

Differentialthermoanalytische Untersuchungen an Karbonaten des Wechselgebietes

Werner TUFAR

(Aus dem Grundlageninstitut der Bundesversuchs- und Forschungsanstalt
Arsenal-Wien und dem Geologischen Institut der Universität Aarhus,
Dänemark)

In vielen Erzlagerstätten des Wechselgebietes finden sich Karbonate als Gangart, zum Teil wurden einige dieser Vorkommen auf Eisenkarbonate oder deren Verwitterungsprodukte beschürft, wie etwa Pitten. Es wurden daher eine Reihe von Karbonaten dieser Vorkommen differentialthermoanalytisch untersucht, ergänzend dazu auch röntgendiffraktometrisch. Von den untersuchten Karbonaten wurden jeweils naßchemische Vollanalysen ausgeführt, die zum Teil vom Verfasser (4) bei der Besprechung der Erzlagerstätten des Wechselgebietes bereits veröffentlicht wurden, der Übersichtlichkeit halber hier aber nochmals angeführt werden. Ergänzend dazu wurden zum Vergleich auch einige Karbonate anderer Lagerstätten in die Untersuchung einbezogen, und zwar: Magnesit von Oberdorf an der Laming, Dolomit von Trieben-Sunk, Rhodochrosit von Nagyag, Siebenbürgen, Ankerit vom Erzberg/Eisenerz und synthetisches Mangankarbonat (Riedel de Häen). Auch von diesen Proben wurden chemische Vollanalysen ausgeführt, die bei der Besprechung der jeweiligen Minerale angeführt wurden.

Die Versuchsbedingungen waren für alle Karbonatproben bis auf die Empfindlichkeit gleich. Die Anordnung der DTA-Apparatur erfolgte im wesentlichen nach dem System von F. H. NORTON. Ein Nickelblock mit drei Bohrungen, je einer für die zu untersuchende Probe, die inerte Substanz und für das Thermolement, diente als Probenbehälter. Zur Registrierung der Ofentemperatur wurde ein Pd/Pt-Thermolement verwendet, die Aufheizgeschwindigkeit betrug 10 Grad pro Minute. Die Registrierung erfolgte vollautomatisch mit einem Multiflex-Galvanometer. Als inerte Substanz diente geglühtes Aluminiumoxyd, die Untersuchungen wurden in gewöhnlicher Atmosphäre vorgenommen. Sämtliche untersuchten Proben wurden auf $<60 \mu$ zerkleinert.

Eine Einführung in die theoretischen Grundlagen und Anwendungsmöglichkeiten der Differentialthermoanalyse findet sich u. a. bei R. C. MACKENZIE (1) und J. A. SCHEDLING (3). Wenngleich R. C. MACKENZIE (1) feststellt, daß kaum zwei DTA-Apparaturen identisch sind, sind dennoch die DTA-Kurven, die mit ein und derselben Apparatur aufgenommen wurden, sehr gut reproduzierbar.

Bei der Benennung der einzelnen Karbonatmischglieder nach dem Eisenkarbonatgehalt wird in der vorliegenden Arbeit die von H. MEIXNER (2) nach

WINCHELL für die Reihe Siderit-Magnetit und nach ANGEL-SCHOKLITSCH für die Reihe Dolomit-Ankerit gegebene Definition verwendet:

Magnetit	(Mg ¹⁰⁰⁻⁹⁰ , Fe ⁰⁻¹⁰) CO ₃
Breunnerit	(Mg ⁹⁰⁻⁷⁰ , Fe ¹⁰⁻³⁰) CO ₃
Mesitit	(Mg ⁷⁰⁻⁵⁰ , Fe ³⁰⁻⁵⁰) CO ₃
Pistomesit	(Mg ⁵⁰⁻³⁰ , Fe ⁵⁰⁻⁷⁰) CO ₃
Sideroplesit	(Mg ³⁰⁻¹⁰ , Fe ⁷⁰⁻⁹⁰) CO ₃
Siderit	(Mg ¹⁰⁻⁰ , Fe ⁹⁰⁻¹⁰⁰) CO ₃
Dolomit Ca ⁵⁰	(Mg ⁵⁰⁻⁴⁵ , Fe ⁰⁻⁵) (CO ₃) ₂
Braunspat Ca ⁵⁰	(Mg ^{45-33,5} , Fe ^{5-16,5}) (CO ₃) ₂
Ankerit Ca ⁵⁰	(Mg ^{33,5-10} , Fe ^{16,5-40}) (CO ₃) ₂

Tabelle 1: „Chemische Analysen von Sideriten und Sideroplesiten des Wechselgebietes“

(Nach W. TUFAR [4])

	CaO	MgO	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	CO ₂	Unl.	MgCO ₃	FeCO ₃	MnCO ₃
								Ergänzt auf 100%		
Sideroplesit Pitten 52	0,97	3,65	34,41	5,45	6,10	29,61	20,02	10,47	76,00	13,53
Siderit Pitten 58	1,06	2,76	43,87	2,36	5,55	34,16	10,45	6,75	82,73	10,52
Sideroplesit Pitten 61	0,96	4,82	40,66	7,21	6,46	34,94	5,13	11,70	76,14	12,16
Siderit Buchwald 56	0,29	2,78	50,28	0,10	5,90	37,71	3,13	6,03	84,07	9,90
Siderit Knappen- keusche 55	0,24	3,37	41,45	3,71	3,31	31,30	16,79	8,90	84,35	6,75
Siderit Arzberg/ Fröschnitz 60	0,89	2,30	43,42	8,32	5,77	33,38	6,11	5,71	83,18	11,11
Sideroplesit Arzberg/ Fröschnitz 53	0,40	4,41	44,49	6,75	6,25	36,25	1,67	10,12	78,76	11,12
Sideroplesit Fröschnitz 67	0,92	11,90	40,59	1,51	3,51	40,74	1,02	25,92	68,16	5,92
Sideroplesit Fröschnitz 69	1,64	11,31	36,63	5,50	3,18	38,59	3,35	27,37	66,79	5,84

Die Umrechnung der Analysenergebnisse in das entsprechende Karbonat der Mischkristallreihe FeCO₃—MgCO₃—MnCO₃ erfolgte durch Ergänzung der Oxyde (MgO, FeO, MnO) zum jeweiligen Karbonat. Da aber neben den Karbonaten auch andere Minerale in den Proben vorlagen, wurden die Karbonate abschließend auf 100% ergänzt.

