieben. Wenngleich auch einzelne Ergebnisse noch durch chemische Analysen abzurunden sein werden, sollte diese Arbeit doch den nötigen Aufschluß über die Eignung des Spatmagnesits für paläomagnetische Untersuchungen gegeben haben.

Danksagung

Es ist dem Autor ein aufrichtiges Bedürfnis, allen die an der Ermöglichung der Durchführung dieser Untersuchungen maßgeblich beteiligt waren, herzlich zu danken, allen voran Herrn Professor S. K. RUNCORN für die Aufnahme

©Geol. Bundesanstalt, Wien; download unter www.geologie.ac.at
in seinen Stab und die Erlaubnis der uneingeschränkten Benützung aller Institutseinrichtungen sowie Herrn Prof. Dr. F. WEBER für die einjährige Freistellung von seinem Institut. Ferner gilt mein Dank allen Mitarbeitern des Departments in Newcastle, besonders aber den Herren Dr. TARLING, Dr. COLLINSON, Dr. O'REILLY, Dr. STEPHENSON und Dr. HAUPTMANN für die zahlreichen Diskussionen und erhaltenen Anregungen. Den Herren Prof. Dr. FRIEDRICH und Dr. HADITSCH sei ebenso für die zahlreichen Fachgespräche und die Möglichkeit der Veröffentlichung im „Archiv" aufrichtig gedankt.

Ein besonderer Dank gilt auch dem Bundesministerium für Wissenschaft und Kunst, das mit einem einjährigen Stipendium die finanzielle Grundlage für den Aufenthalt in Newcastle schuf, sowie dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die finanzielle Unterstützung bei der Probengewinnung.

Abstracts

Starting from the point of view that the magnesites occur in different geological formations (Silurien, Devonian, Carboniferious and Triassic) it was interesting to find out how far theycould be used for paleomagnetic measuremenst and interpretations. Therefore a feasibility study was undertaken which included rock magnetic experiments.

The J_i-H dependance shows the magnesites to be paramagnetic, with a ferromagnetic component from starting point to 2 kOe.

The J_i-T dependance shows a curie point at 300° C which is due to be pyrrhotite (FeS_{1+x}) and another one between 550 and 600° C which is due to magnetite. Changes in the partial remanence after each step of increasing temperature and cooling in the earth's field shows, that the breakdown of $FeCO_3$ and the formation of magnetite Fe_3O_4 starts at abourt 200° C. With increasing temperature the magnetite becomes more and more oxidized to hematite Fe_2O_3 and possibly at higher temperatures to magnesiumferrites $MgFe_2O_4$. The low-temperature curves show a weak transition at —155° C (118° K) in the full drawed curves, which proves, that there must be some pure magnetite. Most of the curves however, do not show this transition, the possible reason being the presence of magnesium.

©Geol. Bundesanstalt, Wien; download unter www.geologie.ac.at

Ausgewählte Literatur

BRIEGLEB, D., 1969: Geologie der Magnesitlagerstätte am Sattlerkogel in der Veitsch. Dissertation an der Mont. Hochschule in Leoben.

FRIEDRICH, O. M.: 1959: Zur Genesis der ostalpinen Spatmagnesit-Lagerstätten. Radex-Rdsch. 1959.

HANUS, V. — KRS, M., 1963: Paleomagnetic Dating of Hydrothermal Mineralisation on Example of Spissko-gemerske Rudohorie, Area — Czechoslovakia. Rozpravy Cechoslovenske Akademie Ved.

HAUPTMANN, Z., 1974: High Temperature Oxidation, Range of Non-Stoichiometry and Curie Point Variation of Cation Deficient Titanomagnetite $Fe_2 . 4Ti_{0 . 6}0_{4+\gamma}$. Geophys. J. R. astr. Soc. 1974.

HOYE, G. S. — O'REILLY, W., 1973: Low Temperature Oxidation of Ferro-Magnesian Olivines — A Gravimetric and Magnetic Study. Geophys. J. R. astr. Soc. 1973, 33, 81—92.

MEIXNER, H., 1953: Mineralogische Beziehungen zwischen Spatmagnesit- und Eisenspatlagerstätten der Ostalpen. Radex Rdsch. 1953.

NAGATA, T., 1961: Rock Magnetism. Maruzen Co. Ltd. Tokyo.

RICHARDS, J. C. W. u. a., 1973: A Magnetic Study of Titanomagnetite Substituted by Magnesium and Aluminium. Physics of the Earth and Planetary. Interiors, 7, 1973.

RUNCORN, S. K. u. a.: 1971: Magnetic Properties of Apollo 12 Lunar Samples. Proc. R. Soc. Lond. A. 325, 1971.

STACEY, F. D. — BANERJEE, S. K., 1974: The Physical Principles of Rock Magnetism. Elsevier 1974.

WILLIAMS, D., 1970: Low-Temperature Transition in Titanium-Doped Magnetite. M. Sc. Thesis in der Universität Newcastle.

Anschrift des Verfassers: Dipl.-Ing. Dr. Hermann MAURITSCH
Institut für Angewandte Geophysik
Montanistische Hochschule
A-8700 Leoben
(Department of Geophysics and Planetary Physics
School of Physics.
The University of Newcastle upon Tyne NE 1 7RU)

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Archiv für Lagerstättenforschung in den Ostalpen

Jahr/Year: 1974

Band/Volume: SB_2

Autor(en)/Author(s): Mauritsch Hermann J.

Artikel/Article: Gesteinsmagnetische Untersuchungen an Magnesitproben aus der Veitsch 167-180