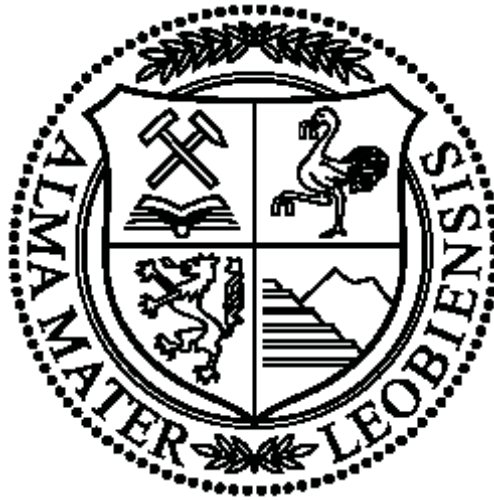


MONTANUNIVERSITÄT LEOBEN



Masterarbeit am Lehrstuhl für Geologie und Lagerstättenlehre

DIE GRAFITLAGERSTÄTTE ZETTLITZ

GEOLOGISCHE BEARBEITUNG DES ROHSTOFFVORKOMMENS

Vorgelegt von

Nina-Luise Müller, Bsc

Betreut von

Univ.-Prof. Mag.rer.nat. Dr.mont Frank Melcher
Ao.Univ.-Prof. Mag. et Dr.rer.nat. Gerd Rantitsch

Zur Erlangung des akademischen Grades: Diplom-Ingenieur (Dipl.Ing.)

Leoben, Juni 2016

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Masterarbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Die aus fremden Veröffentlichungen wörtlich oder sinngemäß entnommenen Ausführungen wurden unter Angabe eines Literaturverzeichnisses kenntlich gemacht.

Affidavit

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

Ort, Datum

Unterschrift

ZUSAMMENFASSUNG

In der Bunten Serie der Böhmisches Masse befinden sich im Waldviertel viele Grafitlagerstätten von wirtschaftlicher Bedeutung. Die proterozoischen Gesteine werden nach neuen Modellen zum Moravikum gezählt und wurden variszisch überprägt. Der ehemalige Tagebau Zettlitz stellt eine der wichtigsten Lagerstätten der Region dar. Der Abbau von Grafit-schiefer erfolgte mit Unterbrechungen zwischen 1855 und 1967 und es wurden mehr als 350.000 t Grafit gefördert. Das Vorkommen wurde im Zuge dieser Arbeit durch Drohnenbefliegungen vermessen, geologisch kartiert und geochemisch untersucht (AAS, RFA, ICP-MS, LECO Verbrennung, REM), sowie der Grafit ramanspektroskopisch analysiert.

Die drohnenunterstützte Befliegung lieferte durch photogrammetrische Auswertung ein digitales Höhenmodell. Im Tagebau ist Karbonat-arter Grafit-schiefer mit bis zu 61 Gew.% TOC-Gehalt (total organic carbon) in einem durch Abschiebungen begrenzten Block aufgeschlossen. Dieser wird von Skapolith-führendem Kalzitmarmor unterlagert und von dünnen Quarzit-Lagen und Pegmatit-führenden Gneisen und Glimmerschiefern überlagert. Pyrit, Kyanit, Dravit, Phlogopit, Phengit und Amphibole sind in der Matrix aus Orthoklas, Oligoklas, Quarz und Grafit in dünnen, Schieferungs-parallelen Lagen angereichert. Die Untersuchung von Grafit mittels Ramanspektroskopie zeigt gut kristallisierten Grafit mit einer Bildungstemperatur von 534 ± 50 °C in der Amphibolitfazies. Die Druckbedingungen können mit Hilfe des Phengit-Barometers auf 8 bis 12 kbar geschätzt werden.

Die RFA und ICP-MS Analysen der Grafit-schiefer zeigen die typische geochemische Zusammensetzung von Schwarzschiefern, die nicht an Metallen angereichert sind. Die Seltenerdelement-Verteilung (SEE) zeigt das charakteristische Muster für kontinentale Krustengesteine durch eine Anreicherung der leichten und Abreicherung der schweren SEE mit ausgeprägter Eu-Anomalie. V/Cr Verhältnisse deuten auf sapropelitfazielle Ablagerungsbedingungen hin. Der geringe Gesamt-S-Gehalt lässt auf die Ablagerung in einem vorwiegend oxischen, nährstoffreichen Milieu mit kurzen euxinischen Phasen (Bildung der Pyrit-Lagen) schließen. Die negative Korrelation zwischen TOC und Detritus zeigt eine Verdünnung der Organik durch detritischen (Al-reichen) Eintrag in das Ablagerungsbecken. Die Assoziation der Grafit-schiefer mit Marmor deutet auf die Genese in kleinen, sapropelitischen Becken auf einer küstennahen Karbonatplattform hin. Die Quarzit-Lagen stellen temporäre Einschüttungen von Küstensand dar. Transgressions- und Regressionsphasen führen zur Bildung der überlagernden Metasedimente Gneis und Glimmerschiefer.

ABSTRACT

Within the Waldviertel Region, organic-rich black shales of the Proterozoic Variegated Sequence host graphite deposits of economic importance. New theories interpret the Variegated Sequence as part of the Moravian complex experiencing a Variscan metamorphic overprint. The open pit Zettlitz deposit is the major graphite exposure in this region. Since 1855 more than 350.00 t graphite had been mined and processed until mining activities ceased in 1967. In the course of this thesis, the deposit was investigated by airborne surveying, geological mapping, geochemical investigations (AAS, XRF, ICP-MS, LECO combustion, SEM) and Raman spectroscopy on carbonaceous material (RSCM).

Drone-supported photogrammetric surveying established a high-resolution digital elevation model of the mine. Within the pit, carbonate-poor graphitic shales with a TOC (total organic carbon) up to 61 weight% are found in a normal fault-bounded block. The black shales are underlain by scapolite bearing calcite marbles and overlain by thin quartzite layers and pegmatite bearing gneisses and micaschists. Pyrite, kyanite, dravite, phlogopite, phengite and amphibole are enriched in thin schistosity-parallel layers in a matrix of orthoclase, oligoclase, quartz and graphite. RSCM data characterize the carbonaceous material as well-crystallized with a formation temperature of 534 ± 50 °C within the amphibolite facies. The overprinting pressure can be estimated by a phengite-barometer and indicates 8 to 12 kbar.

XRF and ICP-MS data show the typical chemical composition of non-mineralized black shales. The rare earth element (REE) pattern is characteristic for continental crustal rocks with an enrichment of the light and a depletion of the heavy REE and a distinct Eu-anomaly. V/Cr ratios indicate sapropelitic deposition conditions. The overall low sulfur-content implies a prevailing oxic, nutrient-rich environment with short euxinic periods (formation of pyrite-layers). The negative correlation between TOC and detritus shows a dilution of the organic matter by detrital (Al-rich) input into the sedimentation basin. The association of the black shales with marble indicates the formation in a small sapropelitic basin, evolving on a coastal carbonate system. The local presence of quartzite layers occurs due to temporary input of fine-grained quartz into this basin. Transgression- and regression-phases lead to the formation of the overlaying metasediments gneiss and micaschists.

DANKSAGUNG

Ich danke meinen Betreuern Univ.-Prof. Mag.rer.nat. Dr.mont Frank Melcher und Ao.Univ.-Prof. Mag. et Dr.rer.nat. Gerd Rantitsch, für die Unterstützung bei dieser Arbeit, die vielen hilfreichen Diskussionen, wertvollen Ratschläge und die stets offene Türe.

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Helmut Flachberger und Dipl.Ing. Wolfgang Lämmerer gilt mein Dank für die Ermöglichung der Arbeit im Zuge des FFG Projekts „Innovative Graphites“, sowie für die Finanzierung der Geländearbeit.