Vergleicht man die Siderite und Sideroplesite der Tafel 1, so erkennt man, daß mit zunehmendem Magnesium- und Mangankarbonatgehalt die endotherme Zacke immer mehr gegen 600° verlagert wird. Die Abgabe des Kohlendioxydes beginnt bereits meist schon bei 480—500°, zuerst etwas sprunghaft und stellenweise mit einer kleinen exothermen Reaktion, verbunden mit einer schwachen endothermen Reaktion, die der endothermen Hauptreaktion vorge-lagert ist und bei der sprunghaft etwas CO₂ abgegeben wird. Darauf stellt sich für kurze Zeit ein Gleichgewicht ein, bis es zur Abgabe der Hauptmenge des Kohlendioxydes kommt. Die Spitze dieser endothermen Reaktion wird nun durch die Menge des dem Eisenkarbonat isomorph beigemischten Magnesiumkarbonates, aber auch durch das Mangankarbonat bewirkt. Die Spitzen liegen beim Siderit Buchwald 56 bei 570°, Magnesit Oberdorf/Laming bei 750° und beim Rhodochrosit von Nagyag/Siebenbürgen bei 625° (vgl. Tafel 2).

Daraus ist ersichtlich, daß durch den isomorphen Einbau von Mangan- und Magnesiumkarbonat in Eisenkarbonaten sich theoretisch die Spitze gegen 600° verlagern müßte. Vergleicht man nun die einzelnen DTA-Kurven, sieht man, daß dies auch zutrifft, denn die Spitzen der Sideroplesite liegen alle höher als die der Siderite. Besonders gut ist dies bei den beiden Proben Fröschnitz 67 und 69 zu sehen, deren Spitzen bei 615° liegen. Ergänzend darf gesagt werden, daß diese beiden Karbonate mit 25,92% MgCO₃ (Fröschnitz 67) und 27,37% MgCO₃ (Fröschnitz 69) knapp an der Grenze zum Pistomesit liegen, während die anderen untersuchten Sideroplesite nur wenig über 10% MgCO₃ eingebaut haben, weshalb ihre Spitzen auch etwas tiefer liegen, und zwar bei 590°:

Sideroplesit Pitten 52	595° C	10,47% MgCO ₃
Siderit Pitten 58	580° C	6,75% MgCO ₃
Sideroplesit Pitten 61	585° C	11,70% MgCO ₃
Siderit Buchwald 56	570° C	6,03% MgCO ₃
Siderit Knappenkeusche 55	585° C	8,90% MgCO ₃
Siderit Arzberg/Fröschnitz 60	575° C	5,71% MgCO ₃
Sideroplesit Arzberg/Fröschnitz 53	590° C	10,12% MgCO ₃
Sideroplesit Fröschnitz 67	615° C	25,92% MgCO ₃
Sideroplesit Fröschnitz 69	620° C	27,37% MgCO ₃

Mit steigendem MgCO₃-Gehalt verlagert sich die Spitze aber noch mehr gegen den Magnesit (vgl. Tafel 1).

Bei der Sideroplesitprobe Pitten 61 und Siderit Knappenkeusche 55 ist eine doppelte endotherme Zacke ausgebildet, wobei jeweils zuerst ein Teil des Kohlendioxydes plötzlich abgegeben wird und darauf ein langsames Abgeben des CO₂ bis zur Spitze erfolgt. Die Maxima dieser beiden Reaktionen liegen bei 560° (Probe 55) und 565° (Probe 61). Solche doppelte endotherme Spitzen sind dann typisch bei den Pistomesiten und Mesitinspaten der Lagerstätte Hallwachschieme ausgeprägt (vgl. Tafel 3).

Die endotherme Reaktion wird nach der Abgabe des gesamten Kohlendioxydes abgelöst durch die Oxydation bzw. Kristallisation des Eisenoxydes sowie Mg-, Mn- und Ca-Oxydes, sofern diese in der Probe enthalten sind.

Die charakteristischen Spitzen der exothermen Reaktionen beim Siderit befinden sich nach R. C. MACKENZIE (1) bei 670° und 830°, wobei bei 670° das FeO zum Fe₂O₃ oxydiert wird und bei 830° die Umbildung in Fe₃O₄ (Magnetit) erfolgt, jeweils natürlich in oxydierender Atmosphäre. Bei reduzierender Atmosphäre — etwa in Stickstoff — unterbleiben diese exothermen Reaktionen.

Der Rückstand der Probe Pitten 61 wurde röntgendiffraktometrisch untersucht, und es stellte sich heraus, daß die Probe zum größten Teil aus Eisenglanz und Magnetit besteht, mit etwas Quarz als Verunreinigung des ursprünglichen Sideroplesites. Es geht daraus hervor, daß die Oxydation des FeO zum Fe₂O₃ auch verbunden ist mit einer Kristallisation zu Eisenglanz, von dem sich dann ein Teil zu Magnetit umbildet. Das dem Sideroplesit Pitten 61 isomorph beigemischte MgCO₃ findet sich im Rückstand als MgO (Periklas).

Stellenweise sind diese beiden exothermen Reaktionen deutlich ausgebildet, wie etwa in den Proben Pitten 58, Buchwald 56, Arzberg/Fröschnitz 53, oder aber die Oxydation des FeO und Kristallisation des Fe₂O₃ erfolgte allmählich ohne deutlichen Höhepunkt und geht auch allmählich in die Bildung des Magnetites über, wie in den Proben Pitten 52 und 61, Arzberg/Fröschnitz 60, Knappenkeusche 55 und Fröschnitz 67. In Probe Fröschnitz 69 sind sogar drei exotherme Spitzen ausgebildet, wobei die erste bei 700° wahrscheinlich bis zu einem gewissen Teil der Bildung des Periklas aus dem amorphen MgO entspricht, wie dies zum Beispiel P. WIEDEN (5) bei Magnesiten feststellen konnte. In den anderen Proben wird diese Reaktion aber durch die FeO-Oxydation überlagert.

