

Die Schwermetallverteilung in den Böden über den Blei-Zink-vererzungen des Rauchenberges bei Arzberg (Steiermark)

Ein Beitrag zur semiqualitiven und semiquantitativen Schnellbestimmung von Schwermetallen mittels Dithizon in Böden für Prospektionszwecke

The Distribution of Heavy Metals above Lead-Zinc Mineralizations of the Rauchenberg Area near Arzberg (Styria)

Contribution for quick semiqualitative and semiquantitative determination of heavy metals in soils with dithizone for prospecting purposes

Leopold WEBER, Helmut H. WEINKE & Barbara MÖRTL

7 Abbildungen

Zusammenfassung: Im Bereich des Rauchenberges bei Arzberg wurden zum Zwecke der Lagerstättensuche Bodenproben gezogen und mittels einer Schnellmethode, die direkt im Gelände einsetzbar ist, auf Schwermetalle untersucht. Die Messergebnisse indizieren einen Vererzungszug, der in einen flachen Muldenbau verformt wurde. Trotz der Messergebnisse müssen die Messwerte vorsichtig interpretiert werden, da es durch die Empfindlichkeit der Messmethode, durch Transportwege oder durch die Hangneigung verlagertes Haldenmaterial zu Fehlinterpretationen kommen kann.

Abstract: In the Rauchenberg area, west of Arzberg (Styria) soil samples have been analysed for heavy metals by a quick method for prospecting lead-zinc-mineralizations. The results show clearly a mineralized horizon, which has been formed to a small syncline by tectonic processes. However the results have to be interpreted carefully, as the extreme sensitivity of the method may led to misinterpretations because of old tracks or dumps from which possibly material is displaced as a result of the steep morphology.

Schlüsselworte: Grazer Paläozoikum (Steiermark); Blei-Zinkvererzungen; Bodengeochemie; Dithizon.

Key Words: Graz Paleozoic (Styria); Lead-Zinc mineralizations; Geochemistry of soils; Dithizone.

Inhalt

1. Geologischer Rahmen	44
2. Probenahme	46
3. Analytik	47
4. Statistische und grafische Auswertung der Ergebnisse	49
5. Diskussion der Ergebnisse	51
Dank	54
Literatur	54

1. Geologischer Rahmen

Im Bereich um Arzberg wurden in mehreren kleinen Bergbaurevieren silberführende Blei-Zinkvererzungen beschürft und abgebaut. Rund 2 km N von Arzberg befand sich E des Raabflusses der Bergbau von Haufenreith. Die stratiformen, NE–SW streichenden Vererzungen beißen im Niveau des Talbodens aus und mussten gegen SW im Einfallen im Tiefbau (5 Sohlen) unter die Talsohle verfolgt werden.

Im Bergbau von Arzberg – E der Raab – wurden ebenfalls knapp über dem Talboden ausstreichende Vererzungen in flacher Lagerung durch die Stollenaufschlüsse gegen E ausgerichtet. Eine detaillierte Beschreibung von Vererzung und Lagerungsverhältnissen findet sich in WEBER (2005).

Südlich von Arzberg liegt das Bergbaurevier von Kaltenberg-Burgstall, in welchem insbesondere im 18. und 19. Jahrhundert Bergbau betrieben wurde. Da sowohl die Höhenlage als auch die Lagerstättenverhältnisse ungünstig waren, erlangte dieses Revier nie besondere Bedeutung (WEBER 1990).

Die Vererzungen des Rauchenberges – westlich der Raab – können als die Fortsetzung der Arzberger Lagerstätte angesehen werden. Nach HÖFER V. HEIMHALT (1914) wurde der knapp über dem Talboden gelegene „August-Stollen“ an einem ca. 1 cm mächtigen Erzband angeschlagen. Die Erzschnur soll in einem horizontal lagernden, grauen Phyllit auf wenige Meter bis zu einem ersoffenen Schacht verfolgt worden sein.