Mein Dank gilt auch Ao.Univ.-Prof. Dr.phil. Walter Prochaska und Univ.-Prof. Ao.Univ.-Prof. Mag.rer.nat. Dr.mont. Thomas Meisel für ihre Mühe und Zeit bei der Durchführung der geochemischen Analysen, sowie der anschließenden Diskussion und Auswertung.

Dem gesamtem Lehrstuhl für Geologie und Lagerstättenlehre, insbesondere Sabine Feuchter und Brigitte Mang, danke ich für ihre Hilfsbereitschaft bei allen organisatorischen und fachlichen Angelegenheiten, sowie für ihr immer offenes Ohr und aufmunternden Worte.

Danke an *droneproject.at* und Dipl.Ing. Alexander Tscharf vom Lehrstuhl für Bergbaukunde, Bergtechnik und Bergwirtschaft für die gute Zusammenarbeit, die Erstellung des Höhenmodells und die lustigen Tage im Gelände.

Meinen Freunden und meinem Freund Alejandro möchte ich meinen herzlichen Dank aussprechen. Ihr wart auch in stressigen Zeiten immer für mich da und habt mir stets geholfen.

Mein größter Dank gilt jedoch meinen Eltern, die mir dieses Studium und vieles mehr ermöglicht haben. Danke für eure ununterbrochene Unterstützung und dass ich mich immer auf euch verlassen kann.

INHALTSVERZEICHNIS

ZUSAMMENFASSUNG	3
ABSTRACT	4
DANKSAGUNG	5
1 EINLEITUNG	9
1.1 GEOGRAFISCHE LAGE	10
1.2 EIGENSCHAFTEN UND ENTSTEHUNG VON GRAFIT	11
2 GEOLOGISCHER ÜBERBLICK	13
2.1 TEKTONISCHE GLIEDERUNG	13
2.2 BUNTE SERIE	18
3 METHODIK	19
3.1 PROBENAUFBEREITUNG	19
3.2 DURCH- UND AUFLICHTMIKROSKOPIE	19
3.3 RASTERELEKTRONENMIKROSKOPIE (REM)	19
3.4 RAMAN-SPEKTROSKOPIE	20
3.5 LECO-ANALYSE	20
3.6 ATOMABSORPTIONSSPEKTROSKOPIE (AAS)	21
3.7 RÖNTGENFLUORESZENZANALYSE (RFA)	21
3.8 MASSENSPEKTROSKOPIE MIT INDUKTIV GEKOPPELTEM PLASMA (ICP-MS)	22
4 GRAFITLAGERSTÄTTEN IM WALDVIERTEL	23
4.1 FÜRHOLZ	23
4.2 HENGSTBERG	24
4.3 MÜHLDDORF BEI SPITZ (TRENNING UND WEINBERG)	24
4.4 RUNDS (ELSENREITH)	25
4.5 RÖHRENBACH	25
4.6 DER GRAFITBERGBAU ZETTLITZ	26
4.6.1 <i>Historischer Hintergrund</i>	26
4.6.2 <i>Heutige Situation</i>	28
5 GEOLOGIE DER LAGERSTÄTTE ZETTLITZ	31
5.1 FORMATIONSDESCHEIBUNG	31
5.1.1 <i>Metasedimente (Gneise, Glimmerschiefer) und Pegmatit</i>	32
5.1.2 <i>Kalzitmarmor</i>	34
5.1.3 <i>Grafit-schiefer</i>	36

5.1.4	Quarzit.....	40
5.2	GEOLOGISCHER BAU.....	42
6	MINERALCHEMIE.....	46
6.1	SILIKATE.....	47
6.1.1	<i>Kyanit</i>	48
6.1.2	<i>Feldspat</i>	49
6.1.3	<i>Glimmer</i>	50
6.1.4	<i>Amphibol</i>	52
6.1.5	<i>Turmalin</i>	54
6.1.6	<i>Skapolith</i>	56
6.1.7	<i>Kaolinit</i>	57
6.1.8	<i>Titanit</i>	57
6.1.9	<i>Zirkon</i>	57
6.2	OXIDE.....	58
6.2.1	<i>Rutil</i>	58
6.2.2	<i>Uraninit</i>	59
6.3	PHOSPHATE.....	60
6.3.1	<i>Apatit</i>	61
6.3.2	<i>Xenotim</i>	61
6.3.3	<i>Monazit</i>	62
6.4	SULFIDE UND SULFATE.....	62
6.4.1	<i>Pyrit</i>	63
6.4.2	<i>Jarosit</i>	64
6.5	KALZIT.....	64
6.6	WOLFRAMIT.....	65
6.7	DISKUSSION.....	66
7	DATENAUSWERTUNG.....	69
7.1	RAMAN-SPEKTROSKOPIE.....	69
7.1.1	<i>Ergebnisse</i>	69
7.1.2	<i>Diskussion</i>	70
7.2	TOC – KARBONAT – SCHWEFEL – BEZIEHUNG.....	71
7.2.1	<i>Ergebnisse</i>	71
7.2.2	<i>Diskussion</i>	73
7.3	GEOCHEMIE.....	75
7.3.1	<i>Ergebnisse</i>	75
7.3.2	<i>Diskussion</i>	80

8	GENESEMODELL	83
8.1	GENESE DER ZETTLITZER GRAFITSCHIEFER.....	84
9	SCHLUSSFOLGERUNGEN	87
9.1	AUSBLICK.....	88
	LITERATURVERZEICHNIS	90
	ANHANG A GEOLOGISCHE KARTE DES GRAFITBERGBAUS ZETTLITZ..	99
	ANHANG B PROBENKARTE DES GRAFITBERGBAUS ZETTLITZ.....	99
	ANHANG C PROBENLISTE.....	99
	ANHANG D ERGEBNISSE UND AUSWERTUNG DER EDX ANALYSEN	100
	ANHANG E ERGEBNISSE DER LECO ANALYSE	105
	ANHANG F ERGEBNISSE DER AAS ANALYSE	106
	ANHANG G ERGEBNISSE DER AAS, RFA UND ICP-MS ANALYSEN	107

1 EINLEITUNG

Die Böhmisches Masse ist in Österreich im Wald- und Mühlviertel, sowie im Dunkelsteiner Wald südlich der Donau aufgeschlossen. Allein im Waldviertel findet man mit mehr als 240 bekannten Mineralien eine große Vielfalt an Mineralien (Thinschmidt, 2007). Im Gegensatz zu einigen wirtschaftlich unbedeutenden Erzvorkommen von Eisen, Wolfram, Gold, Uran, Nickel und Molybdän (Beran et al., 1985; Göd, 1989; Weber et al., 1997) ist der Abbau von Baurohstoffen von wirtschaftlicher Bedeutung. Vor allem Granit und Marmor, untergeordnet auch Gneis, Granulit, Diorit, Serpentin und Amphibolit, werden als Baustoff und Dekorstein verwendet, sowie Vermiculit als Industriemineral (z.B. Götzinger, 1987).