Wenngleich P. WIEDEN (5) ab einer Korngröße von kleiner als 60 μ den Einfluß der Korngröße auf Zersetzungsbeginn, Spitzentemperatur und Zersetzungsende vernachlässigbar gering findet, zeigte hier ein zu Vergleichszwecken aufgenommenes Mangankarbonat (synthetisch, Riedel de Häen) starke Abweichungen von den sonst bekannten DTA-Kurven für Rhodochrosit. Nach R. C. MACKENZIE (1) hat Manganspat seine endotherme Spitze bei 610°. Ein Manganspat von Nagyag/Siebenbürgen hat die Spitze seiner endothermen Reaktion bei 625°. Das synthetische Mangankarbonat zeigt, vielleicht bewirkt durch seine extrem kleine Korngröße, die endotherme Spitze bereits schon bei 470°, abgesehen von einer kleinen vorgelagerten endothermen Zacke bei 380° (Tafel 2). Röntgendiffraktometrisch konnte festgestellt werden, daß das synthetische Mangankarbonat im kristallinen Zustand vorliegt und die Reflexe vollkommen identisch sind mit denen von Rhodochrosit.

Die Karbonate der Lagerstätte Hallwachsschmiede stellen jeweils ein Gemisch aus Braunspat der Probe 63 oder Probe 84 mit einem Mischglied der Reihe Siderit—Magnesit. Die Aufbereitung zu reinem Mesitinspat oder Pistomesit war leider nicht möglich, doch sind die Beimengungen auch schon makroskopisch zu erkennen, denn der Braunspat 63 ist weiß, der Braunspat 84 blaugrau gefärbt. Die Errechnung des Mischgliedes der Reihe FeCO₃—MgCO₃—MnCO₃ aus der chemischen Analyse erfolgte unter Abrechnung des entsprechenden Teiles Braunspat 63 oder 84. Dies erfolgte derart, daß das gesamte CaCO₃ auf den entsprechenden Braunspat verrechnet wurde, falls in der Probe Calcit röntgenographisch oder mittels DTA nicht nachgewiesen werden konnte. Von den übrigen Komponenten wurden dann die äquivalenten Teile in Abzug gebracht. Zur besseren Übersicht wurde dann abschließend der Pistomesit oder Mesitinspat auf 100% ergänzt.

Tabelle 2: „Chemische Analysen von Braunspäten der Lagerstätte Hallwachsschmiede“

(Nach W. TUFAR [4])

	Braunspat 63	Braunspat 84
CaCO ₃	52,35 ⁰ / ₀	53,28 ⁰ / ₀
MgCO ₃	35,53 ⁰ / ₀	37,30 ⁰ / ₀
FeCO ₃	11,17 ⁰ / ₀	8,93 ⁰ / ₀
MnCO ₃	1,03 ⁰ / ₀	0,70 ⁰ / ₀
	100,08 ⁰ / ₀	100,21 ⁰ / ₀

Tabelle 3: „Chemische Analysen von Karbonaten der Lagerstätte Hallwachsschmiede“

(Nach W. TUFAR [4])

	CaO	MgO	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	CO ₂	Unl.	MgCO ₃	FeCO ₃	MnCO ₃
								Ergänzt anf 100%		
Hallwachsschmiede 64: 81,29 ⁰ / ₀ Mesitinspat 64 18,71 ⁰ / ₀ Braunspat 63	5,36	22,36	24,86	0,99	0,78	44,32	1,50	50,73	47,92	1,35
Hallwachsschmiede 65: 69,38 ⁰ / ₀ Pistomesit 65 30,62 ⁰ / ₀ Braunspat 84	9,00	20,46	23,61	0,50	1,08	44,52	1,01	46,08	51,67	2,25
Hallwachsschmiede 66: 69,76 ⁰ / ₀ Pistomesit 66 30,24 ⁰ / ₀ Braunspat 84	8,80	20,61	22,94	0,42	1,17	44,18	2,07	47,10	50,42	2,48
Hallwachsschmiede 71: 18,65 ⁰ / ₀ Mesitinspat 71 81,35 ⁰ / ₀ Braunspat 63	23,09	18,50	9,73	2,91	0,82	44,79	0,35	59,03	38,18	2,79
Hallwachsschmiede 74: 78,90 ⁰ / ₀ Pistomesit 74 21,10 ⁰ / ₀ Braunspat 63	6,11	21,04	25,48	2,39	0,98	44,04	0,12	47,16	50,95	1,89

Die Pistomesite und Mesitinspate der Lagerstätte Hallwachsschmiede (Tafel 3) zeigen deutlich eine doppelte endotherme Abgabekurve des Kohlendioxydes, wobei ein Teil des CO₂ sehr rasch abgegeben wird und darauf eine langsamere Abgabe bis zur Spitze erfolgt. Nach R. C. MACKENZIE (1) wird der erste Teil der endothermen Spitze durch die Abgabe des an das Eisenkarbonat, der zweite Teil durch die Abgabe des an das Magnesiumkarbonat gebundene Kohlendioxyd hervorgerufen.

Da die Pistomesite und Mesitinspate der Lagerstätte Hallwachsschmiede zwischen zirka 45⁰/₀ und 60⁰/₀ MgCO₃ enthalten, müßten theoretisch die Spitzen der Abgabekurven des Kohlendioxydes wesentlich weiter gegen den Magnesit hin verschoben sein, als dies wirklich der Fall ist:

Tabelle 4: „Zusammenstellung der Spitzentemperaturen verschiedener Karbonatproben“

81,29% Mesitinspat 64 18,71% Braunspat 63	650°	765°	805°	895°	50,73% MgCO ₃
69,76% Pistomesit 66 30,24% Braunspat 84	635°	780°	825°	925°	47,10% MgCO ₃
78,90% Pistomesit 74 21,10% Braunspat 84	625°	780°	820°	905°	47,16% MgCO ₃
18,65% Mesitinspat 71 81,35% Braunspat 63	625°	785°	840°	935°	59,03% MgCO ₃
69,38% Pistomesit 65 30,62% Braunspat 84	620°	765°	835°	930°	46,08% MgCO ₃
100% Braunspat 84		805°	850°	960°	
100% Braunspat 63		805°	855°	960°	
100% Sideroplesit Fröschnitz 69	620°				27,37% MgCO ₃