Auch im „Paulinen-Stollen“, der ebenfalls knapp über dem Talboden in westliche Richtung vorgetrieben wurde, wurden nur unbedeutende Vererzungen angetroffen. Der nach Stunde 20 (WSW) getriebene Stollen soll am südseitigen Ulm eine ca. 1 cm mächtige Bleiglanzchnur angetroffen haben. In der ersten von zwei abgehenden Schrägstrecken soll das absetzige Lager bis 6 cm angeschwollen sein. Im zweiten Aus-

längen soll in einem Gesenke ein bis zu 10cm mächtiges Zinkblendelager entwickelt gewesen sein, welches aber von einem Störungsblatt abgeschnitten wurde.

Im obersten Bereich des Rauchenberges finden sich zahlreiche Spuren alten Bergbaues. Aus dem Flurnamen „Rauchenberg“ darf zu Recht geschlossen werden, dass dieser auf die mittelalterliche Methode des Feuersetzens („rauchender Berg“) weist. Bedauerlicherweise ist keiner dieser Einbaue mehr befahrbar.

„Dieselben beginnen in der Nähe der genannten Höhe [Wiedenberghöhe], sind Schächtchen, Pingen und Stollen, die sich von NW nach SO anreihen und ein Lager auf 220m fallend aufgeschlossen haben. Diesem liegt 25m südwestlich ein zweites Lager vor, von dem neben einem Weg ein Ausbiss und unter diesem alte Stollen vorhanden sind. Im Ausbiss verflächt der grüne, glimmerige Phyllit mit 20° nach 10h 0°; in ihm ist ein 12cm starkes Quarzlager mit 25% Bleiglanz vorhanden. Das Vorkommen ist von breiten Klüften durchsetzt, die höchstwahrscheinlich durch den Verbruch eines darunter liegenden alten Baues entstanden sind. [...] Auf ein anderes Bleiglanzlager ist ein tiefer, im S-Gehänge angesetzter Stollen vorgetrieben worden. Er ist im Kalk angesteckt, der im Liegenden glimmerigen Phyllit hat. An der Scheide dieser beiden Gesteine ist ein 7cm starkes Quarzlager mit Bleiglanz zu sehen. [...] Von NO nach SW ist ein Stollen auf 100m Länge vorgetrieben worden, welcher die genannten Lager unterfahren hätte, wenn er weiter getrieben worden wäre. In ihm sind keine Erze anstehend. [...] Die genannten alten Baue gestatten keine sichere Beurteilung der hier auftretenden Lagerstätten; doch der 220m lange Pingen-, Stollen- und Schachtzug, welcher auf ein anhaltendes und bauwürdiges Lager verweist, berechtigt auch dieses Gebiet als hoffnungsvoll zu bezeichnen.“ (HÖFER v. HEIMHALT 1914).

Diese Beschreibung der Lagerstättenverhältnisse durch HÖFER v. HEIMHALT (1914) darf nicht kritiklos übernommen werden. Da der Inhalt des Gutachtens zumindest im Grubengebäude von Arzberg noch teilweise überprüfbar ist, zeigt sich, dass die Lagerstättenverhältnisse in „geschöner“ Form beschrieben wurden. Auch sind Angaben über den Verlauf von Einbauen mehr geschätzt als gemessen. Dennoch sind die Beschreibungen von hohem Informationsgehalt.

Aus der Anordnung der Pingen und Tagbrüche kann auf die Lagerungsverhältnisse rückgeschlossen werden. Die schlechten Aufschlussverhältnisse im Bereich des Rauchenberges lassen den Zusammenhang zwischen dem Arzberger und dem Rauchenberger Revier nicht eindeutig erkennen. Aus Ergebnissen geophysikalischer Messungen ist jedoch abzuleiten, dass die Vererzungen des Rauchenberges durch eine oder mehrere Raabtal-parallele N–S streichende Störungen vom Arzberger Revier abgetrennt sind. Auch in der Lagerstätte von Arzberg werden die Vererzungen durch ein System von N–S streichenden Verwerfern jeweils im Zehnermeterbereich gegen E abgesetzt (WEBER 2005; NIESNER 2005).

