Kluftlehme aus dem Schöckelkalk bei Graz, Steiermark

Gerhart A. Bertoldi

Zusammenfassung

Untersuchungen von tonigen Kluftfüllungen in Karbonatgesteinen. Das Haupttonmineral, das gefunden wurde, war nach der B-Axe disorientierter Kaolinit. Verschiedene Typen von Alumosilikaten, beginnend von Allophan bis röhrenförmigen Halloysit, Eisenhydroxide, Quarz, kleine Aggregate von Calcit, TiO_2-Verbindungen mit relativ hoher Löslichkeit und Glimmer wurden gefunden.

Summary

Investigations on clays of carbonatic rock-clefts. The main clay mineral which has been found, was B-axis disorientated kaolinite. Different types of the genesis of alumosilicates beginning from allophane to tube shaped halloysite. Furthermore we can find ferric hydroxides and oxides, quartz, small aggregates of calcite, TiO_2-compounds with relatively high solubility and micas.

Tonige Kluftfüllungen in Kalken und Dolomiten von Graz und Umgebung wurden bereits öfters untersucht. Die Entstehung von Kluftfüllungen und Höhlensedimenten werden auf Grund der Rückstandsanalysen diskutiert. Eine strenge Vergleichbarkeit kann auf Grund von Abfuhr und Anreicherung nicht geführt werden. Eine Neubildung der Sedimentkomponenten aus den Rückständen ist jedoch anzunehmen.

Hier wurden Kluftlehme aus dem Steinbruch ober der Ruine Ehrenfels und dem Kollermichl-Steinbruch bei Mariatrost untersucht. Der Bruch ober der Ruine Ehrenfels zeigt starke Bankung und ein deutliches Kluftnetz, dessen Wandungen mit grobspätigem Calcit und angeätzten Calcitrhomboederrasen überzogen sind. Der Zwischenraum ist mit tonigen Sedimenten gefüllt.

Der Kollermichl-Steinbruch zeigt keine deutliche Bankung und ist stark zerklüftet, auch hier sind die Kluftwandungen größtenteils mit Calcit überzogen und die Zwischenräume mit tonigen Sedimenten gefüllt. Auch hier sind die Calcite oberflächlich angeätzt.

Die Farbe der tonigen Sedimente schwankt von hellbraun über dunkelbraun bis dunkelbraunrot. Sie fühlen sich fettig an und brechen im trockenen Zustand polyedrisch.

An Hand breitgestreuter Untersuchungsmethoden sollen die Eigenschaften der Sedimente klarer herausgestellt werden.

Die Tabelle 1 zeigt die chemischen Analysen verschiedener Proben. Ebenso wurden zwei Vergleichsanalysen durchgeführt. Das Verhältnis SiO_2 zu Al_2O_3 entspricht am ehesten einem Kaolinmineral.

Tab. 1

Analysen

	1	2	3	4	5
SiO_2	38,45	19,20	41,33	42,05	47,6
Fe_2O_3	18,20	2,85	15,10	0,56	10,9
Al_2O_3	27,31	8,96	30,00	41,54	28,3
TiO_2	0,63	0,32	0,35		1,1
CaO	1,38	35,40	n. b.		1,3
MgO	0,98	n. b.	n. b.		sp.
K_2O	2,47	n. b.	n. b.		
Na_2O	0,23	n. b.	n. b.		
MnO	0,0	n. b.	n. b.		
H_2O+	10,21	31,45	13,75		

1 Ehrenfels dunkel-rotbraun
2 Ehrenfels hellbraun
3 Kollermichl dunkelbraun
4 Mat. Steinbruck
5 Horner Ton

Die Tabelle 2 zeigt die Korngrößenverteilung. Dabei ist zu sagen, daß die Peptisierung äußerst schwierig ist und selbst bei den sonst gut wirkenden Phosphaten ein Flokulieren nicht zu vermeiden ist. Es handelt sich um ein äußerst feinkörniges Sediment.

Tab. 2

Sedimentationsanalyse (Gew. %)

	1	2
1—0,5 mm	1,8	0
0,5—0,1 mm	1,2	0
20—40 μ	16,8	11
10—20 μ	13,0	4
2,5—10 μ	11	12
$<$ 2,5 μ	56,2	73

1 Ehrenfels hellbraun
2 Kollermichl dunkelbraun

Die Dichtebestimmung mittels Pyknometer gab Dichtwerte im Bereich von 2,88 bis 2,79.

Die Abbildungen 1, 2 und 3 zeigen DTA-Aufnahmen. Charakteristisch sind die endothermen Reaktionen zwischen 100° C und 200° C im Zusammenhang mit den hauptendothermen peak zwischen 550° C und 600° C und den sehr gering ausgebildeten exothermen Maximum zwischen 900° C und 1000° C. Die kleinwelligen, endothermen peaks zwischen 200° C und 400° C lassen sich nach Eisenhydroxiden deuten, die zwischen 750° C und 850° C nach Carbonaten.