Während des 19. und 20. Jahrhunderts war im Waldviertel der Grafitbergbau von großer Bedeutung (Weiß, 1987) und mehr als 100 verschiedene Abbaustellen sind bekannt (Schrauder et al., 1993). Da sich Grafit gut als Dichtungsmittel eignet und die Feuerbeständigkeit früh erkannt wurde, wurde er bereits in vorgeschichtlicher Zeit für die Keramikherstellung verwendet (Weiß, 1987). Im 15. Jahrhundert wurde Grafit zu Schmelzriegeln verarbeitet und ab dem 16. Jahrhundert war er ein wichtiger Rohstoff für die Bleistiftindustrie. Heutzutage wird Grafit unter anderem zur Herstellung von Farben und Lacken, Elektroden, Schmier- und Poliermittel, Bremsbelägen und als Zusatzstoff für Feuerfestmaterialien, Chemikalien, Kunststoffe und Dichtungen gebraucht. Speziell in Österreich wurde Grafit auch für den Hochofenprozess in Donawitz verwendet (Steffan, 1944). Durch ein in Leoben entwickeltes Verfahren wurde der niederösterreichische Grafit als Zuschlagstoff zum Hochofenmüller verwendet und dadurch Einsparungen an Hüttenkoks erzielt (Holzer, 1961). Die bedeutendsten Grafit-Lagerstätten des Waldviertels stellen Mühlendorf bei Spitz, Zettlitz bei Drosendorf, Röhrenbach, Fürholz, Rund und Hengstberg dar (Weiß, 1987). Der letzte Grafit-Abbau in Niederösterreich endete 1999 in Trandorf im Bezirk Mühlendorf.

Im Zuge des FFG Projekts „Innovative Graphites“ (Projektnummer: 838948; in Kooperation mit H. Flachberger und G. Tvrđy) ist das Ziel dieser Masterarbeit, die Grafit-Lagerstätte Zettlitz petrografisch und geochemisch zu untersuchen und umfassend zu beschreiben. Dazu wurde das Gebiet um den ehemaligen Bergbau kartiert und Proben direkt aus dem Abbaugbiet, sowie von den Nebengesteinen genommen. Die Proben wurden aufbereitet und mit Durch- und Auflichtmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie, LECO-Analyse, Raman- und Atomabsorptionsspektroskopie, Röntgenfluoreszenzanalyse und ICP-MS Analyse untersucht. Die Ergebnisse lassen Aussagen über die Rohstoffqualität, Bildungs- und Metamorphosebedingungen der Lagerstätte zu.

1.1 Geografische Lage

Die untersuchte Grafitlagerstätte befindet sich im nördlichen Waldviertel in Niederösterreich. Sie liegt 5,5 km südwestlich von Drosendorf Stadt und ist 8 km von der Grenze zur Tschechischen Republik entfernt (Abb. 1). Das Vorkommen liegt 2,5 km westlich von Zettlitz und der aufgelassene Bergbau befindet sich nördlich des Brunngrabenbaches und östlich der Thaya an einem nach Südwesten ausgerichteten Hang.

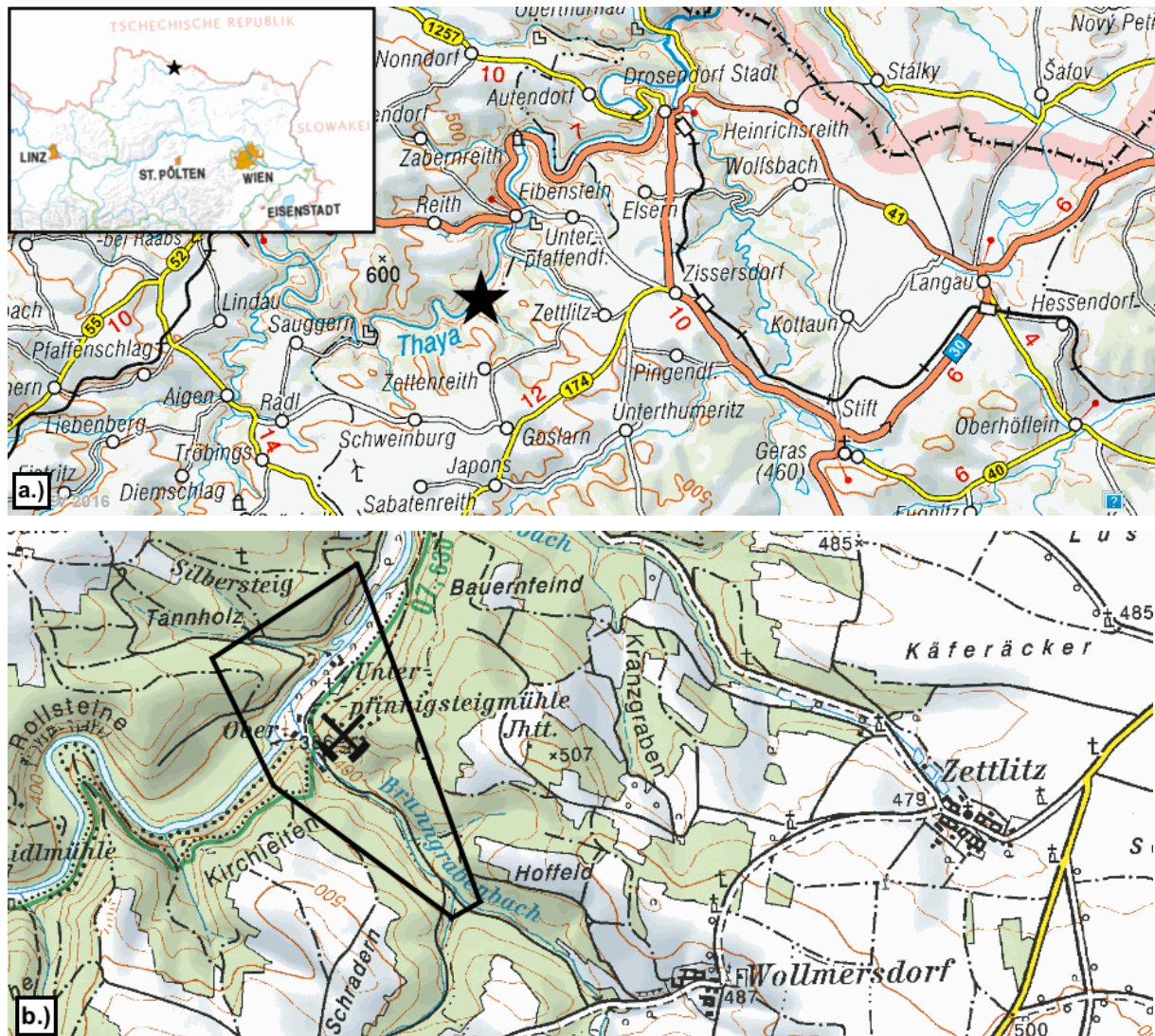


Abb. 1: a.) Der schwarze Stern markiert jeweils die geografische Lage der Grafitlagerstätte Zettlitz im nördlichen Waldviertel.

b.) Die schwarze Umrandung zeigt das kartierte Gebiet um den aufgelassenen Bergbau an. (www.austrianmap.at)

1.2 Eigenschaften und Entstehung von Grafit

Als Grafit wird die Hochtemperaturmodifikation von Kohlenstoff bezeichnet. In der Natur kristallisiert er hauptsächlich hexagonal (α -Grafit), weniger oft rhomboedrisch als β -Grafit. Die beiden Modifikationen unterscheiden sich durch den unterschiedlichen Aufbau der einzelnen Schichten aus Kohlenstoffatomen (Graphenschichten) (Kwiecinska & Peterson, 2004). Die Abstände der Kohlenstoffatome innerhalb (0,14 nm) und zwischen (0,34 nm) den Schichten, führen zu einer starken Anisotropie hinsichtlich mechanischer, elektrischer und thermischer Eigenschaften.

Je nach Ausbildung der Grafite kann in Makro- bzw. Flinzgrafit und Mikrografit unterschieden werden. Flinzgrafit zeichnet sich durch große, sechseckig-tafelige und schuppige Kristalle aus, im Gegensatz zum Mikrografit, der sehr dicht und ohne makroskopisch erkennbare Kristalle auftritt. Grafit ist sehr weich (Mohshärte 1 – 2), undurchsichtig und die graue bis schwarze Farbe, sowie die vollkommene Spaltbarkeit führen zu einem grauschwarzen Strich. Größere Kristalle zeigen metallischen Glanz, kleinere massige Aggregate hingegen erscheinen matt. Er ist in Säuren unlöslich und bei Temperaturen ab 2500 °C plastisch verformbar, bei 3750 °C sublimiert er.