Soweit es die wenigen Aufschlüsse erkennen lassen, sind die Gesteinsabfolgen in einen Faltenbau gezwängt, dessen Achse mittelsteil gegen E fällt. Die Lagerungsverhältnisse deuten somit einen Muldenbau an, der gegen W ausstreicht.

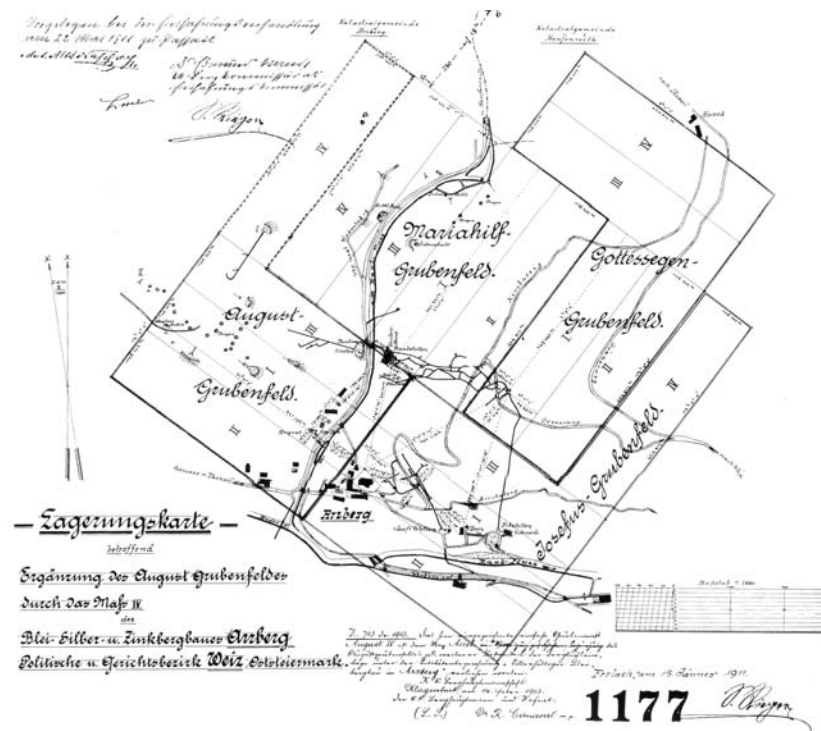


Abb. 1: Lagerungskarte des Erzberger Reviers. Die Einbaue des Rauchenberges befinden sich im „August Grubenfeld“ (Archiv Montanbehörde Süd).

Fig. 1: Erzberg-district; Location of old mine-workings in the “August Grubenfeld” (Source: Mining Authority South).

Die Vererzungen wurden von den Alten im Frühmittelalter offensichtlich entlang von Ausbissen nur oberflächennah beschürft. Vermutlich im 18. Jahrhundert dürften die Vererzungen mit geringem Erfolg durch einen längeren Schurfstollen noch einmal untersucht worden sein (vgl. Abb. 1). Da weder schriftliche Aufzeichnungen noch Grubenkarten zur Verfügung standen und die Aufschlüsse weitere Aussagen über Verlauf und Verbreitung der Vererzungen nicht zulassen, wurde versucht, mit geochemischen Methoden den Vererzungsbereich einzuengen.

2. Probenahme

Im Bereich des Rauchenberges sind für eine geochemische Untersuchung der Schwermetallführung von Wässern zu wenige Wasseraustritte vorhanden. Deshalb wurde versucht die Schwermetallverteilung durch Bodenbeprobung zu untersuchen (Abb. 2). Die

Probenahme erfolgte entlang von eingemessenen Profilen (vgl. Abb. 6). Der Probenabstand lag bei ca. 20 m.

Bei den Vermessungspunkten wurden mit einem Probennahmestock (Pürckhauer-Bohrer) einige Gramm Probenmaterial aus dem B-Horizont gezogen, luftgetrocknet und zerkleinert. Organisches Material und größere Steine wurden entfernt.