Vergleicht man die einzelnen Spitzen der endothermen Reaktionen, so ersieht man daraus, daß die Eisenkarbonate der Lagerstätte Hallwachsschmiede, obwohl sie 20% MgCO₃ mehr isomorph eingebaut haben als der Sideroplesit Fröschnitz 69, dennoch nicht ihre Abgabekurve viel näher zum Magnesit haben als der Sideroplesit Fröschnitz 69. Die endothermen Reaktionen des Braunspates 84 und Braunspates 63 sind fast gleich. Vergleicht man aber die Abgabekurven des Kohlendioxydes in Proben, die aus 100% Braunspat 84 oder Braunspat 63 bestehen, mit den Kurven der Proben, die Mesitinspat oder Pistomesit enthalten, so erkennt man, daß die endothermen Reaktionen des Braunspates in diesen Gemischen schon bei einer tieferen Temperatur stattfinden. Je mehr Mesitinspat oder Pistomesit sich in der Probe befindet, desto mehr verschieben sich die endothermen Reaktionen der beiden Braunspäte nach unten. Ebenso wirkt sich aber auch die Beimischung eines Dolomites oder Braunspates auf den Mesitinspat und Pistomesit aus, d. h., der Mesitinspat und der Pistomesit geben auch bei einer tieferen Temperatur ihr Kohlendioxyd ab; Die Abgabekurve des Kohlendioxydes verschiebt sich mit steigendem Braunspat oder Dolomitgehalt vom Magnesit weg zum Siderit.

Dadurch ergibt sich, daß die Mesitinspate und Pistomesite der Lagerstätte Hallwachsschmiede nur durch die Beimischung des Braunspates bedingt, die Spitze ihrer endothermen Reaktionen 30 bis 40° tiefer haben, als dies ohne Braunspatbeimengung der Fall wäre.

Um diese Beobachtung zu bestätigen, wurden Eichmischungen mit Siderit, Magnesit und Dolomit angefertigt. Der Siderit stammt aus der Lagerstätte Buchwald (Probe 56), der Magnesit aus Oberdorf an der Laming und der Dolomit aus der Lagerstätte Sunk bei Trieben. Der Magnesit und der Dolomit zeigten folgende chemische Zusammensetzung:

	Magnesit Oberdorf/Laming	Dolomit Sunk/Trieben
CaCO ₃	0,59 ⁰ / ₀	55,00 ⁰ / ₀
FeCO ₃	0,85 ⁰ / ₀	2,84 ⁰ / ₀
MgCO ₃	98,24 ⁰ / ₀	41,17 ⁰ / ₀
MnCO ₃	—	1,22 ⁰ / ₀
Unl. in HCl	0,34 ⁰ / ₀	—
	<u>100,02⁰/₀</u>	<u>100,23⁰/₀</u>

Von diesen drei Mineralien wurden folgende Eichmischungen angefertigt:

1. Siderit : Magnesit = 1 : 1
2. Siderit : Magnesit : Dolomit = 1 : 1 : 1

Die DTA-Kurven dieser Testmischungen mit denen der Ausgangsmineralien finden sich auf Tafel 4. Die Spitzen der Abgabekurven des Kohlendioxydes dieser Proben sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle 5: „Zusammenstellung der Spitzentemperaturen von Siderit, Magnesit, Dolomit und von Eichmischungen dieser Mineralien“
(S: Siderit, M: Magnesit, D: Dolomit)

	S	M	D	D
Siderit	570 ⁰			
Magnesit		750 ⁰		
Dolomit			810 ⁰	960 ⁰
S : M = 1 : 1	555 ⁰	730 ⁰		
S : M = 1 : 1 : 1	550 ⁰	710 ⁰	765 ⁰	925 ⁰

Wie aus den DTA-Kurven der Tafel 4 und der Tabelle 5 ersichtlich ist, geben in Gemischen die Karbonate das Kohlendioxyd bei tieferen Temperaturen ab, als dies bei Reinkarbonaten der Fall ist. Es beeinflussen sich auch gegenseitig Siderit und Magnesit, obwohl die Spitzen der Abgabekurven des Kohlendioxydes etwa 180⁰ auseinanderliegen. Sehr deutlich wird dies bei einem Gemisch aus Siderit, Dolomit und Magnesit: Die endothermen Reaktionen des Dolomites finden wesentlich früher statt, und auch der Magnesit und Siderit gibt jeweils das Kohlendioxyd noch früher ab, als dies in einer einfachen Mischung von Magnesit und Siderit der Fall ist.

Durch die Beimischungen wird die im Siderit von Buchwald angedeutete endotherme Zacke bei 480⁰ besonders gut ausgebildet. Im Gemisch Siderit : Magnesit = 1 : 1 befindet sich diese Spitze bei 490⁰, davor wird eine kleine exotherme Reaktion angedeutet, die beim Gemisch Siderit : Magnesit : Dolomit 1 : 1 : 1 deutlich bei 495⁰ ausgebildet ist und die kleine endotherme Reaktion ist hier bei 500⁰ vor der Hauptabgabekurve des Kohlendioxydes ausgeprägt. Es dürfte also

das Kohlendioxyd des Siderits durch Beimischung von Magnesit und Dolomit auf zwei Etappen abgegeben werden, nämlich sprunghaft ein kleiner Teil, auf den dann die Abgabe des gesamten Kohlendioxyds folgt.

Zurückkommend auf die Karbonate der Lagerstätte Hallwachsschmiede (Tafel 3) zeigen diese zwischen 660° und 730° eine deutliche exotherme Reaktion. R. C. MACKENZIE (1) gibt als Entstehungsprodukt von Pistomesit Magnesioferrit (Mg, Fe)Fe₂O₄ an. Nun wird in den Proben der Lagerstätte Hallwachsschmiede nur eine exotherme Zacke abgebildet, da alle anderen späteren exothermen Reaktionen durch die endothermen Reaktionen des Braunspats unterdrückt werden. Die Bildung von Magnetit ist nicht zu sehen. Eine Röntgendiffraktionsaufnahme der Probe Hallwachsschmiede 65 nach Erhitzen bis auf 1020° zeigt als Hauptmenge Eisenglanz, Periklas, Calciumoxyd und Magnetit. Somit findet zuerst auch hier die Bildung von Eisenglanz und bedingt durch den hohen Magnesiumgehalt, von Periklas statt, worauf dann ein Teil des Eisenglanzes in Magnetit übergeht und durch die Zerstörung des Dolomites sich außerdem noch Periklas und Calciumoxyd bildet.