Grafitlagerstätten entstehen in der Natur vorwiegend aus organischer Substanz, wie Kohle oder Faulschlamm (Sapropel). Druck- und Temperaturerhöhungen führen zu einer metamorphen Überprägung und zur Umwandlung biogener Sedimente. Biophile Spurenelemente wie Mo, V, Ni und B, sowie Kohlenstoff-Isotopen Werte kleiner -20 ‰ sind dabei ein Indiz für den organogenen Ursprung (Weber, 1987; Schrauder et al., 1993). Weitaus seltener entsteht Grafit aus anorganischem Material. Pegmatitisch-pneumatolytische Prozesse bewirken die Kristallisation aus heißen, magmatischen Restlösungen und bilden hochqualitative Grafite, wie zum Beispiel in Sri Lanka (Luque et al., 2014).

Die Grafitlagerstätten im Waldviertel sind organogenen Ursprungs. Weber (1987) und Schrauder et al. (1993) nehmen an, dass der Grafit aus metamorphosierte Sapropelen entstanden ist. Die Ablagerung und Erhaltung organischer Substanz in marinen Biotopen setzt anoxische, biophobe und reduzierende Bedingungen voraus. Diese entstehen durch ein Ungleichgewicht zwischen Absterben und Zuwachs von Lebewesen (Abb. 2). Zu geringer Wasseraustausch oder Temperaturschwankungen führen zu Lebensbedingungen, an die sich die proterozoischen Organismen nicht schnell genug anpassen können. Das Massenabsterben hat zur Folge, dass sich anaerobe Bakterien entfalten und die Organismen unter Bildung von Schwefelwasserstoff (H_2S) und Ammoniak (NH_3) abbauen. NH_3 senkt den pH-Wert des Meerwassers und es kommt zu verstärkter Karbonatfällung. Zusätzliche

hydrothermale Lösungen bewirken eine Anreicherung von Metallen wie Pb, Zn, Co, Cu und B, die heute in Sulfidform bzw. Bor in Form von Turmalin, vorliegen. Metamorphe Überprägung führte dann zur Bildung von kohlenstoffhaltigen Metasedimenten (Grafit-schiefer). Das gefällte Karbonat wurde zu Kalkmarmor und die submarinen Vulkanite (Tuffe und Tuffite) zu Amphiboliten (Weber, 1987).

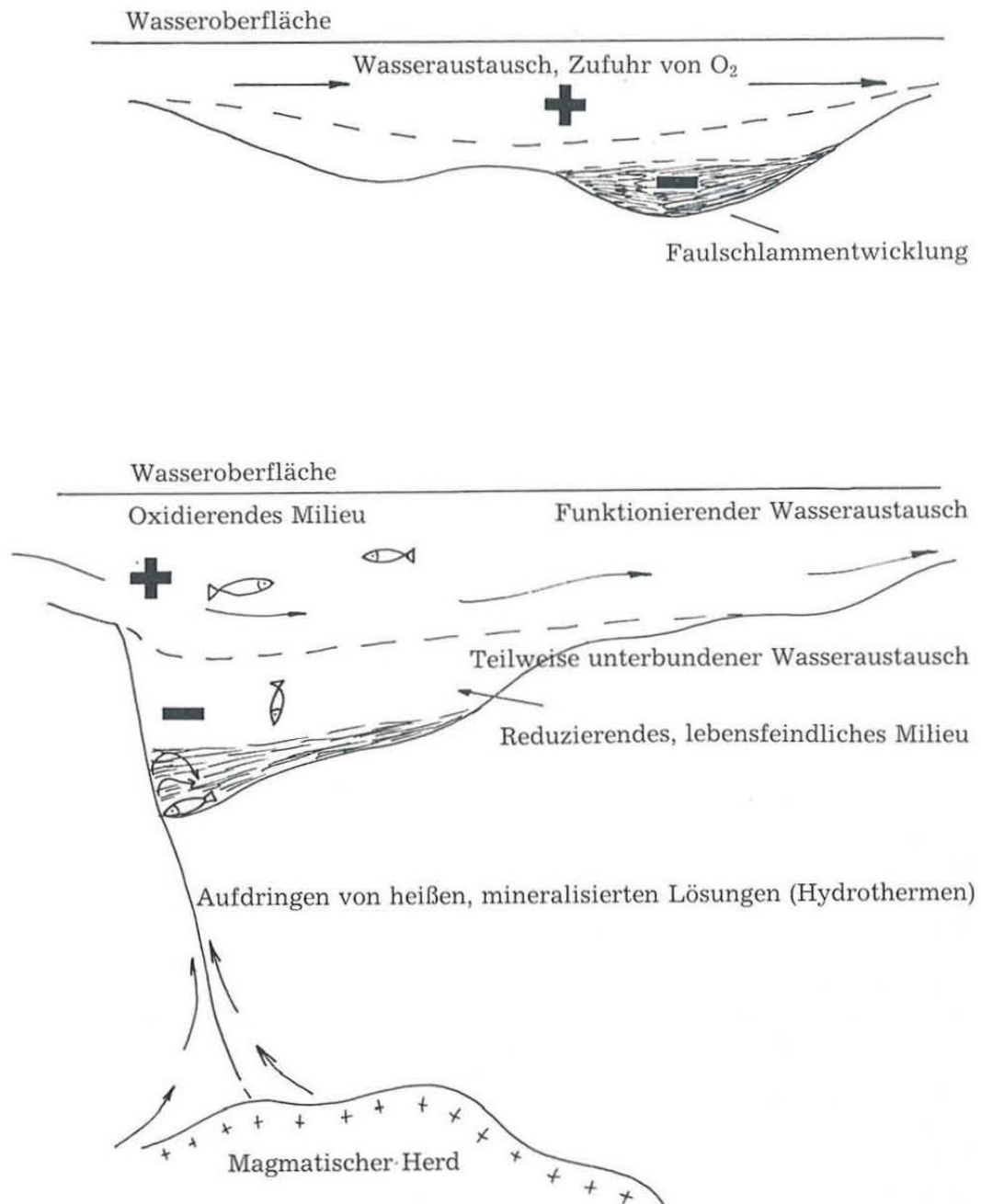


Abb. 2: Schematische Darstellung der Entstehung einer Sapropelfazies durch unterbundenen Wasseraustausch (Weber, 1987).

2 GEOLOGISCHER ÜBERBLICK

Die Böhmisches Masse erstreckt sich von Sachsen im Nordwesten über Tschechien nach Bayern und bis ins österreichische Wald- und Mühlviertel im Südosten. Sie stellt einen Teil des durch Terrane-Agglomeration im Unterkarbon entstandenen und inzwischen stark erodierten, variszischen Gebirges dar (z.B. Petrakakis, 1997). Im österreichischen Gebiet (südöstliche Böhmisches Masse) kann sie in das weniger metamorphe Moravikum und das höher metamorphe Moldanubikum, in das der Südböhmische Pluton intrudierte, unterteilt werden (Suess, 1903).

Das Moravikum stellt die liegende Einheit dar und wird im Nordwesten vom Moldanubikum überschoben (Suess, 1912), wodurch sich im Moravikum ein Deckenbau bildete, der einen bereits bestehenden Deckenbau überprägte (Fuchs, 1976). Im Zuge der Terrane-Agglomeration kam es zwischen 355 und 300 Ma zu mehrphasigen granitischen Intrusionen, wobei sich der Südböhmische Pluton bildete (Klötzli et al., 2000). Die Vitis- und Diendorf-Störung verlaufen annähernd NE-SW und stellen spätvariszische Scherzonen und Bewegungshorizonte dar, die nach den granitischen Intrusionen entstanden sind.