Die in der Abbildung 2 gezeigten DTA-Aufnahmen nach Vortrocknung der Probe zeigen im wesentlichen eine Verbreiterung des ersten endothermen peak. Die Vergleichsaufnahmen des Diagrammes 3 von Halloysit, Bedford, Indiana,

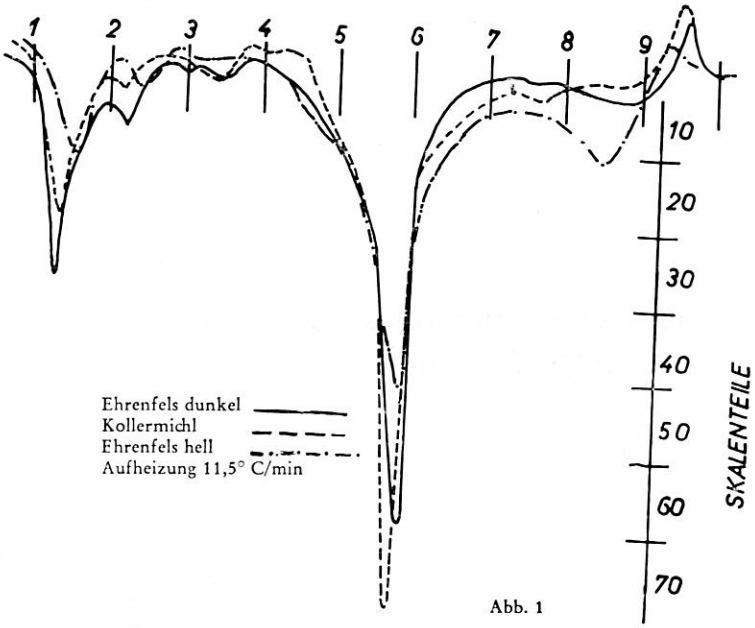
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
20
30
40
50
60
70
SKALENTEILE
Ehrenfels dunkel
Kollermichl
Ehrenfels hell
Aufheizung 11,5° C/min
Abb. 1

Abb. 1

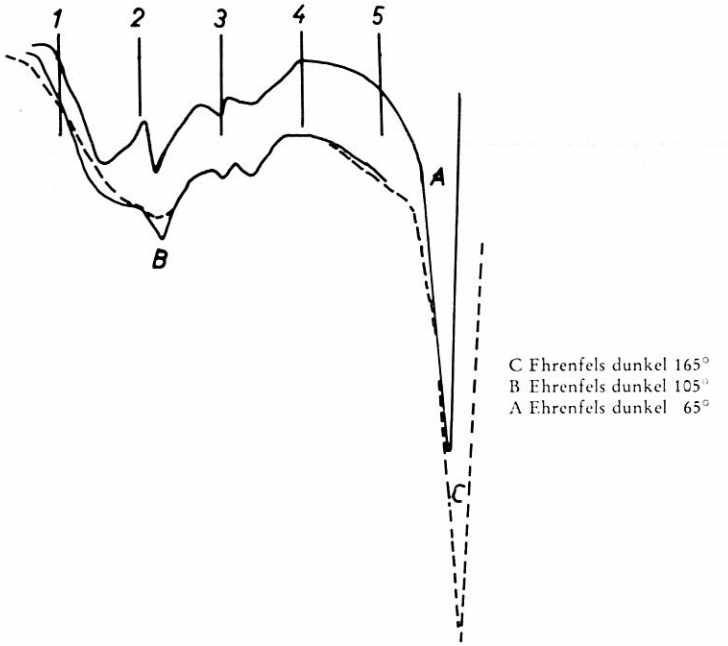
1
2
3
4
5
A
B
C
C Ehrenfels dunkel 165°
B Ehrenfels dunkel 105°
A Ehrenfels dunkel 65°

Abb. 2

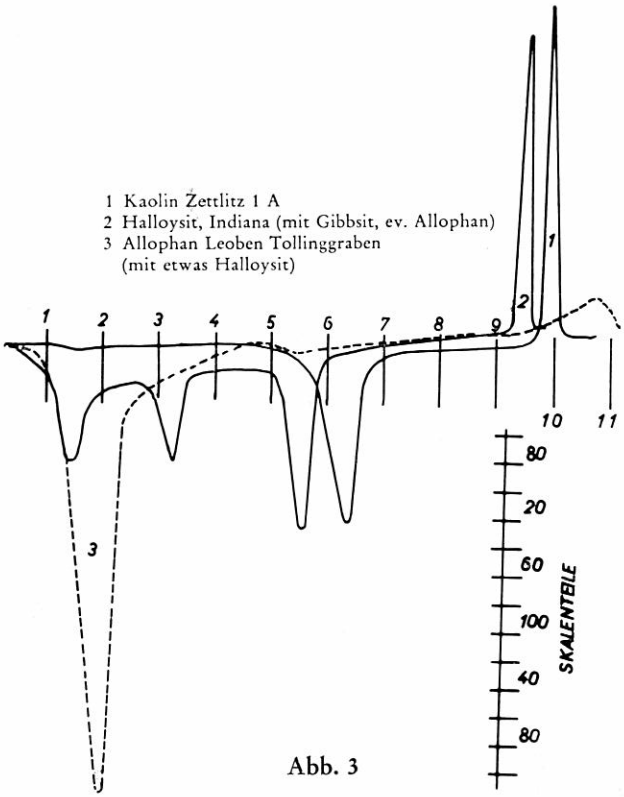

Abb. 3

zeigen ein Gemisch von Halloysit und Gibbsit oder eventuell Allophanen. Der untersuchte Allophan vom Tollinggraben bei Leoben (glasige, kugelige, grünliche Gebilde) wurde ursprünglich als Halloysit bezeichnet. Die charakteristische Kaolinaufnahme (Zettlitz, Type I) soll ebenfalls als Vergleich dienen. Dieser Kaolin ist fein, aber sehr gut kristallisiert und zeigt zwischen 100° C und 200° C eine gerade merkliche endotherme Einbuchtung.

Gemäß den DTA-Aufnahmen können die Kluftsedimente den Fireclay-mineralien zugeordnet werden. Sie entsprechen am ehesten dem sogenannten Livesit (Wendley-Robinson 1947), wir gehen jedoch hinsichtlich der Nomenklatur gemein mit Brown 1961, daß eine eigene Namensgebung für Kaolin mit verschiedensten Ordnungszuständen nicht nötig ist und die Bezeichnung „Disordered Kaolinite" wesentlich mehr aussagt.

