

Bei Verarbeitung von Roherz I Roherz II

Festgestellte Verwachsungsgrade	60—65 Gew.-%	40 Gew.-%
Durchsatz pro 16 Stunden ohne periodisches Arbeiten, Aufbereitung Antoni, Jahr 1930	228·6 t	
Aufbereitung Rudolf, Jahr 1930		288·0 t
Das gleiche, jedoch mit periodischem Arbeiten, Antoni-Aufbereitung, Jahr 1933	293·2 t	411·0 t
Dies entspricht einer Steigerung von	28%	43%
Die hiebei aufgetretenen Aufbereitungskostensenkungen pro Tonne Durchsatz ohne Anteil der Vorkosten für den Grubenbetrieb, Verwaltung und andere Regien	18·4%	19%

Da der jährliche Durchsatz beider Roherze (I und II) z. B. im Jahre 1933 sich auf rund 81.000 t belief, sind die Ersparungen der summarischen Höhe nach nicht ungünstig, um so mehr, als ein von Haus aus mechanisierter Betrieb ohne Einsatz besonderer Investitionen schwierig zu verbessern ist.

Als Zusammenfassung kann gelten: Wie so oft, ist auch hier der Beweis erbracht, daß exakte Naturbeobachtung zugunsten der Wirtschaft in der Technik führt.

Kreuth, am 12. Jänner 1935.

Woher stammt das Molybdän auf den Blei-Zink-Lagerstätten?

Von Heinz Meixner, Graz.

Diese Frage ist mit Kärnten auf das engste verknüpft, wurde doch bereits 1785 der „Kärnthnerische Bleispat“ von Wulfen beschrieben, später von Werner Gelbbleierz, von Haidinger Wulfenit genannt (1, S. 4048). Seine chemische Formel ist $PbMoO_4$; ab und zu treten geringe Mengen *Ca*, *Fe*, *Cr*, *V* in diesen Bau ein. Kärnten vor 1918 enthält aber auch die meisten und reichsten Wulfenitvorkommen: Obir-Eisenkappel (2, 102; 3, 45; 12), Schwarzenbach (2, 103; 3, 45; 12; 13, 394), Jankouz

(2, 104), Mieß (2, 104; 3, 45; 5, 15; 7, 159; 11, 189; 12, 13, 395), Bleiberg (2, 104; 3, 44; 8; 9, 73, 80, 94, 96; 10, 81; 12; 13, 388 ff.), Kreuth (2, 105), Jauken (2, 106), Rudnig (3, 45), Kolm bei Dellach (4, 139 ff.), Goldzeche (6, 25; 7, 160) und Raibl (3, 46; 7, 161; 12; 14, 148); daraus erklärt sich das stattliche Schrifttum, von dem nur ein Teil angeführt werden konnte.

Früher wurde die Entstehung dieser *Pb-Zn*-Erzlagerstätten durch Lateralsekretion — durch Auslaugung der „primär metall-sulfidhaltigen“, die Erze begleitenden Karbonate — erklärt (vgl. 9, 80 ff.), seit Pošepny (s. 10, 40 ff.) ist es wahrscheinlich, daß diese Lagerstätten durch Metasomatose (Metallösungen kommen aus der Tiefe, treten mit Kalk in Wechselwirkung und verdrängen ihn) entstanden sind (im einzelnen werden diese Verhältnisse in 11, 191 ff.; 10, 43 ff.; 14, 148 ff. erörtert). Die meisten der genannten Erzvorkommen gehören nach Törnquist (14, 172; 15, 234 ff.; 23, 307) einem jungtertiären, magmafernen Typus Bleiberg-Kreuth an, der durch das Auftreten von Schalenblende, *Mo*- und *V*-Mineralien charakterisiert ist; hier mag erwähnt werden, daß vom Verfasser (16) auch in Schwarzenbach bei Mieß kürzlich ein Vanadmineral gefunden wurde.