Die Lagerstätte Zettlitz liegt in der Bunten Serie, wobei über deren tektonische Zugehörigkeit verschiedene Modelle und Theorien diskutiert werden. Im Folgenden werden diese erläutert, sowie die Bunte Serie im Detail beschrieben.

2.1 Tektonische Gliederung

Das variszische Gebirge setzt sich aus mehreren ehemaligen Mikrokontinenten zusammen, die sich während dem Paläozoikum vom Nordrand Gondwanas entfernten und im Devon und Karbon mit Baltika verschmolzen (Tait et al., 1997; Stampfli et al., 2013). Der Mikrokontinent Avalonia löste sich vom südamerikanischen Teil Gondwanas (W-Gondwana) und driftete im frühen Silur Richtung Baltika, wobei sich der Rheische Ozean öffnete (Abb. 3). Avalonias Nordteil repräsentiert heute den moravischen Bereich des variszischen Gebirges (Ziegler, 1986). Das Moldanubikum, Saxothuringikum und Bohemikum stammen vom nordafrikanischen Teil Gondwanas (E-Gondwana) und lösten sich als Armorika (Tait et al., 1997; Winchester et al., 2002) bzw. Galatia (Stampfli et al., 2013) unter Öffnung der Palaeotethys im oberen Silur ab (Abb. 3). Durch die Schließung des Rheischen Ozeans und die folgende variszische Orogenese kollidierte Avalonia mit Armorika bzw. Galatia (Nance et al., 2010).



Abb. 3: Positionen der Kontinentalplatten im frühen Silur (442 Ma) nach Stampfli et al. (2013). Avalonia (Av) mit dem Moravo-Silesikum bzw. Bruno-Vistulikum im Norden driftete unter Öffnung des Rheischen Ozeans Richtung Baltika. Der strichlierte Pfeil zeigt das spätere Ablösen von Armorika bzw. Galatia, die das heutige Moldanubikum (MOLD) und Saxothuringikum (SAX) beinhalten, unter Öffnung der Palaeotethys.

Frühere Arbeiten und tektonische Gliederungen des Waldviertels (z.B Thiele, 1984) ordnen die Bunte Serie dem Moldanubikum zu. Eine Unterteilung des Moldanubikums erfolgte dabei in die hangende Gföhler Decke (Granulit, Gföhler Gneis und Raabs Einheit), und die liegende Drosendorf Decke (Bunte Serie, Dobra Gneis und Monotone Serie). Der Biteš Gneis hingegen, wurde als hangendste Einheit des Moravikums betrachtet.

In einem neueren Modell nach Matura (2003) wird das Waldviertel-Kristallin in einen West- und einen Ostflügel unterteilt (Abb. 4). Wie auch in dem Profil von Abb. 5 zu sehen ist, sind diese durch gemeinsame Einheiten im Hangenden überlagert. Das klassische Moravikum wird dabei vom Liegenden ins Hangende in den Thaya Pluton und Therasburg Formation (Bruno-Vistulikum) und die Pleissing und Biteš Einheit (Moravo-Silesikum) unterteilt. Die Biteš Einheit beinhaltet die Drosendorf Formation (Bunte Serie) und den Biteš (Bittescher) und Dobra Gneis. Matura (2003) setzt die Grenze zwischen Moravikum und Moldanubikum über der Drosendorf Formation. Das Moldanubikum umschließt die Biteš Einheit im Westflügel und setzt sich aus der Monotonen Serie (Ostrong Einheit), Raabs Einheit (Thiele, 1984) und Gföhl Einheit (Fuchs, 1976) mit Granuliten und Gneisen zusammen.

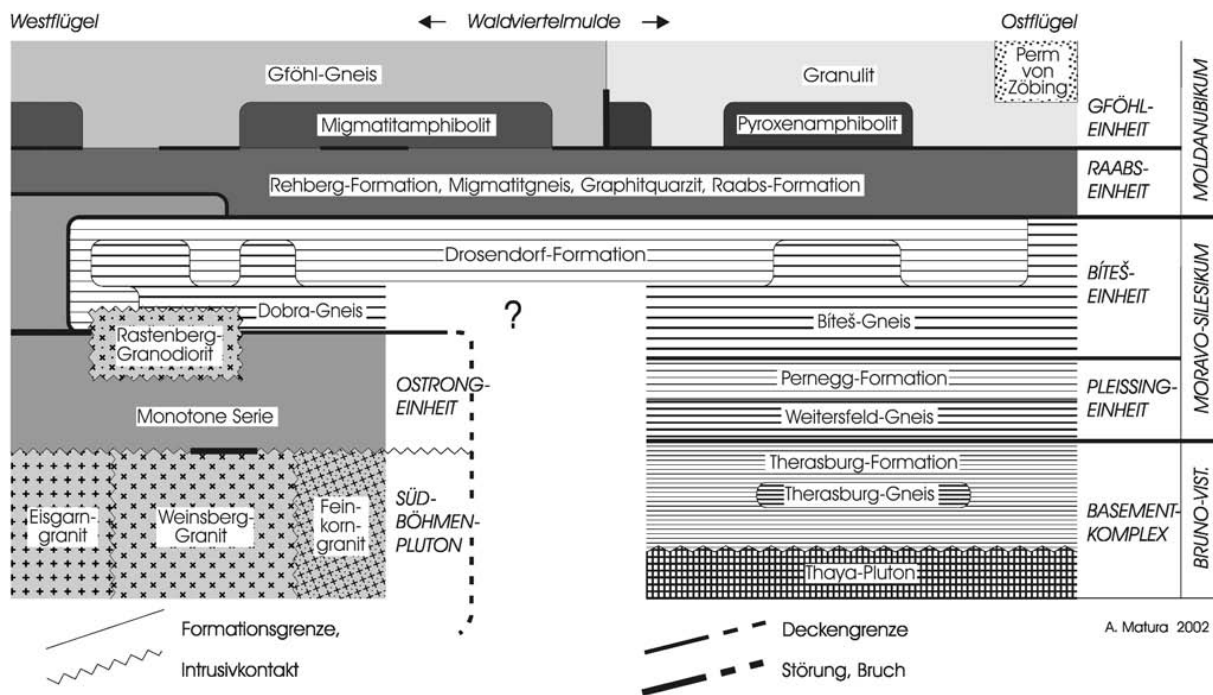


Abb. 4: Tektonische Gliederung der Böhmisches Masse im Waldviertel nach Matura (2003).

Die Zuordnung der Bunten Serie zum Moravo-Silesikum nach Matura (2003) erfolgte durch die Gleichstellung des Dobra und Bíteš Gneis. Frasl (1970) beschrieb als Erster die lithologische Ähnlichkeit der beiden Orthogneise, woraus Matura (2003) eine direkte Verbindung beider Gneis-Komplexe in der Tiefe herleitete. Obwohl das Alter des Bíteš Gneises als kadamisch (spätproterozisch) angegeben wird (Morauf & Jäger, 1982) und bisher gemessene Zirkone des Dobra Gneises mit 1,38 Ga ein mesoproterozoisches Alter (Gebauer & Friedl, 1994) liefern, kann die Zugehörigkeit des Dobra Gneises zu Avalonia bzw. der brunovistulischen Einheit angenommen werden (Friedl et al., 2004). Lindner & Finger (2015) sehen den Dobra Gneis nicht als einheitlichen Körper, sondern aus zumindest zwei verschiedenen magmatischen Suiten zusammengesetzt. Da die bisherige Altersdatierung des Dobra Gneises nicht mit Zirkonen aus dem zum Bíteš Gneis geochemisch ähnlicheren Teil erfolgte, kann für den Dobra Gneis ein kadamisches Alter erwartet werden (Finger & Schubert, 2015). Quarzite und Paragneise aus Drosendorf Stadt lieferten ebenfalls mesoproterozoische Zirkonalter und sind somit diagnostisch für Avalonia (Gerdes & Finger, 2005).