Zur genaueren Kennzeichnung des Wasserabgabeverlaufes wurden statische Abbaukurven erstellt, welche die Abbildung 4 im Zusammenhang mit verschiedenen anderen Vergleichsmaterialien zeigt. Vergleicht man die statischen Abbaukurven der Kluftsedimente mit dem statischen Abbau von Kaolin Zettlitz Ia, so ist auffallend, daß die Hauptwasserabgabe nicht so schnell und steil erfolgt, sondern flacher ist und einen leichten Knick in der Mitte aufweist, was auf Glimmerbeimengungen deutet, wie sie auch in der DTA-Aufnahme gefunden werden können. Der erste Kurvenabschnitt zwischen 100° C und 400° C zeigt ebenfalls einen leichten Knick, was durch Wasserabspaltung der Eisenhydroxide bedingt ist.

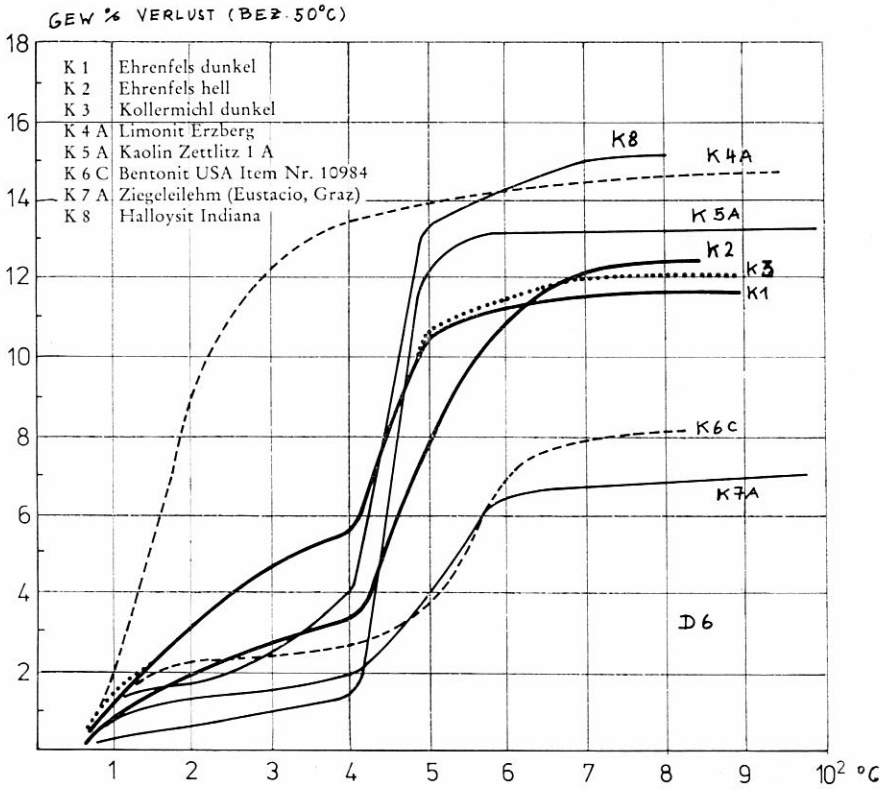

Abb. 4

Die Anwesenheit von geringen Mengen Montmorillonit kann sehr leicht durch Anfärbung mit Benzidin festgestellt werden, insbesondere, wenn die DTA-Kurven keine eindeutige Aussage zulassen. Die Tabelle 3 zeigt Anfärbungsreihen im Vergleich mit anderen Materialien. Gemäß diesen Tests ist Montmorillonit höchstens in geringen Mengen vorhanden.

Tab. 3

Benzidinfärbung (0,3 g Probe, 10 ccm Wasser, 3 ccm ges. Benzidinlösung)

Ehrenfels dunkelbraun	Gerade merkbarer Stich ins Grüne
Ehrenfels hell	Deutlicher Stich ins Olivgrün
Kollermichl dunkelbraun	Olivgrün
Kaolin Zettlitz Ia	Helles Himmelblau
Bentonit MEM Nr. 10984	Ultramarin mit Stich Braungrau
Bentonit Laintal/Trofaiach (Bohrung 431,5—432,1 m)	Dunkles Ultramarin
Bentonit, Preg/St. Lorenzen Rosa Material	Einheitlich dunkles Ultramarin

Ein sehr gutes Unterscheidungsmerkmal zwischen Allophanen, Halloysit sowie „Disordered Caolinite" und Kaolin ist die Löslichkeit des Aluminiums. 0,5 g Substanz wurden in 20gewichtsprozentiger Schwefelsäurelösung 0,5 Stunden unter Rückflußkühlung gekocht. Die Tabelle 4 zeigt die erhaltenen Werte.

Tab. 4

Lösungsversuche (20 gew. % H_2SO_4 0,5 g Probe, 100 ml, 30 Minuten) angegeben in % vom Totalen.