Wulfenit findet sich nahezu ausschließlich nur in den Oxydationszonen der Blei-Zink-Lager zusammen mit Cerussit, Anglesit, Smithsonit, Hydrozinkit, Goslarit, Gips, Limonit, Krokoit, Mimetesit, Vanadinit, Descloizit, Ilsemanit, Hemimorphit, Pyromorphit, Chrysokoll, Azurit u. a.; dies sind nach Schneiderhöhn (17, 97—107) durchwegs typische Bildungen der Oxydationszone, sie sind meist zwanglos aus den primären Gehalten der Lagerstätten ableitbar. Besonders bemerkenswert sind die zahlreichen Vorkommen mit Pyromorphit oder Mimetesit [Baden, Banat, Sardinien, Dep. Rhône, Estremadura, Kongo, Pennsylvanien, New York, Mexiko, Algerien (alle in 1, 4049—4057) und Tsumeb (13, 403)]; öfter ist Wulfenit auf diesen sogar aufgewachsen. Auch kennt man Wulfenitpseudomorphosen nach Bleiglanz, Cerussit, Calcit, Pyromorphit und Mimetesit (1, 4047). Häufig trifft man Wulfenit auf Limonit, so zu Mieß (7, 161; 11, 189; 12) oder auch bei Turrach (18, 161). Daß das Blei des Wulfenits vom oxydierten Bleiglanz stammt, wurde mehrfach beobachtet; daß aber das *Mo* aus primär dem Bleiglanz beigemengtem Molybdänglanz stamme, konnte bei uns nirgends erwiesen werden. Nur Palache und Warren (32, 356) beschreiben Wulfenit auf Rauchquarz eines Pegmatits, der auch Molybdänit enthält, von Quincy, Mass.; vielleicht ist nach Canaval (6, 25; 7, 160) auch der Wulfenit von der Goldzeche, in dessen Nähe sich Molybdänglanz findet, so entstanden. Hentze (8) schreibt wohl irrtümlich, daß in Bleiberg gelegent-

lich MoS_2 dem PbS beigemischt sei; bei Hertel (19, 115) scheint es sich nur um eine Vermutung zu handeln, wenn er sagt, der den Bleiglanz begleitende Wettersteinkalk enthielte überall Mo ¹⁾, woraus Wulfenit durch Umlagerung entstünde.

Da sich der Bleiglanz nirgends Mo -haltig erwies, wurde im Verein mit den Ergebnissen der Wulfenitsynthese durch Cesáro und Dittler (3, 44; 7, 158; 20, 332; 21, 798—802; 22, 275 u. a.) angenommen, daß aus der Tiefe aufsteigende alkalische Mo -Lösungen bei der Einwirkung auf den zu Cerussit oxydierten Bleiglanz Wulfenit erzeugen.

Es gibt derzeit keine bessere Erklärung und doch erscheint es sehr merkwürdig, auf so vielen Bleilagerstätten aller Kontinente nach der „eisernen Hutbildung“ eine ganz jugendliche Mo -Förderung annehmen zu müssen.

Bei einem Besuch des Bleibergbaues Mieß im September 1934 beobachtete ich, wie vor mir schon Granigg, Dittler u. a. das Vorkommen des Wulfenits mit Limonit, ferner das nicht geringe Auftreten von Smithsonit, Hydrozinkit, Gips und die Abwesenheit des Markasits bei den Wulfenitfundstellen. Es schien mir untersuchenswert, einmal zu prüfen, ob denn nicht Markasit und Pyrit bzw. Zinkblende primär Mo -haltig wären, was nach den Atomradien möglich wäre. Im Schrifttum fand ich dann noch die Angabe, daß der Mansfelder Kupferschiefer 0.03% Mo enthält, das sich bei der Verhüttung in der Eisensau bis zu 6.64% Mo anreichert (24, 132). Zepharovich (25, 282) beobachtete in Příbram die Mineralfolge: a) Faserblende, b) Pyrit, c) Quarz, d) Dolomit, Pyrit, Siderit und e) Wulfenit und vermutete eine nähere genetische Beziehung zwischen Blende und Wulfenit. Urbain (26, 600 ff.) fand quarzspektroskopisch Mo in 5 von 64 Zinkblenden. De Launay und Urbain (27, 110 ff.) wiesen nach, daß die meisten der in ZnS nachgewiesenen seltenen Elemente bei der Oxydation auswandern.