Abb. 2: Probennahmestock nach Pürckhauer, Hammer mit Kunststoffkopf. Erkennbar: ca. 15 cm Humus (A-Horizont), darunter ca. 60 cm Boden (B-Horizont).

Fig. 2: Sampling equipment after Pürckhauer. Note: 15 cm humus (horizon A), below: approx. 60 cm soil (horizon B).

3. Analytik

Die im Gelände anwendbare „Dithizon-Methode“ ist als semiquantitatives und semi-quantitatives Schnellverfahren für Prospektionszwecke zu verstehen. Dafür ist es zweckmäßig, ein einfaches, geländetaugliches Verfahren mit möglichst wenigen Chemikalien anzuwenden. Das Ergebnis liegt unmittelbar nach Probennahme und Schnellanalytik direkt im Gelände vor. Aus diesem Grunde wurden einzelne Elemente nicht maskiert, sondern der Gesamtschwermetallgehalt gemessen. Für genauere qualitative und quan-

titative Aussagen – beispielsweise für Umwelt-geochemische Fragestellungen – stehen eine Vielzahl von Analysemethoden zur Verfügung, die aber auf Grund der aufwändigen Probenvorbereitungen sowie der Messgeräte nur im Labor durchgeführt werden können.

Der als Nachweisreagens für Schwermetalle verwendete Komplexbildner Dithizon (H_2Dz , Diphenylthiocarbazon, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$) ist weder in Wasser noch in verdünnten Säuren, wohl aber in verdünntem Ammoniak und vor allem in organischen Lösungsmitteln wie Chloroform CHCl_3 und Tetrachlorkohlenstoff CCl_4 gut löslich. Die Verwendung in der Mikro- und Spurenanalyse beschreibt im Detail IWANTSCHIEFF (1972).

Zur Analyse wurden 250 mg der luftgetrockneten Probe in einem Schüttelzylinder eingewogen. Anschließend wurden 10 ml mit Dithizon gereinigter Puffer und 5 ml Arbeitslösung (1 %-ige Dithizon-Stammlösung in Toluol) zugegeben und 1 Minute kräftig geschüttelt. Nach dem Absetzen der Feststoffe wurde die Intensitätsklasse (1–4) bestimmt:

- Klasse 1: Dithizonlösung nach Schütteln grün; nach Ammoniakzugabe: farblos.
- Klasse 2: Dithizonlösung nach Schütteln grün; nach Ammoniakzugabe: rosa.
- Klasse 3: Dithizonlösung nach Schütteln blau; nach Ammoniakzugabe: rötlich.
- Klasse 4: Dithizonlösung nach Schütteln rot; keine Ammoniakzugabe erforderlich.

Dithizon gibt mit einer Vielzahl von Schwermetallen eine positive Reaktion. Im Ausbissbereich von Erzkörpern können Schwermetalle durch zirkulierende Lösungen Höfe bilden. Durch derartige Lösungsvorgänge freigesetzte Schwermetallionen werden von den Tonmineralen adsorptiv gebunden. Die an Tonminerale gebundenen Schwermetalle können durch Dithizon in farbgebende Komplexe überführt werden. Dabei wird eine Vielzahl von mobilen Schwermetallen erfasst. Beispielsweise findet durch Maskierung mittels Cyanid eine selektive Reaktion auf Blei statt. Auch andere Schwermetalle können durch entsprechende Maskierungsmittel und pH-Werte selektiv hervorgehoben werden.

Das in den organischen Lösungsmitteln smaragdgrün vorliegende H_2Dz bildet mit den Metallen größtenteils rote Chelatkomplexe (MeHDz). Eine Trennung kann durch Zugabe von Ammoniak erfolgen, wobei teilweise noch im Überschuss vorliegendes grünes Dithizon entfärbt wird.