	1	2	3	4	5	6	7
Al_2O_3	29	10,1	26	13,7	46,4	21,4	3,2
TiO_2	36,4	23,5	n. b.	n. b.	n. b.	12,5	n. b.
Fe_2O_3	14,35	2,8	n. b.	14,5	n. b.	0,3	4,9

1 Ehrenfels dunkel-rotbraun
2 Ehrenfels hellbraun kalkig
3 Ehrenfels sehr hell
4 Kollermichl dunkelbraun
5 Mat. Steinbruck
6 Horner Ton
7 Rohkaolin Mallersbach

Die Löslichkeit der Sedimente hinsichtlich Aluminium ist als hoch zu bezeichnen und unterscheidet sich deutlich von derjenigen des Kaolin. Sie ist jedoch bei verschiedenen Proben nach Korrektur der Analyse deutlich verschieden, was auf einen verschiedenen Grad der Disorientierung im Gitter deutet. Dies kann durchaus auch den DTA-Kurven entnommen werden. Die höhere Aluminiumlöslichkeit des Horner-Tones ist auf zusätzliche Anwesenheit von feinem Feldspat, Glimmer und Montmorillonit neben Kaolin, der sicher einen geringeren Ordnungsgrad aufweist, zurückzuführen.

Bemerkenswert ist die hohe Löslichkeit des Titans und die relativ geringe Löslichkeit des Eisens.

Bereits Angel 1954 bemerkte in einer seiner Untersuchungen, daß das Wägen von Kluftlehmen infolge ihrer Hygroskopizität schwierig ist. Hygroskopizitätsuntersuchungen ermöglichen des öfteren auch einen Einblick in den mineralogischen Aufbau, insbesondere im Bereich der Kaolin- und Halloysitmineralien. Die Tabelle 5 gibt verschiedene Hygroskopizitätsuntersuchungen wieder. Dabei wurde einmal die Wasseraufnahme über 10volumsprozentiger Schwefelsäure bei 19° C der lufttrockenen Probe bestimmt, andererseits die Wasseraufnahme nach einer Vortrocknung der Probe bei 105° C. Ebenso wurde die Wasserabgabe bei 105° C bestimmt. Durch sinngemäße Addition und Subtraktion erhält man die Hygroskopizitätsdifferenzen von vorgetrockneten und nicht vorgetrockneten Proben. Dabei ist es charakteristisch, daß Halloysit hier eine extrem große positive Differenz aufweist, während vorzüglich kristallisierter Kaolin eine extrem kleine Differenz zeigt. Die Vortrocknung eines tonigen Materials bedeutet immer einen Eingriff in dessen Oberflächenbeschaffenheit oder bei Halloysit sogar eine Umwandlung (Metahalloysit). Die relativ hohen Werte der untersuchten Sedimente deuten auf einen verschiedenen Ordnungsgrad des Kaolinminerals hin oder sogar auf Anwesenheit von Halloysit, was gemäß DTA nicht ganz auszuschließen ist.

Tab. 5

Hygroskopizität (über H_2SO_4, Dichte 1,83; 19° C; 1 Woche)

	1	2	3	4	5
Ehrenfels dunkel	9,8	3,33	13,13	12,7	+0,43
Ehrenfels hell	6,9	2,1	8,6	7,58	+1,02
Kollermichl dunkel	9,2	2,87	12,07	10,2	+1,87
Mat. Steinbruck	9,6	3,18	12,78	11,9	+0,88
Halloysit Indiana	4,43	7,50	11,93	8,6	+3,33
Bentonit USA	14,7	6,52	21,22	20,05	+1,17
Bentonit Handel	7,08	4,67	11,75	9,52	+2,23
Bentonit St. Stefan (Stainz)	5,46	3,9	9,36	8,36	+1,00
Kaolin Zettlitz Ia	2,57	0,46	3,03	2,97	+0,06
Quarz 8 Tage Kugelmühle	0,04	0,94	0,98	0,2	+0,78

1 Gewichtszunahme der lufttrockenen Probe
2 Gewichtsabnahme der lufttrockenen Probe bei 105° C getrocknet
3 Addition von 1+2
4 Gewichtszunahme der bei 105° C vorgetrockneten Probe
5 Subtraktion 3—4

Die Wasseraufnahme nach ESLIN (LEHMANN-ACKMANN, 1932, 1954) ermöglicht Aussagen über die Art und Größe des Quellvorganges, den Porenraum der Substanz und die Benetzbarkeit der Probe. Durch gleiches Einfüllen der Probe soll der Einfluß des Porenraumes weitgehend eliminiert werden, so daß nur Quellung und Benetzbarkeit im Vordergrund stehen. Die Abbildung 5 zeigt die Enslinwerte im Vergleich mit anderen Materialien.

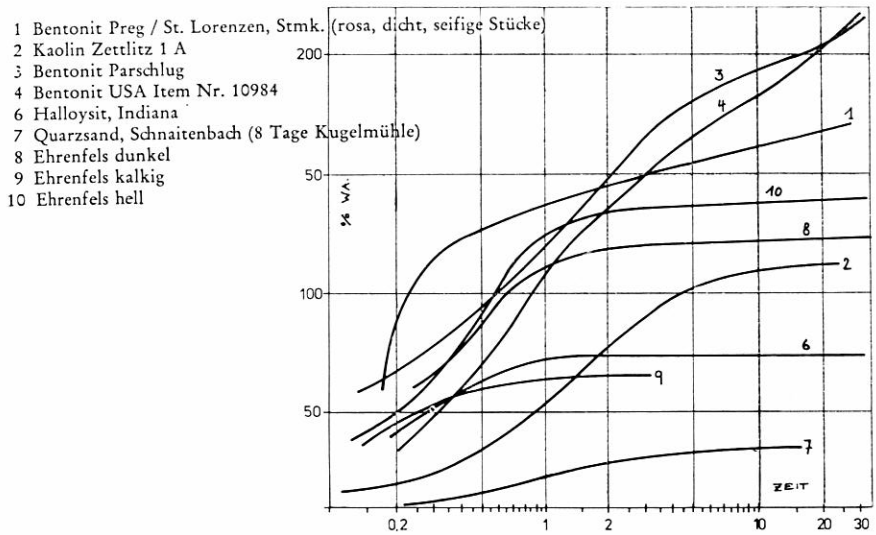

Abb. 5

Deutlich unterscheidet sich die Probe Ehrenfels, hell, von den beiden anderen Kurven, wohl infolge des höheren Kalkgehaltes. Ein Quellvorgang findet bei den anderen Proben nur in geringem Maße statt, im wesentlichen gleichen die Kurven denen des Kaolin, wobei die höhere Feinheit das anfänglich schnellere Aufsaugen bedingt. Die Tabelle 6 zeigt die datenmäßige Auswertung der Enslinkurven; die Größenordnung der Wasseraufnahme und das Maximum liegen im Bereich des Kaolin.