Zur Untersuchung standen mir 12 Markasit- und Pyritproben von Mieß, Markasit und Schalenblende von Bleiberg, Strahlenblende (Wurtzit) von Příbram zur Verfügung. Die reinen Erze wurden gepulvert, geröstet und zunächst analog der MoS_2 -Aufbereitung mit Ammoniak ausgezogen, später besser in Anlehnung an Krüll (28, 332) mit Soda und Na_2O_3 aufgeschlossen und alkalisch gelöst. Wenn nötig in Konzentraten, wurde nach folgenden Methoden Mo nachzuweisen versucht: a) $KCNS + SnCl_2$ (29; 30, 57), b) Phenylhydrazin (29),

1) Anm. des Schriftleiters: Herrn Dr. Matievic, Wien, verdanke ich den Hinweis auf einen von ihm durchgeführten positiven Analysenversuch. Die weiteren Untersuchungen werden auch in dieser Richtung geführt werden.

c) xanthogensaures *Na* (29). Scheinbar positiv fiel in einigen Fällen nur Methode *b* aus, während *a* und *c* stets negativ waren.

Schließlich versuchte ich mit einem Quarzspektrographen [kondensierte Funken über die Elektroden (*Mo*—*FeS₂*—*Fe*) aus der Sekundärspule eines 20.000-Volt-Transformators] durch Aufnahmen teilweise übereinander liegender Spektren mittels Kassettenverschiebung *Mo* in 8 Markasiten nachzuweisen, was infolge der zahlreichen *Fe*-Linien nicht mit Sicherheit gelang (vgl. dazu 31, 24).

Die Untersuchung der eisenfreien Konzentrate in Kohlenelektroden wird vorbereitet.

Herrn Dr. M. Pestemer (Institut Prof. Dr. R. Kremann-Graz) danke ich für die Anleitung beim Arbeiten mit dem Quarzspektrographen, Herrn Betriebsleiter Ing. I. Krivčenko (Mieß) für die bereitwilligst zur Verfügung gestellten Markasitproben.

Nach Abschluß dieser Arbeit erhielt ich das N. Jb. f. Min. etc., Band 1934. In diesem sind zwei einschlägige Arbeiten referiert; die Originale waren mir nicht zugänglich. G. E. Claussen (Spectroscopic Analysis of certain Galenas, Sphalerites and Pyrites. The Am. Min., 19., 1934, 221—224) wies, leider nur qualitativ, *Ag, As, Au, Bi, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Ir, Mg, Mn, Mo, Ni, Pt, Pd, Sb, Sn, Sr, Ti, V, W, Zn* und *Zr* in Bleiglanz, Zinkblende und Pyrit von verschiedenen amerikanischen und europäischen Vorkommen quarzspektroskopisch nach. Die genauen Fundorte, ferner die Elementverteilung in den einzelnen Sulfiden sind, wenigstens aus dem Referat, nicht ersichtlich. W. H. Newhouse (The source of *V, Mo, W* and *Cr* in oxydized deposits. The Amer. Miner., 19., 1934, 209—220) glaubt nach dem Ergebnis von Claussen (s. o.) *Mo, V, W* und *Cr* in den sulfidischen Erzen bereits vorhanden und meint, daß daher aus dieser Quelle auch diese Metalle in den Oxydationszonen stammen.

Graz, 3. Februar 1935.

Min.-petrogr. Inst. d. Universität.

Schrifttum:

- (1) H. Jung in C. Hintze: Handbuch der Mineralogie, 1/3, 1930.
- (2) A. Brunlechner: Die Mineralien des Herzogthums Kärnten, Klagenfurt 1884.
- (3) A. Himmelbauer: Gelbbleierz aus Kärnten, Tschermaks Mitteil., 26., 1907.
- (4) W. v. Reitzenstein: Minerale vom Kolm bei Dellach, Carinthia II, 101., 1911.
- (5) C. Hlawatsch: Min. Notizen, Annalen d. k. k. nathist. Hofmuseums in Wien, 38., 1925.