Nach dem Absetzen wurde neuerlich der Farbton aufgezeichnet. Das Toluol wurde abgesaugt, in 1 cm Küvetten überführt und die Absorption des roten Farbtons mittels Spektralfotometer bei einer Wellenlänge von 520 nm gemessen.

Das Diagramm (Abb. 3) stellt die Absorptionswerte der beiden Elemente Zink (maximale Farbintensität mit Dithizon) und Blei (im Messgebiet Rauchenberg vorherrschend) dar. Die Eichkurven für beide Elemente sind im gesamten Konzentrationsbereich linear angepasst und ergeben eine gute Übereinstimmung mit den Messwerten.

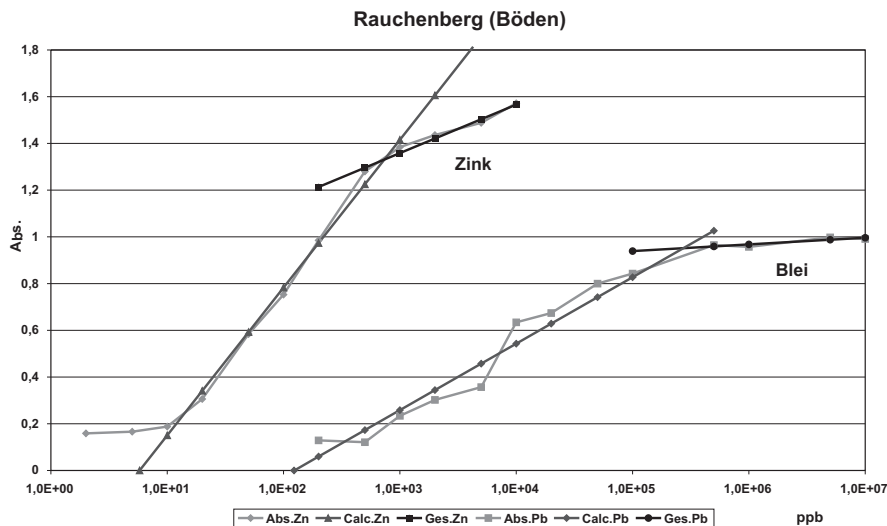


Abb. 3: Eichkurven für Pb und Zn.

Fig. 3: Calibration curves for Pb and Zn.

Die Untersuchungen mit Zink sind infolge der extrem geringen Nachweisgrenze von wenigen ppb sehr aufwendig, da im Großteil der Laborgeräte Restspuren dieses Elements stets vorhanden sind und nur durch eine Vielzahl von Reinigungsschritten mit Dithizon entfernt werden können.

Eine weitere Schwierigkeit ergibt sich aus der Phasentrennung des Extraktionsmittels Toluol (für Böden) mit Wasser. Diese Trennung ergibt teilweise eine für längere Zeit stabile, trübe Mischung der beiden Phasen, was bei zu schnellen Messungen zu überhöhten Werten führen kann. Auch ein Anhaften des sich langsam ausscheidenden Wassers an den Küvettenwänden muss berücksichtigt werden. Bei der kolorimetrischen Bestimmung nach Intensitätsklassen (Farbton) im Gelände tritt diese Problematik nicht auf.

4. Statistische und grafische Auswertung der Ergebnisse

Aus der Histogrammdarstellung der Messwerte ist eine linksschiefe Verteilung erkennbar, aus denen keine weiteren Interpretationen möglich sind (Abb. 4a). Die Messwerte lassen in der Wahrscheinlichkeitsdarstellung (Abb. 4b) zumindest eine Hintergrundpopulation und eine weitere Population erkennen. Eine einzige, normal verteilte Population würde in der Wahrscheinlichkeitsdarstellung als Gerade plotten.