Tab. 6

Enslinwerte (0,3 g < 0,04 mm, lufttrocken)

	W Max %	T Max Minuten
Bentonit Preg/St. Lorenzen (rosa, dicht)	200	480
Kaolin Zettlitz Ia	112	20
Bentonit Parschlug, grau	275	1200
Bentonit Item Nr. 10984	422	180
Halloysit, Indiana	75	96
Quarz, 8 Tage Kugelmühle	35	8
Ehrenfels dunkel	123	22
Ehrenfels hell	64	3
Kollermichl	140	34

In der Tabelle 7 werden die pH-Wert-Veränderungen der Proben und verschiedener Vergleichsproben wiedergegeben. Die leicht saure Reaktion am Anfang ist charakteristisch für ungeordnete Kaolinite und Halloysite.

Tab. 7

pH-Werte (Dest. Wasser)

	Stunden		
	3	24	55
Ehrenfels dunkel	6,61	7,20	7,43
Ehrenfels hell	6,53	7,50	7,82
Kollermichl dunkel	5,82	7,70	7,72
Halloysit, Indiana	5,21	5,58	5,72
Kaolin, Zettlitz Ia	7,21	7,53	7,48

Die Brennschwindungen liegen mit 14,2% für die Kollermichlprobe und 16,8% für die Probe Ehrenfels, dunkel, bei 1100° C hoch. Dies deutet auf eine hohe Reaktionsbereitschaft des Sedimentes und hohe Feinkörnigkeit hin (Bertoldi 1963).

Die Abbildungen 7, 8, 9 zeigen elektronenmikroskopische Durchstrahlungsaufnahmen der Probe Ehrenfels, dunkel. Abbildung 7 zeigt die äußerst kleinen Durchmesser der Blättchen. Diese sind größtenteils, was die gute Durchstrahlbarkeit beweist, extrem dünn. Bei der Subfokusaufnahme, Abbildung 8, zeigt sich die sechsseitige Begrenzung zumindest eines Teiles der Blättchen deutlich. Vereinzelt können Halloysitröhrchen gefunden werden. Vereinzelte rundliche Aggregate mit herausstehenden, stäbchenförmigen Gebilden lassen ebenfalls auf Halloysit schließen, wenn man mit den Bildern von Sudo 1953 vergleicht.

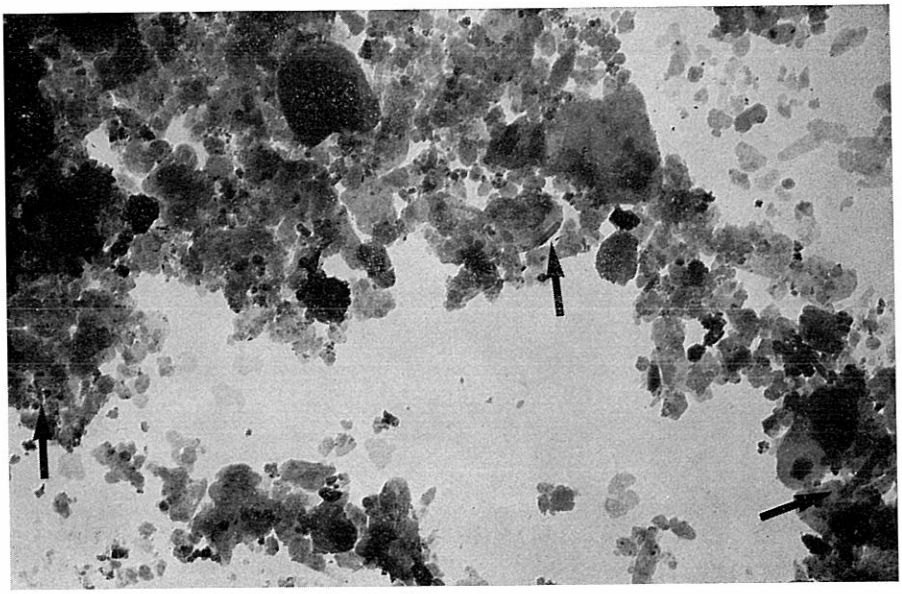

Abb. 7
Elektronenmikroskopische Durchstrahlungsaufnahme der Probe „Ehrenfels dunkel".
(Pfeile Halloysit.)