In Tafel 5 sind die DTA-Kurven von Braunspäten, Ankerit und Calcit wiedergegeben, ergänzt in Tafel 6 durch die Kurven von Dolomit (Sunk/Trieben), weiters Ankerit (Erzberg/Eisenerz), um die charakteristischen Unterschiede in den DTA-Kurven vom Dolomit bis zum Ankerit zu geben.

Der Dolomit hat zwei endotherme Spitzen, wovon die erste, etwa bei 790°, hervorgerufen wird durch die Abgabe des an das Magnesiumkarbonat gebundene Kohlendioxyd. Die zweite Zacke bei etwa 940° wird durch die Abgabe des an das Calciumkarbonat gebundene Kohlendioxyd bewirkt.

Der Ankerit zeigt drei endotherme Spitzen, wobei die zweite endotherme Reaktion noch nicht ganz geklärt ist nach R. C. MACKENZIE (1). In Tafel 6 ist die DTA-Kurve eines Ankerits vom Erzberg/Eisenerz abgebildet. Dieser Ankerit hat folgende chemische Zusammensetzung:

CaCO ₃	51,38%
MgCO ₃	16,89%
FeCO ₃	24,04%
Fe ₂ O ₃	2,51%
MnCO ₃	1,70%
Unl.	3,66%
	100,18%

Vergleicht man die DTA-Kurve dieses Ankerits mit den Kurven des Dolomites und der Braunspäte, so zeigt sich, daß der Dolomit mit steigendem Eisengehalt eine dritte endotherme Zacke bildet, die bis zu einem gewissen Grad proportional mit dem Eisenkarbonatgehalt größer wird. Während bei kleinen Eisenkarbonatgehalten diese dritte endotherme Zacke zwischen den beiden anderen Dolomitkurven ausgebildet wird, verschieben sich bei größeren Eisengehalten (Braunspat, Ankerit) die beiden Abgabekurven gegen tiefere Temperaturen, wie dies etwa beim Ankerit/Eisenerz zu sehen ist.

Beim Ankerit von Trattenbach war nicht genügend unverwittertes Material für eine naßchemische Vollanalyse vorhanden, so daß diese DTA-Kurve mit der vom Braunspat Prinzenkogel 101 verglichen wurde. Da die Proben Prinzen-

kogel 101 und 88 vom selben Handstück stammen, kann die Analyse des Braunsparates Prinzenkogel 88 auch auf die Probe 101 angewendet werden, die außerdem noch Quarz enthält. Der Braunsparat Prinzenkogel 88 hat nach W. TUFAR (4) folgende chemische Zusammensetzung:

CaO	28,29%	Ergänzt auf 100%
MgO	13,12%	CaCO ₃
FeO	8,73%	53,96%
Fe ₂ O ₃	3,86%	MgCO ₃
MnO	0,96%	29,32%
CO ₂	42,47%	FeCO ₃
Unl.	2,74%	15,05%
		MnCO ₃
		1,67%
	<hr/>	
	100,17%	

Da die endotherme Zacke bei 845° in der Probe Trattenbach 81 stärker ausgebildet ist als beim Braunsparat Prinzenkogel 101 mit etwa 15,05% FeCO₃, wird bei Trattenbach 81 auf Ankerit geschlossen, auf jeden Fall aber nahe der Grenze zum Braunsparat.

Wie aus den Kurven der Karbonate der Lagerstätte Hallwachsschmiede ersichtlich ist, ist die dritte endotherme Zacke der Braunsparäte bei Gemischen mit Mesitinsparat oder Pistomesit stärker ausgebildet, als in den DTA-Kurven der Braunsparäte 63 oder 84 ohne Fremdkomponenten.

Die Probe Hallwachsschmiede 77 enthält neben Braunsparat auch Calcit, der in der DTA-Kurve mit der Abgabekurve des an das Calciumkarbonat gebundene Kohlendioxydes des Braunsparates zusammenfällt und nicht aufgetrennt werden kann. Der Calcit konnte aber mittels Röntgendiffraktion bestimmt werden. Wie aus der Kurve auch zu ersehen ist, werden durch die Beimischung des Calcites (etwa 50%) in der Probe alle endothermen Reaktionen früher ausgelöst.

Es wurde auch der Versuch gemacht, eine Probe unter verschiedenen Bedingungen aufzuheizen. In Tafel 7 sind zwei DTA-Kurven der Probe Hallwachsschmiede 65 abgebildet, wobei die erste mit 10° pro Minute, die zweite mit 8° pro Minute aufgeheizt wurde. Beide Kurven wurden mit höchster Empfindlichkeit (5) aufgenommen. In der DTA-Kurve der rascher aufgeheizten Probe wird die exotherme Zacke der Oxydation beziehungsweise Kristallisation des Eisen- und Magnesiumoxydes vollkommen unterdrückt und überdeckt von den endothermen Reaktionen des Braunsparates, dafür ist bei 965° eine exotherme Zacke ausgeprägt, die auf die Kristallisation des Calciumoxydes zurückgeht. Ähnliche Beobachtungen bei raschem Aufheizen machte auch P. WIEDEN (5) bei der Kristallisation von Periklas nach der Abgabe des Kohlendioxydes aus Magnesit.