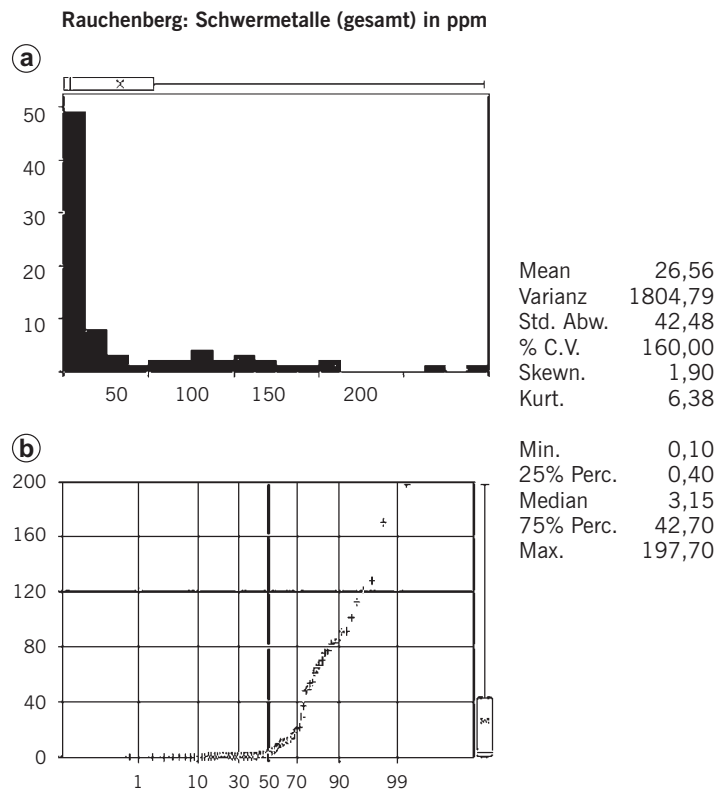


Abb. 4: a) Histogrammdarstellung der Messwerte; b) Darstellung der Messwerte in der Wahrscheinlichkeitsskalierung.

Fig. 4: a) Histogram plot of results; b) Probability plot of results.

Aus der Darstellung der logarithmisch umgeformten Messwerte (Abb. 5) sind mehrere Populationen erkennbar. Der linke Wertebereich (zwischen -3 und +1) stellt eine Hintergrundpopulation, der rechte Wertebereich (zwischen +4 und +6) eine Anomalpopulation dar.

Insbesondere aus Abbildung 5b geht deutlich hervor, dass neben einer Hintergrundpopulation (Ast „b“) auch eine Anomalpopulation (Ast „a“) vorhanden ist. Hintergrund- und Anomalpopulation werden im mittleren Bereich der Kurve durch einen steigenden Teil verbunden (Mischpopulation, Ast „m“). Vor allem aus dieser Darstellung kann auf das Vorhandensein einer Vererzung im Messgebiet (Abb. 6) rückgeschlossen werden.