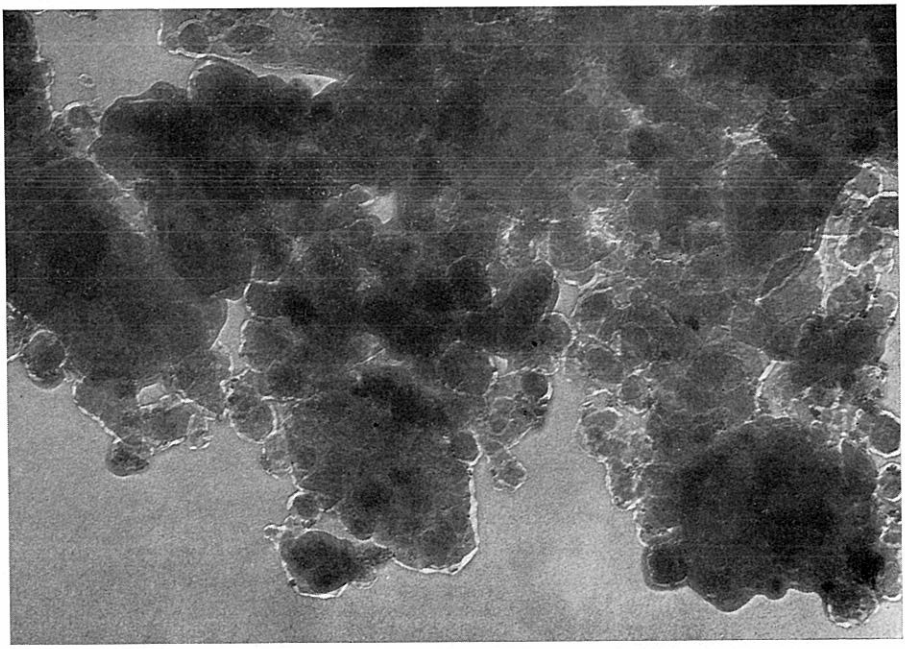

Abb. 8
Elektronenmikroskopische Durchstrahlungsaufnahme der Probe „Ehrenfels dunkel".
(Subfocus.)

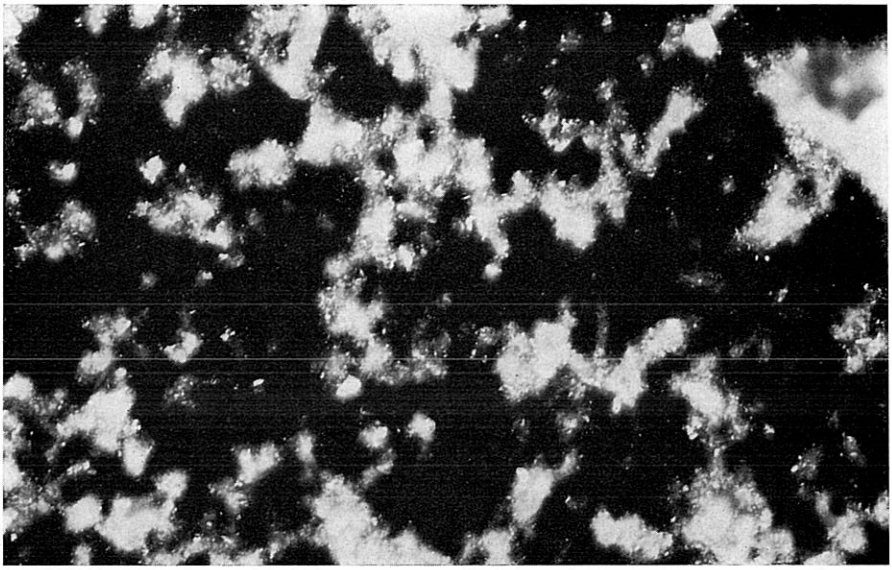

Abb. 9
Elektronenmikroskopische Dunkelfeldaufnahme der Probe „Ehrenfels dunkel".

Dabei wurden dort die runden Gebilde mit einzelnen ausstrahlenden Ästen als eine Mischung von hydratisiertem Halloysit und Allophanen festgestellt. Die Anwesenheit von Allophanen kann auch hier angenommen werden und steht nicht im Widerspruch zu irgendwelchen Untersuchungsdaten.

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen, Abbildungen 10—14, zeigen das feinkörnige Basiston-Mineral, größere Glimmerschuppen und extrem große röhrenförmige Gebilde, die teilweise leicht kollabiert sind. Daß es sich um röhrenförmige Gebilde handelt, zeigt eindeutig die Abbildung 14.