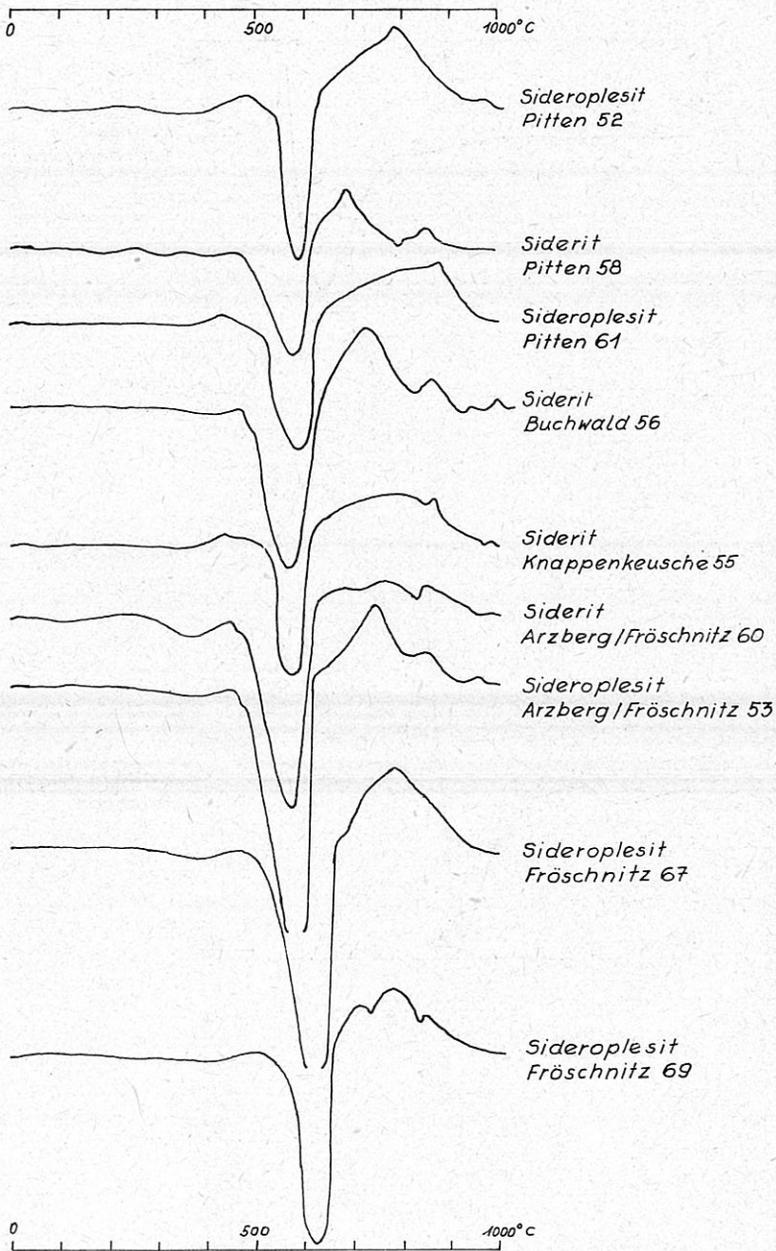
Um die Reinheit der Präparate und etwaige Mineralbeimengungen zu bestimmen, wurde von jeder Probe eine Röntgendiffraktionsanalyse durchgeführt. Auch die Röntgenaufnahmen zeigen deutlich, daß durch den isomorphen Einbau von Magnesiumkarbonat im Eisenkarbonat sich die Reflexe immer mehr vom Siderit zum Magnesit verlagern.

Für mannigfache Anregungen und Bereitstellung der Arbeitsmöglichkeiten habe ich vor allem Herrn Univ.-Prof. Dr. E. SCHROLL, dem Leiter des Grundlageninstituts der Bundesversuchs- und Forschungsanstalt Arsenal, zu danken. Für Unterstützung und Aussprache bin ich außerdem Frau Dr. E. STEPAN, Frau Dr. I. JANDA und Herrn Dipl.-Ing. Dr. P. WIEDEN (alle BVFA) zu Dank verpflichtet.

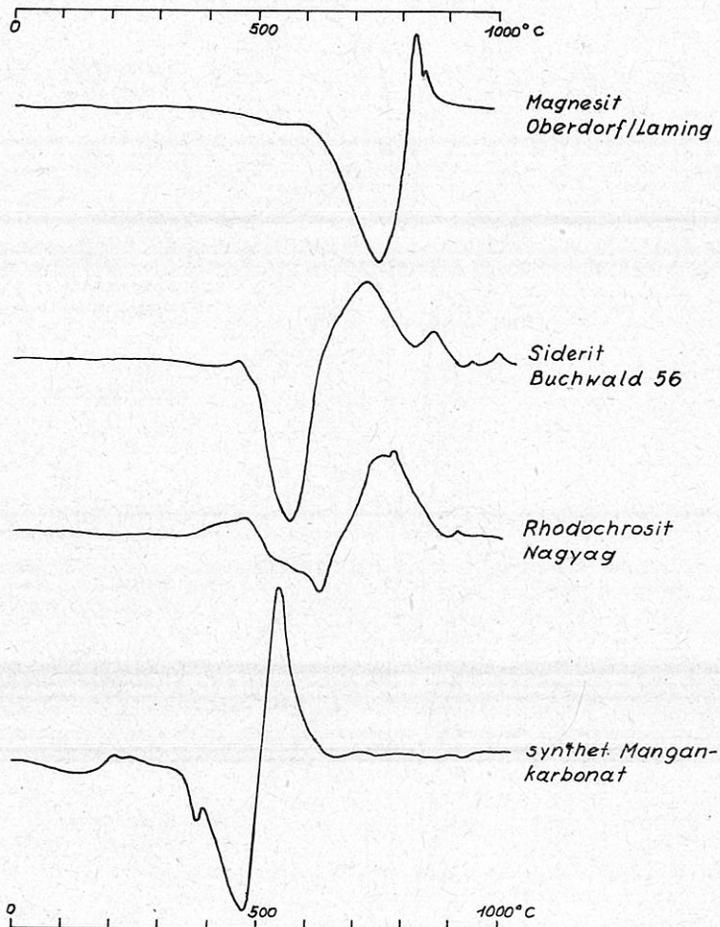
Literaturverzeichnis

- (1) MACKENZIE, R. C.: The Differential Thermal Investigation of Clays, Mineralogical Society (Clay Minerals Group), London 1957.
- (2) MEIXNER, H.: Mineralogische Beziehungen zwischen Spatmagnetit- und Eisenspatlagerstätten in den Ostalpen, Radex-Rdsch., H. 7/8, 445—458, 1953.
- (3) SCHEDLING, J. A.: Differentialthermoanalyse, Radex-Rdsch., H. 4, 600—611, 1959.
- (4) TUFAR, W.: Die Erzlagerstätten des Wechselgebietes, Joanneum, Mineral. Mitteilungsblatt, H. 1, 1—60, Graz 1963.
- (5) WIEDEN, P.: Differential-thermoanalytische Untersuchungen an Magnesiten, TPM, Bd. 5, H. 1—2, 85—95, 1954.