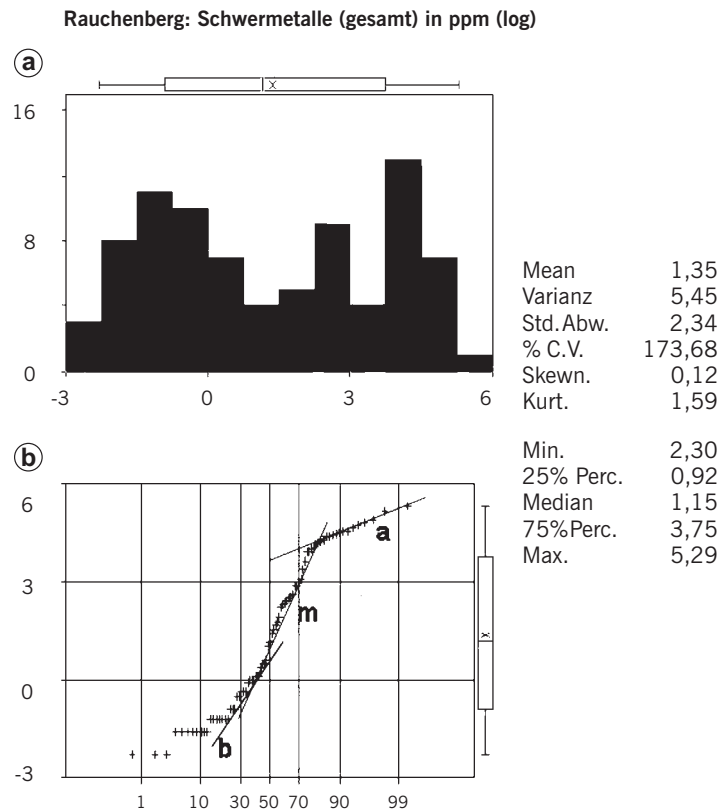


Abb. 5: a) Histogrammdarstellung der logarithmisch umgeformten Messwerte; b) Darstellung der logarithmisch umgeformten Messwerte in der Wahrscheinlichkeitsskalierung.

Fig. 5: a) Histogram plot of logarithmically transformed results; b) Probability plot of logarithmically transformed results.

5. Diskussion der Ergebnisse

Die Darstellung der logarithmisch umgeformten Messwerte (Abb. 7a) und auch die Intensitätsklassen (Abb. 7b) zeigen eine deutliche Kongruenz. Unter Berücksichtigung der Lagerungsverhältnisse im Bereich der Wegaufschlüsse wird auf einen flachen Muldenbau geschlossen, dessen Achse flach gegen E abtaucht. Ein ähnlicher Faltenbau (Antiklinale mit einer flach gegen NE abtauchenden Achse) wurde im Grubengebäude von Arzberg nachgewiesen (WEBER 2005).

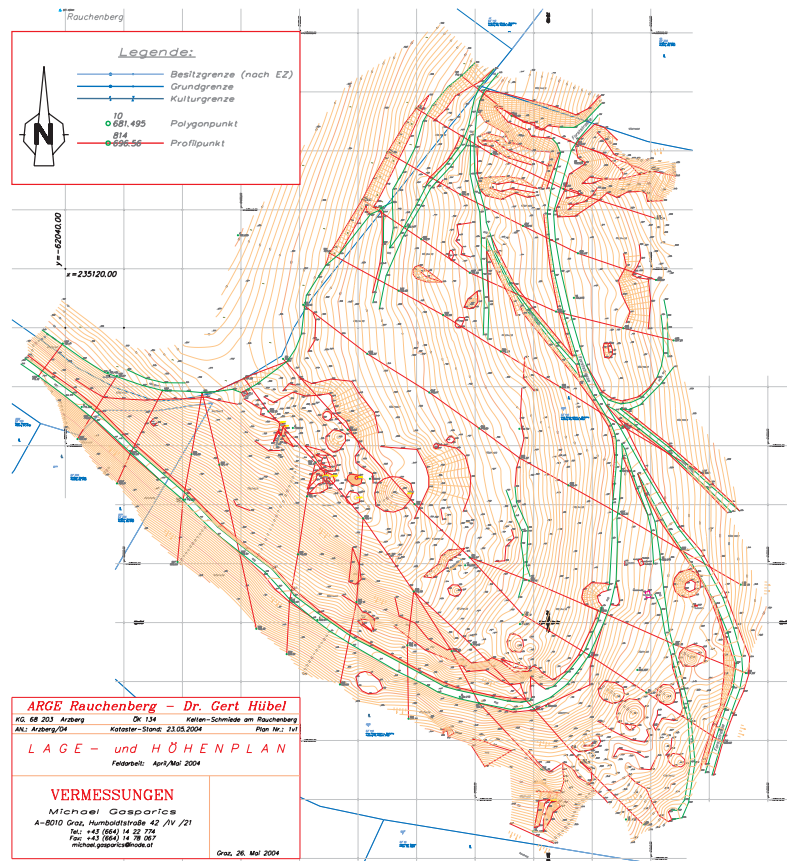
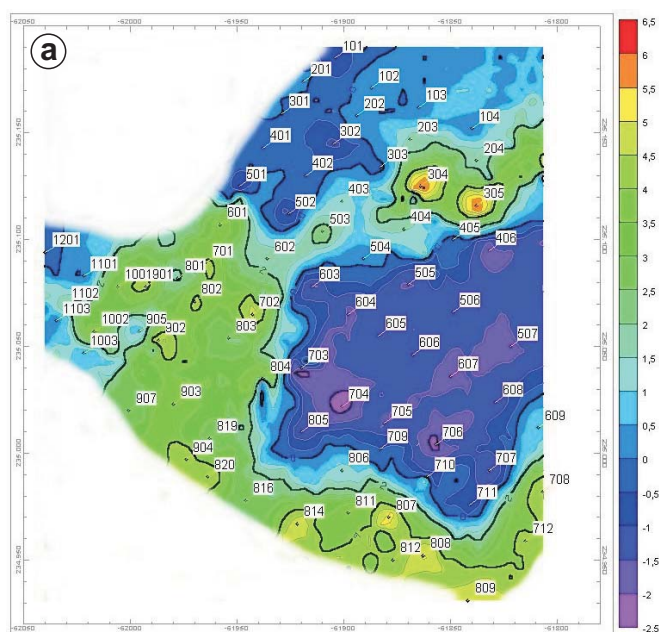