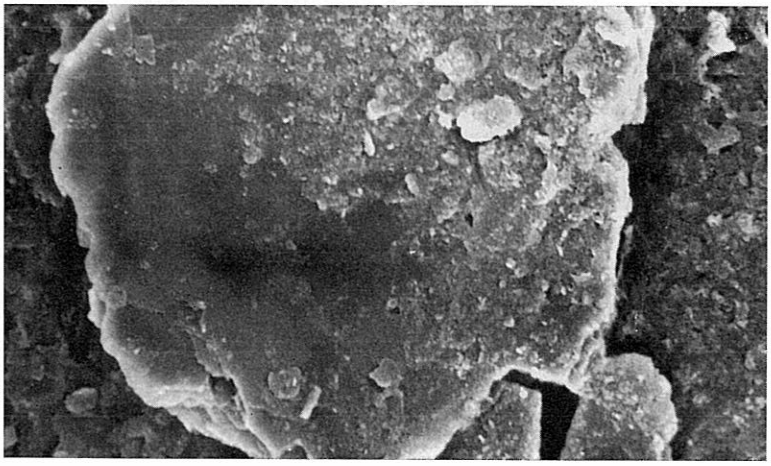

Abb. 10
Glimmer, 2000 x

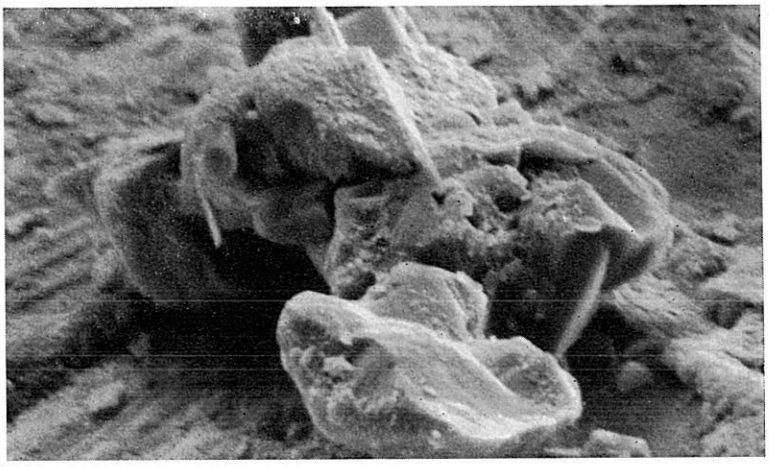

Abb. 11
Calcitaggregate, 3000 x

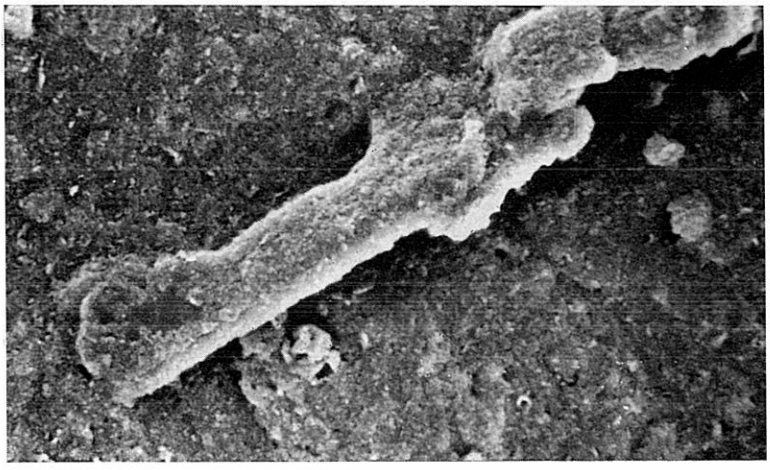

Abb. 12
Ton mit stengelförmigem Mineral, 2000 x

Der Durchmesser von 7 my ist schwierig in Richtung Halloysit zu deuten. Die Möglichkeit ist jedoch auch nicht auszuschließen. Besonders charakteristisch ist das kollabieren der Röhrchen, das ganz auf Halloysit deuten würde. Da die Proben aus tiefliegenden, frisch geöffneten Klüften genommen wurden, ist organisches Material nahezu sicher auszuschließen, da auch nach wiederholten Kontrollen kein wie immer gearteter Pflanzenwuchs festgestellt werden konnte. Auch eine Laborverunreinigung mit organischen Substanzen röhrenförmiger Art kann ausgeschlossen werden. In Diskussion könnte noch Chrisotylasbest gebracht werden, was jedoch paragenetisch nicht paßt.

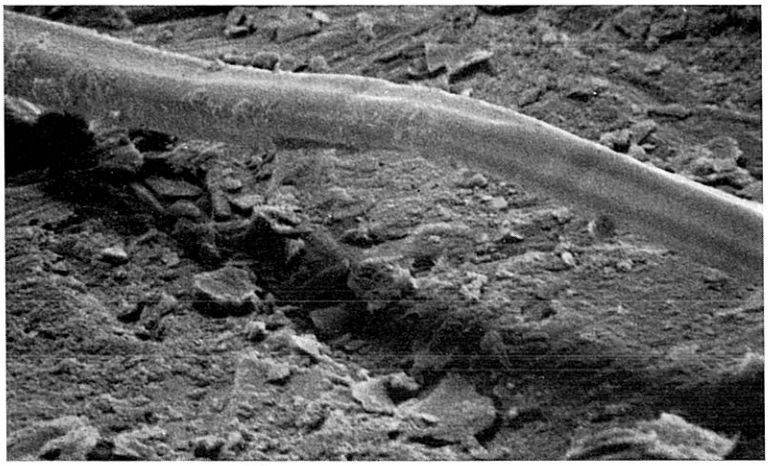

Abb. 13 Halloysit, 2000 x

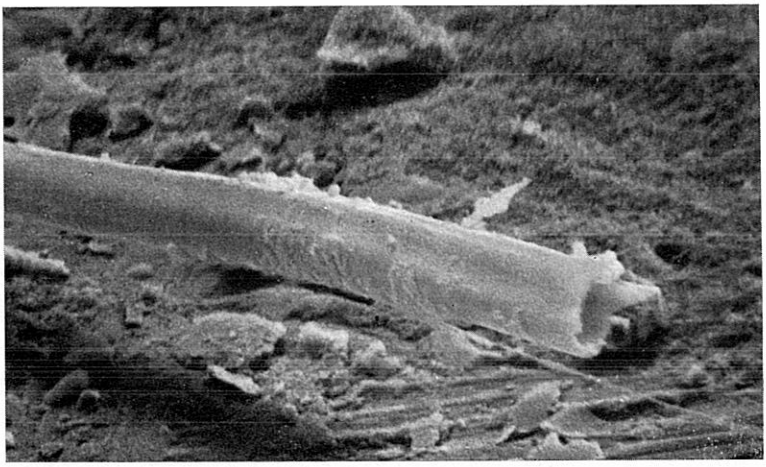

Abb. 14 Halloysit, 2000 x

Röntengenographische Untersuchungen ergaben die charakteristisch verwaschenen Reflexe bei 4,4; 2,58; und 1,65 Å. Dies weist eindeutig auf „B-axis disordered Kaolinite" hin (Brown 1961 und Murray-Lyons 1956).