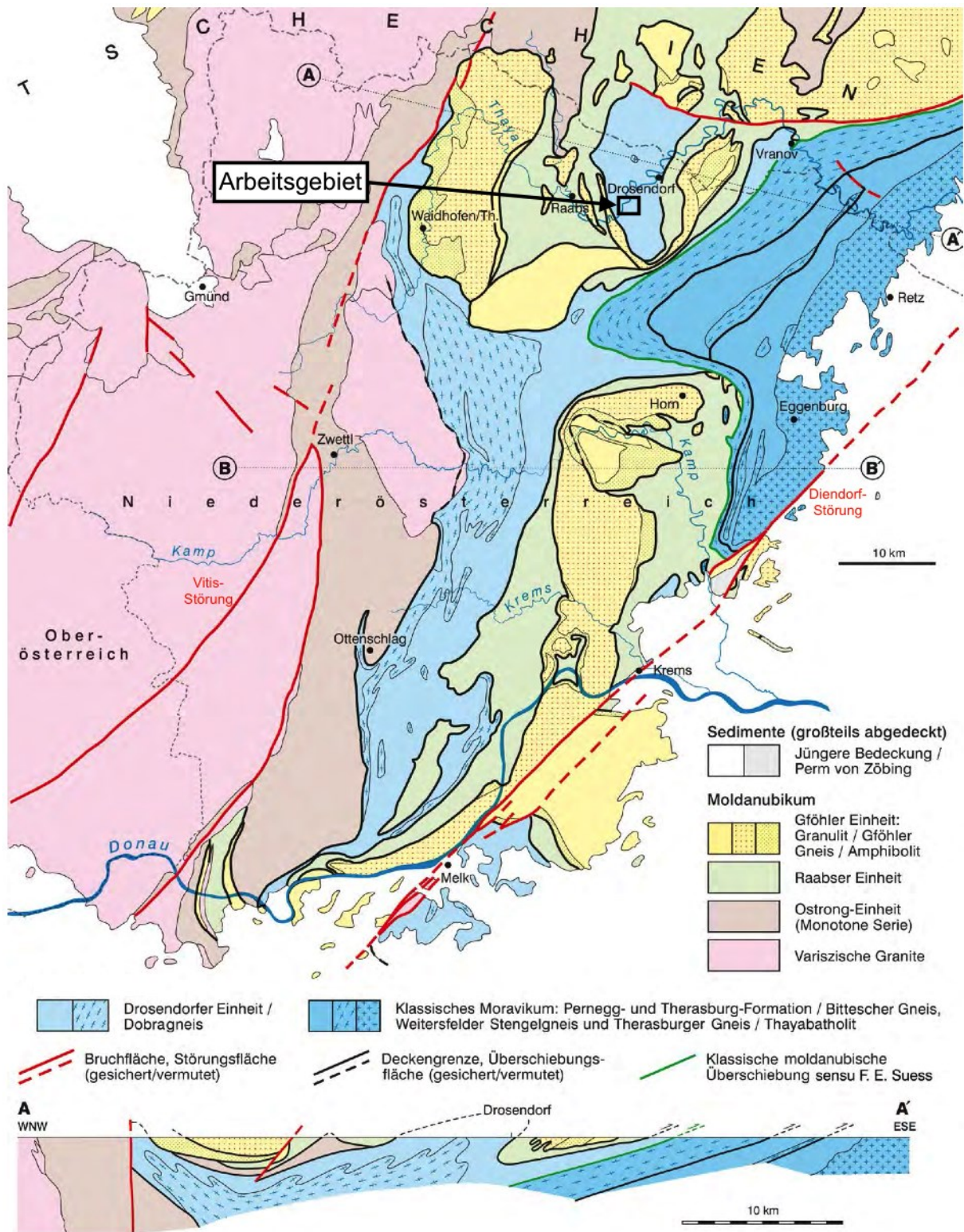


Abb. 5: Geologische Karte der SE Böhmischer Masse mit Profil (verändert nach Finger & Schubert, 2015).

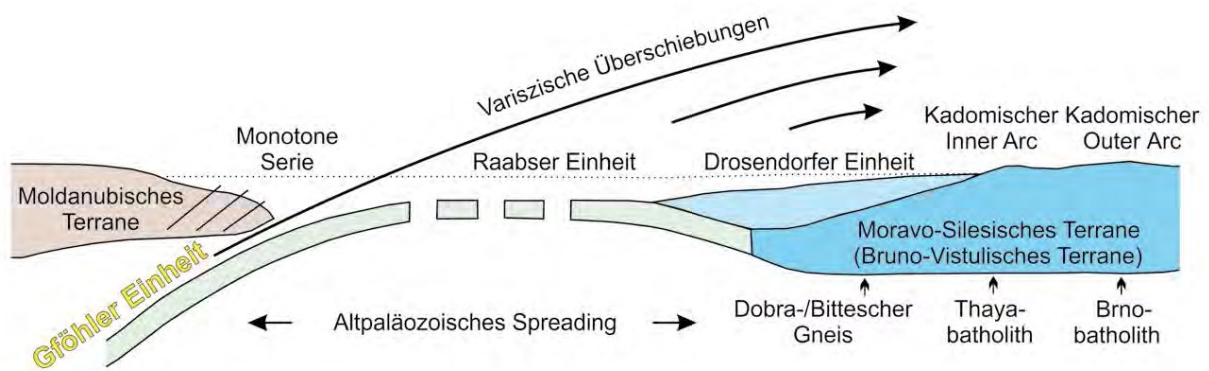


Abb. 6: Plattentektonische Zuordnung des Moldanubikums zum aktiven Kontinentalrand von Armorika bzw. Galatia und des Moravikums samt der Drosendorfer Einheit zum passiven Rand von Avalonia. Die Raabser Einheit wird als Suturzone zwischen den Terranes gedeutet (Finger & Schubert, 2015 nach Finger & Steyrer, 1995).

Wie in Abb. 6 zu sehen, kann durch die Zuordnung der Bunten Serie zum Moravikum nach dem Modell von Matura (2003), die Raabs Einheit folglich als ozeanische oder rheische Suturzone zwischen Avalonia (Moravo-Silesisches Terrane) und Armorika bzw. Galatia (Moldanubisches Terrane) aufgefasst werden (Finger & von Quadt, 1995). Thiele (1984) und Finger & Schubert (2015) nehmen an, dass die Gföhler Einheit durch die moravische Subduktion und anschließenden steilen Aufstieg in die moldanubische Mittelkruste entstand. Der hohe Druck (> 12 kbar) und die sehr hohen Metamorphosetemperaturen (1000 °C für die Granulite der Gföhler Einheit) (O'Brien, 2000; Krenn & Finger, 2010) werden durch Abreißen der subduzierten Platte (slab break-off) und das schnelle Aufsteigen erklärt. Auf Grund der fortschreitenden Unterschiebung des Moravo-Silesikums unter das Moldanubikum, wird die Gföhler Einheit als Decke in Richtung Nordosten geschoben (Finger & Schubert, 2015).