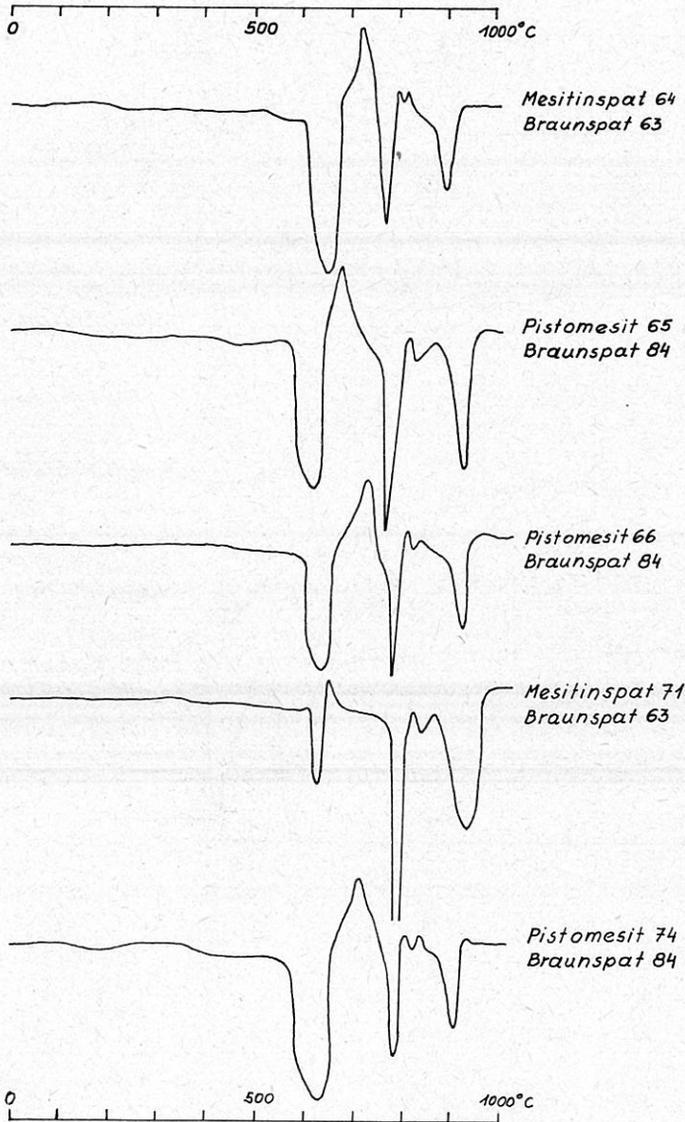
Tafel 1: DTA-Kurven von Sideriten und Sideroplesiten des Wechselgebietes



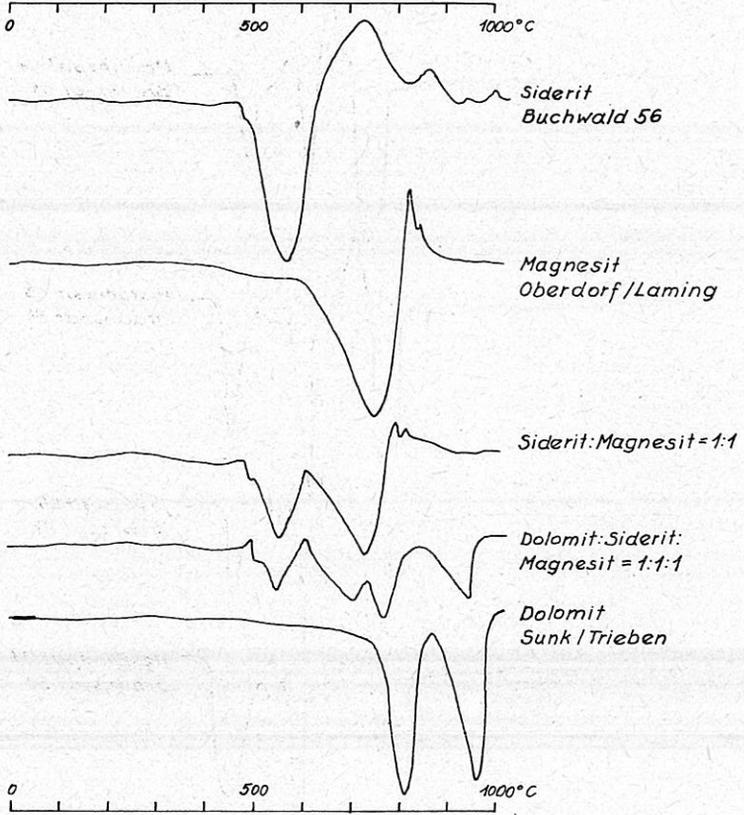
Tafel 2: DTA-Eichkurven von Magnesit, Siderit und Manganspäť