Abb. 6: Neuvermessung der Bergbaulandschaft des Rauchenberges mit den Pingenzügen.
Fig. 6: Survey of the old Rauchenberg mining district.

Dennoch müssen die Ergebnisse kritisch interpretiert werden, da durch die Hanglage Anomalien verschleppt werden können. Auch können Fahrwege, auf denen Erze abtransportiert wurden, geogene Anomalien vortäuschen. Aus diesem Grunde sind gelegentlich Flächen mit geringen Konzentrationen als sogenannte „Ausschlussflächen“ von wichtigem Informationsgehalt.

Abb. 7: (a) Darstellung der Verteilung der logarithmisch umgeformten Pb-Messwerte (Nummern entsprechen den Probenahmepunkten); (b) Darstellung der Intensitätsklassen 1–4 (Pb-Messwerte).

Fig. 7: (a) Regional distribution of logarithmically transformed Pb-values; (b) Regional distribution of Pb-values (classes 1–4).



Dank

Die Autoren danken Herrn Univ.-Prof. Dr. W. KOSMUS (Graz) für die kritische Durchsicht des Manuskriptes und die wertvollen Anregungen.

Literatur

- HÖFER V. HEIMHALT, H. (1914): Gutachten über die dem Herrn MAX ASIEL gehörenden Blei-Zinkerzbergbaue bei Arzberg und Burgstall und die Braunkohlenvorkommen in Tulwitzviertel (Oststeiermark). – Abschrift des unveröffentlichten Gutachtens, Lagerstättenarchiv Geologische Bundesanstalt, Wien.
- IWANTSCHOFF, G. (1972): Das Dithizon und seine Anwendung in der Mikro- und Spurenanalyse. – 330 S., Verlag Chemie, Weinheim.
- NIESNER, E. (2005): Ergebnisse der geophysikalischen Untersuchungen im Gebiet Arzberg–Rauhenberg (Steiermark, Österreich). – Joannea Geologie und Paläontologie, 7: 55-76, Graz.
- WEBER, L. (1990): Die Blei-Zinkerzlagerstätten des Grazer Paläozoikums und ihr geologischer Rahmen. – Archiv für Lagerstättenforschung der Geologischen Bundesanstalt, 12: 1-289, Wien.
- WEBER, L. (2005): Die silberführende Blei-Zinkerzlagerstätte von Arzberg (Oststeiermark). – Joannea Geologie und Paläontologie, 7: 9-23, Graz.

Anschrift der Verfasser:

Dr. Leopold Weber
Gentzgasse 129/2/45
A-1180 Wien
leopold_weber@aon.at

Mag. Dr. Helmut H. Weinke & Barbara Mörtl
Universität Wien
Institut für Geologische Wissenschaften
Althanstraße 14
A-1090 Wien
helmut.h.weinke@univie.ac.at