2.2 Bunte Serie

Die Bunte Serie (Drosendorfer Einheit in Abb. 5) erstreckt sich von Persenbeug im Süden bis Messern im Norden und rund um die Stadt Drosendorf. Durch die Diendorf-Störung versetzt, befinden sich Teile dieser Formation auch südlich der Donau im Raum Melk (Dunkelsteiner Wald). Der Name der Bunten Serie stammt von der Vielfalt der Gesteine, aus der sie sich zusammensetzt. Fuchs & Matura (1980) beschreiben sie als epikontinentalen Bereich mit sandig-tonigen und karbonatischen Sedimenten mit Einschaltungen von basischen Vulkaniten. Gneise, Glimmerschiefer, Marmore, Quarzite, Kalksilikatgesteine, Amphibolite, Graphitschiefer und Graphitgneise sind die Produkte der metamorphen Überprägung. Höck (1999) sieht als Protolith neben den basischen Vulkaniten auch Gabbros.

Frank et al. (1990) bestimmte durch Sr-Isotopen-Untersuchungen ein oberproterozoisches Protolith-Alter (900 – 800 Ma) an den Marmoren der Bunten Serie, wobei nach Pacltová (1981) auch Fossilien aus dem Silur in grafitführenden Marmoren gefunden wurden. Petrakakis (1997) schließt daraus, dass die Bunte Serie aus einem alten Krustensegment mit proterozoischem Basement besteht und von spätproterozoischen bis silurischen, pelitischen und karbonatreichen Plattformsedimenten überlagert wurde. Die amphibolitfazielle Metamorphose erreichte während der variszischen Orogenese Temperaturen von 700 bis 800 °C und einen Druck zwischen 8 und 11 kbar (Petrakakis, 1997). Nach Petrakakis & Jawecki (1995) und Schrauder et al. (1993) folgte anschließend eine zweite Metamorphose bei niedrigeren PT-Bedingungen von 2 – 4,5 kbar und 600 – 530 °C (ermittelt an Gneisen nach Petrakakis, 1988).

Weber (1987) erklärt die Entstehung der Waldviertler Grafite in der Bunten Serie durch metamorphe Überprägung von Faulschlammsedimenten (Sapropeliten). Die Anreicherung von biophilen Spurenelementen (Mo, V, Ni, B) deutet auf den organogenen Ursprung des Kohlenstoffes hin (Janda & Schroll, 1960). Schrauder et al. (1993) untersuchten Kohlenstoff-Isotope von grafitführenden Gesteinen der Bunten Serie, wobei $\delta^{13}\text{C}$ Werte kleiner als -20 ‰ (PDB) nach Hoefs (1987) auf organogenen Ursprung zurückzuführen sind. Die untersuchte Probe aus Zettlitz-Wollmersdorf fällt mit einem Wert von -23,57 ‰ (PDB) in diesen Bereich und zeigt, dass die Protolithe organisch-reiche, pelitische Sedimente waren. Anreicherungen an Elementen, wie V, Cr, Co, Cu, Ni, As und Mo lassen auf ähnliche Protolithe wie bei Schwarzschiefern und reduzierende Ablagerungsbedingungen mit H_2S -Überschuss schließen (Schrauder et al., 1993). Wagner (2009) untersuchte Schwefelisotope grafitführender Gesteine der Bunten Serie. $\delta^{34}\text{S}$ Werte von $1,5 \pm 0,2$ ‰ (CDT) für die untersuchte Probe aus Zettlitz deuten auf einen hohen Anteil biogenen Schwefels hin. Das geringe S/C Verhältnis, sowie geringe As, Co, Cu, Ni Gehalte deuten darauf hin, dass keine hydrothermale Beeinflussung stattfand.

3 METHODIK

Im Zuge der Kartierungsarbeit wurde eine geologische Karte (Anhang A) erstellt und insgesamt 51 Proben in Form von Handstücken genommen. Im ehemaligen Bergbauggebiet wurden 29 Grafit-schiefer-Proben entlang eines ca. 75 m langen Profils vom oberen zum unteren Teil des Abbaues entnommen. Die restlichen Proben stammen aus den Nebenbereichen. Die Grafit-schieferproben ZE 2014 und ZE 2016 wurden bei Begehungen im Jahr 2014 bzw. 2016 im Bergbauggebiet genommen. Proben, die vom selben Aufschluss genommen wurden, werden einer Probenlokalitäten zugeordnet. In Anhang B ist die Lage der Probenlokalitäten auf der geologischen Karte zu sehen und in Anhang C ist eine Liste aller Proben mit den jeweiligen Koordinaten, Beschreibungen und den durchgeführten Untersuchungen zu finden.

3.1 Probenaufbereitung

Alle Proben wurden mit Wasser gereinigt und bei 50 °C getrocknet. Die Grafit-schiefer-Proben wurden mit einem Hammer zerkleinert und anschließend mit einem Achat-Mörser ca. 25 min analysefein gemahlen. Von 20 ausgewählten Proben (Grafit-schiefer und Nebenformationen) wurden Dünnschliffe hergestellt.

3.2 Durch- und Auflichtmikroskopie

Die mikroskopische Untersuchung der Dünnschliffe erfolgte im Auf- und Durchlicht mit dem Polarisationsmikroskop Olympus BX60, ausgestattet mit einem 2,5-, 10-, 50- und 100-fachen Objektiv.

3.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) mit energiedispersiver Röntgenstrahlanalyse (EDX) kann die chemische Zusammensetzung verschiedener Mineralien semiquantitativ bestimmt werden. Für die Untersuchung der Dünnschliffe mit dem REM wurden diese unter Vakuum mit Kohlenstoff bedampft. Die Analyse erfolgte mit einem Zeiss EVO MA 10, ausgestattet mit einem Bruker Nano XFlash Detector 430-M, am Lehrstuhl für Geologie und Lagerstättenlehre der Montanuniversität Leoben. Bei einer Working Distance (WD) von ca. 10 – 10,5 mm wurden mit Spannungen von 15 kV die EDX-Analysen durchgeführt. Die Auswertung der EDX-Spektren mit den elementspezifischen Peaks erfolgte mit der Esprit Standalone Software von Zeiss. Die semiquantitativen Analysen wurden anschließend ausgewertet und eine Mineralformel berechnet. Die mittels REM untersuchten Proben sind in

Anhang C aufgelistet, die gesamten Analyseergebnisse und Berechnungen sind in Anhang D zu finden.

3.4 Raman-Spektroskopie

Nach Rantitsch et al. (2016) kann mit Hilfe von Raman Spektroskopie der Grafitisierungsgrad bestimmt und dadurch Semi-Grafit von Grafit unterschieden werden. Durch Position, Intensität, Fläche und Halbwertsbreite der Peaks kann auf den Gitterabstand und die Ordnung der einzelnen Graphenschichten geschlossen werden.

Um die Struktur nicht zu zerstören, wurde Grafit der Probe ZE 10.1 mit einem Spatel abgekratzt und mit einem LABRAM Raman Spektrometer der Firma Horiba mit einem Nd-YAG Laser mit 100 mW bei einer Wellenlänge von 532,2 nm untersucht. Die Standardisierung der Peak-Positionen erfolgte mit Polyethylen. Die Fokussierung des Strahls wurde mit einem Olympus BX40 Mikroskop durchgeführt. 10 Spektren derselben Probe wurden durch 5 Scans mit einer Acquisitionszeit von jeweils 30 Sekunden im ersten Ordnungsbereich zwischen 700 und 2000 cm^{-1} gemessen. An drei Punkten wurden Spektren des zweiten Ordnungsbereichs zwischen 2200 und 3200 cm^{-1} aufgenommen.

Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm „IFORS“ (Lünsdorf & Lünsdorf, 2014; Lünsdorf, 2015, 2016), unter Verwendung von Lorentz Funktionen. IFORS ist ein iteratives Programm, das die Spektren ohne jegliche Beeinflussung des Benutzers auswertet (Lünsdorf et al., 2014). Um die Genauigkeit zu erhöhen, wurde jedes Spektrum drei mal analysiert und ein Mittelwert berechnet. Für die Auswertung mit IFORS wurden die Peaks der ersten Ordnung bei ca. 1350 cm^{-1} (D1 Peak), 1580 cm^{-1} (G Peak) und 1610 cm^{-1} (D2 Peak) herangezogen. Die Spektren 2. Ordnung wurden grafisch ausgewertet.