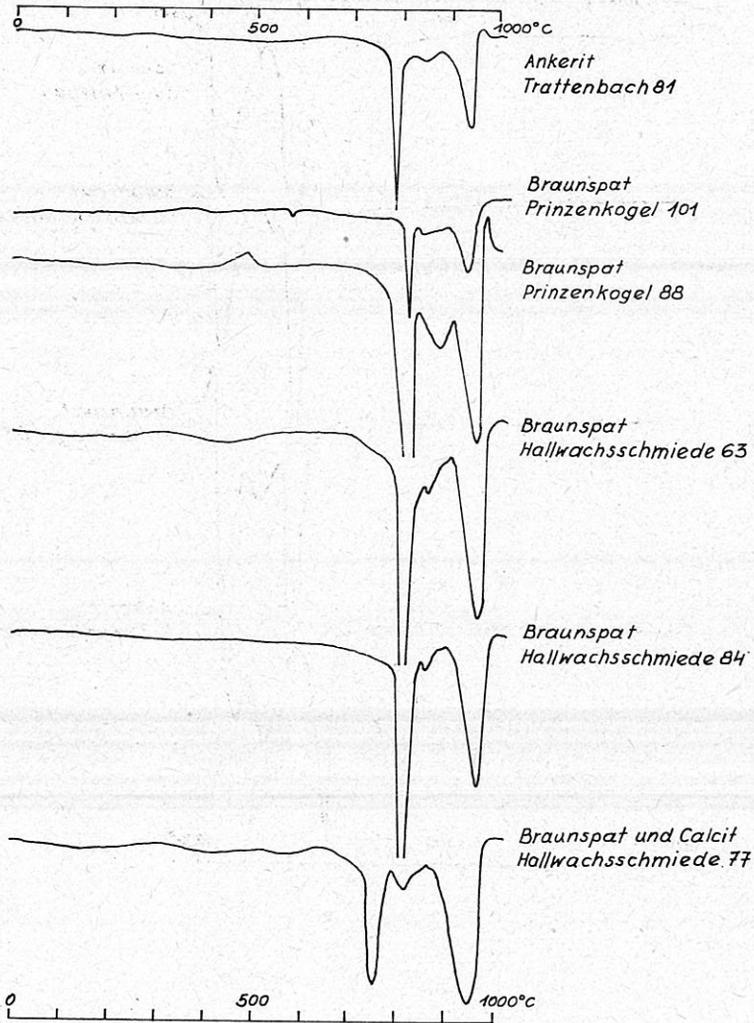
Tafel 3: DTA-Kurven von Karbonaten der
Lagerstätte Hallwachschiefer



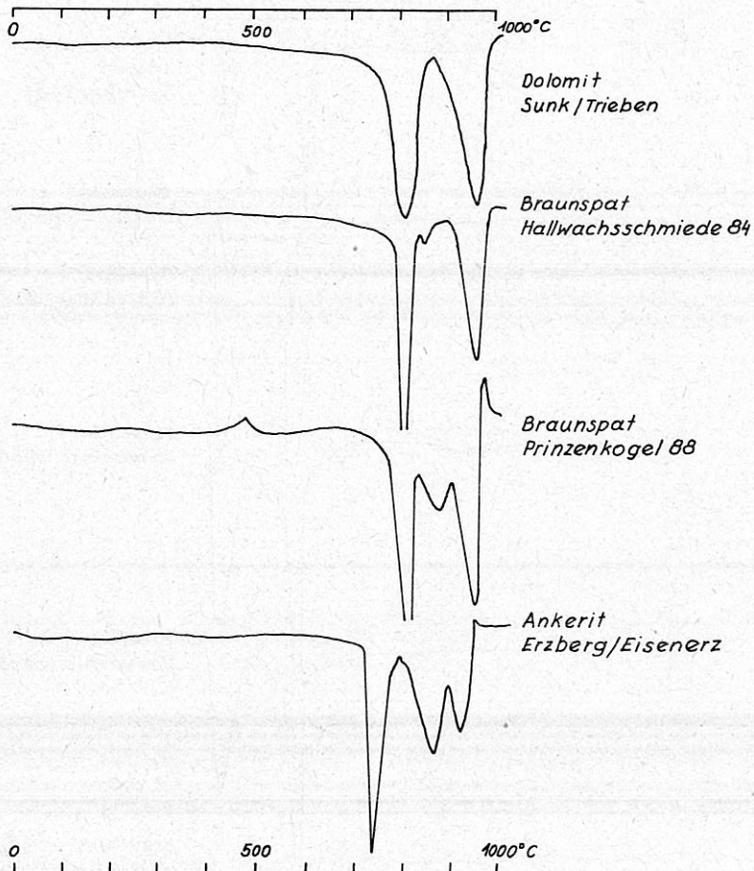
Tafel 4: DTA-Eichkurven Siderit:Magnesit = 1:1
Dolomit:Siderit:Magnesit = 1:1:1



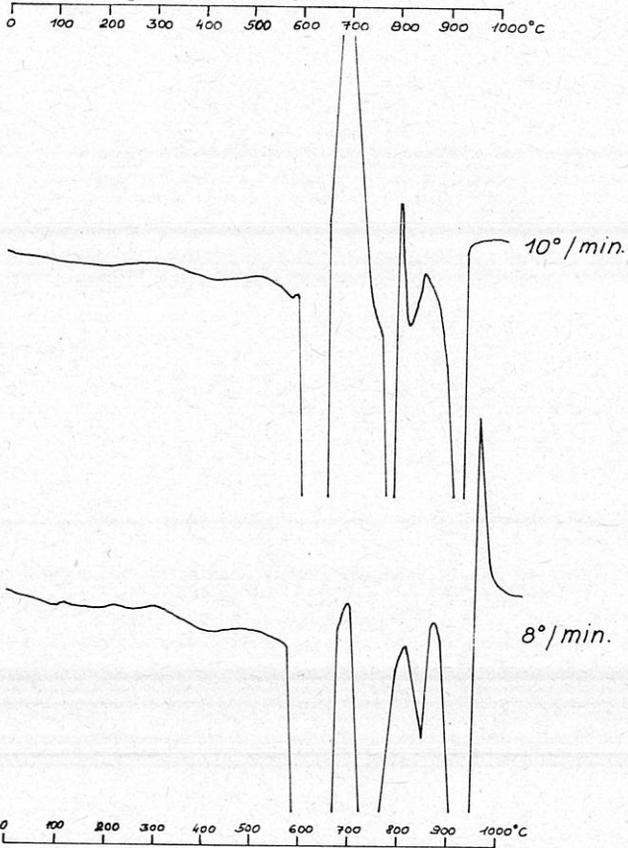
Tafel 5: DTA-Kurven von Braunspäten, Ankerit und Calcit aus Lagerstätten des Wechselgebietes



Tafel 6: DTA-Kurven von Dolomit, Braunspat und Ankerit



Tafel 7: DTA-Kurven der Probe Hallwachsschmiede 65, aufgenommen mit verschiedener Aufheizgeschwindigkeit



ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Mitteilungen der Abteilung für Mineralogie am Landesmuseum Joanneum](#)

Jahr/Year: 1965

Band/Volume: [1_1965](#)

Autor(en)/Author(s): Tufar Werner

Artikel/Article: [Differentialthermoanalytische Untersuchungen an Karbonaten des Wechselgebietes 23-39](#)