- (6) R. Canaval: Die Erzvorkommen nächst der Großglockner-Hochalpenstraße, Berg- und Hüttenmänn. Jb., **74.**, 1926.
- (7) E. Dittler: Versuche zur synthetischen Darstellung des Wulfenits, Z. Krist., **53.**, 1913.
- (8) E. Hentze: Die Versorgung der Welt mit *Mo*, *V*, *W*. Z. f. d. Berg-, Hütten- und Salinenwesen im preuß. Staate, **79.**, 1931 B.
- (9) A. Brunlechner: Die Entstehung und Bildungsfolge der Bleiberger Erze und ihrer Begleiter. Jb. d. nathist. Landesmuseums v. K., **25.**, 1899.
- (10) A. Tornquist: Die Blei-Zinklagerstätte von Bleiberg-Krouth in Kärnten, Wien 1927.
- (11) B. Granigg und J. H. Koritschoner: Die geologischen Verhältnisse des Bergbaugebietes von Mieß in K., Z. prakt. Geol., **22.**, 1914.
- (12) P. Krusch: Über die Stellung des Gelbbleierz in der Reihe der Leitererze im Lichte der im Kriege geschaffenen Aufschlüsse (Kärnten, Werdenfels, Dirstentritt). Z. f. d. Berg-, Hütten- und Salinenwesen im preuß. Staate, 1918.
- (13) L. Bach: Über Wulfenit, N. Jb. f. Min. etc., BB, **54.**, A, 1926.
- (14) A. Tornquist: Die Vererzung der Zink-Bleierz-Lagerstätte von Raibl, Jb. d. Geol. B. A. in Wien, **81.**, 1931.
- (15) A. Tornquist: Die geologischen Probleme der Blei-Zinkvererzung in den Ostalpen, Verh. d. Geol. B. A., 1928.
- (16) H. Meixner: Ein Vanadinmineral (Descloizit) von Schwarzenbach b. Mieß in Jugoslawien, Akad. d. W. in Agram, 1935. Im Druck.
- (17) H. Schneiderhöhn: Die Oxydations- und Zementationszone der sulfidischen Erzlagertstätten, Fortschritte der Min. etc., **9.**, 1924.
- (18) E. Hatle: Die Minerale des Herzogthumes Steiermark, Graz 1885.
- (19) W. Hartel: Versuche zur Verarbeitung von *Pb-Mo*-Konzentraten. Metall und Erz, **26.**, 1929.
- (20) E. Dittler: Weitere Versuche zur synthetischen Darstellung des Wulfenits. Z. Krist. **54.**, 1914.
- (21) E. Dittler: in C. Doelter-H. Leitmeier, Handbuch der Mineralchemie, **4./2.**, 1929.
- (22) W. Hammer: Über Gelbbleierz im Oberinntal. Z. d. Ferdinandeums f. Tirol und Vorarlberg, 5. Folge, **59.**, 1915.
- (23) A. Tornquist: Perimagnetische Typen ostalpiner Erzlagertstätten, Sitzber. d. Akad. d. W. in Wien, **139.**, 1930.
- (24) A. Ciessarz und H. Moritz: Untersuchung über die Metallverteilung in Mansfelder Hochofenprodukten und ihre geochem. Bedeutung, Metallwirtschaft, **12.**, 1933.
- (25) V. v. Zepharovich: Min. Mitteilungen, Sitzber. d. k. Akad. d. W. in Wien, **54.**, 1866.
- (26) G. Urbain: Analyse spectrographique des blends. Compt. rend., **149.**, 1909.
- (27) L. de Launay et G. Urbain: Note sur la métallogénie des blends et des minéraux qui en dérivent. Compt. rend., **151.**, 1910.
- (28) F. Krüll: Eine einfache potentiometrische Methode zur schnellen Bestimmung von *Mo* in Erzen und Gesteinen, Centralbl. f. Min., 1934.
- (29) F. Feigl: Qual. Anal. mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, Leipzig 1931.
- (30) G. Rienäcker und W. Schiff: Qualit. Anal. kleiner Mineralmengen, Centralbl. f. Min., 1934.
- (31) H. Moritz: Über einige Erfahrungen im Gebrauch des Quarzspektrographen zur Feststellung spurenweise auftretender Elemente. Metall und Erz, **26.**, 1929.
- (32) Ch. Palache und Ch. H. Warren: Z. Krist., **49.**, 1911.