Untersuchungen an tonigen Kluftsedimenten im Steinbruch ober der Ruine Ehrenfels und im Kollermichl-Steinbruch bei Mariatrost zeigten, daß das Haupttonmineral ein nach der B-Axe disorientierter Kaolinit ist. Dabei ist der Grad der Disorientierung je nach Probe und Fundpunkt auch im gleichen Steinbruch sicher verschieden. Die Blättchendurchmesser reichen von wenigen my bis zu 1/100 my. Die Dicken sind ein Vielfaches kleiner anzusetzen, was die hohe Durchstrahlbarkeit am Elektronenmikroskop beweist. Die Begrenzung der Blättchen ist oft sechsseitig, jedoch vielfach rundlich. Halloysitröllchen können deutlich nachgewiesen werden, wobei große, röhrenförmige Gebilde mit bis zu 7 my Durchmesser für Halloysit abnorm wären und unter

Umständen zusätzliche Deutungen offen lassen. Die Anwesenheit von Allophanen insbesondere im Vergleich mit den Bildern von SUDO 1953 kann als sicher angenommen werden. Als zweitgrößte Mineralkomponente können oxydische und hydroxydische Eisenverbindungen genannt werden, ferner Quarz sowie feine rhomboedrische Calcitaggregate, die im Sediment gewachsen sind, TiO_2-Verbindungen mit relativ hoher Löslichkeit und Glimmerminerale.

Genetisch ist die Entstehung der genannten Mineralkomponenten aus den Rückstandmineralen im Kalk sicher möglich, vor allem, da ein saures Milieu bei der Anätzung der Calcite sicher anzunehmen ist. Es handelt sich um sehr frühe Bildungsstufen von Kaolin-Mineralen, wobei das gesamte Spektrum dieser frühen Orientierungen von Allophanen zu mehr oder minder stark disorientierten Kaoliniten in Richtung Halloysit vorhanden ist.

Literatur:

ALKER, A., 1953: Kluftlehm aus dem Schöckelkalk. Mitt. Abt. Min. Landesmuseum Joanneum, 2, 47.

ANGEL, F. 1954: Über Rotlehme aus dem Grazer Stadtgebiet. Mitt. Abt. Min. Landesmuseum Joanneum, 1, 55.

BATES, T. F. — F. A. HILDEBRAND — A. SWINEFORD, 1949: Electron Microscopie of Clay Minerals. American Min. 34, 274.

BERTOLDI, G. A., 1963: Auswirkung des Wassergehaltes der Masse. Die Ziegelindustrie, 2, 72—81.

- - 1969: Zur Fluoreszenz der Kalzite vom Schöckel. Mitt. Abt. Min. Landesmuseum Joanneum, 1/2.

BRENDLEY, G. W. — K. ROBINSON, 1947: X-Ray studies of some kaolinitic Fireclays. Trans. Brit. Ceram. Soc. 46, 49—62.

BROWN, G., 1961: X-Ray Identification and Cristall Structures of Clay Minerals. Min. Soc. London, Norwich: Jarrold and Sons Ltd.

GRAF, O., 1957: Handbuch der Werkstoffprüfung. 3, 2. Auflage, Berlin: Springer Verlag.

HANSELMAYER, J., 1951: Geochemische Stellung toniger Gesteine bzw. Lockersedimente von Graz und weiterer Umgebung. Naturw. Ver. Steiermark, 79/80, 118—123.

HERITSCH, F. 1917: Untersuchungen zur Geologie des Paläozoikums von Graz. Denkschr. Kaiserl. Akad. Wiss. Wien, math. nat. Kl., 94, 2—4.

HÖLLER, H., 1966: Sedimentpetrographische Untersuchungen am Schöckelkalk vom Steinbruch Berger bei Weiz, Steiermark. Mitt. Naturwiss. Ver. Steiermark, 96, 69—71.

HÜBEL, H., 1941: Chemisch-petrographische Untersuchungen an tertiären Höhlensedimenten und ihre Beziehungen zum Tertiär am Grundgebirgsrand bei Weiz. Zbl. Min. A, 122—135.

- - 1944: Chemisch-petrographisch-technische Untersuchungen an Schöckelkalken. I. Teil, Zur Chemie und Petrographie der Schöckelkalke und ihrer Rückstände. Zbl. Min. A, 60—94.

LEHMANN, K.-G., Ackmann, 1932: Enslin Wert und Trockenverhalten von Tonen. Ber. Deutsche Keram. Ges., 13, 6.

MACHATSCHKI, F., 1929: Chemische Untersuchungen der Devonkalke, Höhlenlehme und einiger Phosphaterden aus der Drachenhöhle bei Mixnitz (Steiermark). Zbl. Min. A., 225—238, 272—287.

MURRAY, N. H. — S. C., LYONS, 1956: Degree of Crystal Perfection of Caolinite, Clays and Clay Minerals. Publikation 456, Nat. Akad. Sci.-Nat. Ras. Coun. Washington, 31—40.

ROBERTSON — BRINDLEY — ROBERTSON, 1954: Kaolin Clays from Pugu Tanganyka. American Min. 39, 118—139.

SEARLE, A. B. — R. W., GRIMSHAW, 1960: Chemistry and Physics of Clays. 3. Aufl., London: E. Benn Ltd.

SUDO, T., 1953: Particle shape of a certain clay of Hydrated Halloysite, as revealed by the elektronmicroscope. 1, 1, 66—68.

Anschrift des Verfassers:
Dr. Gerhart A. Bertoldi
Fa. Technomineral
Mariatroster Straße 170 h, A-8044 Graz.

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: 1976

Band/Volume: 44

Autor(en)/Author(s): Bertoldi Gerhard A.

Artikel/Article: Kluftlehme aus dem Schöckelkalk bei Graz, Steiermark 1-13