Der Grafitisierungsgrad von kohlenstoffhaltigem Material hängt stark von Temperatur, Druck und Ausgangsmaterial ab. Mit Hilfe der Raman Spektroskopie kann daher unter Anwendung der Methode von Beyssac et al., (2002) die höchste, während der regionalen Metamorphose erreichte, Temperatur berechnet werden und als Geothermometer dienen. Die Methode ist in einem Temperaturbereich von 330 – 650 °C anwendbar und erzielt Ergebnisse mit einer Genauigkeit von ± 50 °C. Die Berechnung erfolgt über die Formel T (°C) = $-445 * R2 + 641$, wobei R2 das Flächenverhältnis der Peaks D1, G und D2 ist.

3.5 LECO-Analyse

Um den organisch gebundenem Kohlenstoff, Karbonat- und Schwefelgehalt bestimmen zu können, wurden 32 Grafit-schieferproben (ZE 01.1 – 13.3; ZE 18.1; 18.2 und 29.1) mit Hilfe

eines LECO-Verbrennungsofen (CS 230) untersucht. Die Kalibrierung des Gerätes wurde durch den Kohlestandard 501-270 mit einem Gehalt von 68,84 % C und 0,98 % S erreicht.

Die zu analysierenden Proben wurden mit einem Achat-Mörser gemahlen und pro Probe jeweils 6 Keramiktiegel mit 10 – 20 mg des Pulvers eingewogen. 3 Tiegel wurden zur Messung des Gesamtkohlenstoffgehaltes (C) und des Schwefelgehaltes (S) verwendet. Das Pulver der restlichen 3 Tiegel wurde mit Salzsäure versetzt, um das Karbonat herauszulösen und nur den organischen Kohlenstoffgehalt (TOC) zu messen. Die gemessenen Werte von C, S und TOC werden als arithmetisches Mittel aus den jeweiligen 3 Messungen und in Gewichtsprozent (%) angegeben. Der Karbonatgehalt kann aus der Differenz von C und TOC sowie der Stöchiometrie von CaCO_3 ermittelt werden. Die Analysedaten sind in Anhang E zusammengestellt.

3.6 Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)

Mit Hilfe der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) können viele Elemente auf Grund der Wechselwirkung optischer Strahlung mit freien Atomen im Gaszustand qualitativ nachgewiesen und quantitativ bestimmt werden.

Ausgehend von den Ergebnissen der LECO Analyse wurden zehn Grafitschieferproben ausgewählt (siehe Anhang F), deren TOC-Gehalte möglichst regelmäßig die Bandbreite von ~10 – 60 % TOC abdecken. Jeweils ca. 0,4 g Probe wurde eingewogen und mit 2 ml Perchlorsäure (HClO_4) und 10 ml Flusssäure (HF) versetzt. Die gelöste Probe wurde anschließend in Kolben geleert und mit destilliertem Wasser auf 50 ml aufgefüllt. Um nur den anorganischen Teil der Proben zu analysieren, wurden ca. 0,5 g der selben 10 Proben bei 1000 °C geglüht und anschließend aus ~0,1 g des veraschten Pulvers der gleiche Aufschluss vorbereitet.

Die Messung von Eisen (Fe) erfolgte über ein Perkin Elmer 3030 Flammen-AAS, die von Nickel (Ni), Vanadium (V), Kobalt (Co) und Kupfer (Cu) wegen der besseren Nachweisgrenze über ein Perkin Elmer ZL4100 Grafitrohr-AAS. Gemessen wurde gegen Standards der jeweiligen Elemente mit 1000 ppm Lösungen der Firma Merck. Die Nachweisgrenze des Flammen-AAS liegt bei ~0,2 ppm in Lösung, die des Grafitrohr-AAS bei ~100 ppb in Lösung. Um den Gehalt im Gestein zu errechnen, wird der gemessene Wert mit der Verdünnung (50 ml) multipliziert und durch die jeweilige Einwaage dividiert.

3.7 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Fünf Grafitschieferproben (ZE 04.2; 07.1; 10.1; 13.3; 29.1) wurden auf Grund der Ergebnisse der AAS-Analyse ausgewählt und mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) untersucht. Die

gemahlene Proben wurden über Nacht bei 105 °C getrocknet. Für die Bestimmung des Glühverlustes, wurden ~4 g Probe in Keramiktiegeln bei 1000 °C ca. 3 Stunden geglüht. Um die Ergebnisse der RFA-Messungen vergleichen bzw. überprüfen zu können, wurde von jeder Probe je ein Wachspressling und zwei Perlen hergestellt und mit unterschiedlichen Programmen gemessen.

Für die Presslinge wurden rund 4 g der getrockneten Probe mit 1 g Wachs vermischt und bei 10 bar gepresst. Die Herstellung der Perlen erfolgte mit den geglühten Proben, wobei jeweils ~1 g Probe plus 8 g Lithiumtetraborat ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) eingewogen wurden. Das gut vermischte Pulver wurde in Platin-Gold-Tiegeln geschmolzen und anschließend in Perlen-Formen gegossen, um abzukühlen.

Die Messung erfolgte mit dem RFA-Spektrometer Axios der Firma PANalytical am Lehrstuhl für Allgemeine und Analytische Chemie der Montanuniversität Leoben. Die Wachspresslinge wurden mit dem ProTraceGeo Programm und die Perlen mit dem GeoWSU Programm gemessen.

3.8 Massenspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)

Für die ICP-MS Analyse wurden die gleichen Proben, wie für die RFA Messungen, verwendet (ZE 04.2; 07.1; 10.1; 13.3; 29.1). Pro Probe wurde jeweils ein Aufschluss mit dem getrockneten und einer mit dem geglühten Probenpulver hergestellt. 0,1 g getrocknete bzw. geglühte Probe wurde jeweils mit 0,6 g fein gemahlenem Natriumperoxid (Na_2O_2) in Grafitriegeln vermengt und bei 460 °C für 30 min, dann bei 480 °C für weitere 30 min gesintert. Die Tiegel werden anschließend mit destilliertem Wasser gefüllt und auf einem magnetischen Rührer bei ca. 80 °C gerührt, wobei O_2 und Na_2O_2 entweichen. Feste Rückstände werden mit 3 ml 3 mol/l Salzsäure (HCl) und 2 ml konzentrierter HCl gelöst. Die Verdünnung wird dann mit destilliertem Wasser auf 50 ml aufgefüllt. Der gleiche Aufschluss wurde mit einem Blindwert und einem Standard (Shale, Brush Creek, PA vom U.S. Geological Survey) hergestellt.

Die Durchführung der Analyse erfolgte am Lehrstuhl für Allgemeine und Analytische Chemie der Montanuniversität Leoben mit einem Agilent 7500cx, kalibriert mit Na_2O_2 Aufschlüssen geologischer Referenzmaterialien.

4 GRAFITLAGERSTÄTTEN IM WALDVIERTEL

Die Grafitlagerstätten des Waldviertels liegen geologisch in der Bunten Serie. Die heute noch zugänglichen Vorkommen sind in Abb. 7 markiert. Fürholz, Hengstberg, Mühldorf bei Spitz mit dem Trenning- und Weinberglager, Runds, Röhrenwald und Zettlitz stellen die wirtschaftlich bedeutendsten Lagerstätten dar. In folgendem Kapitel werden diese kurz in Bezug auf ihren Abbau, Ressourcen, Nebengesteine und Mineralogie beschrieben.

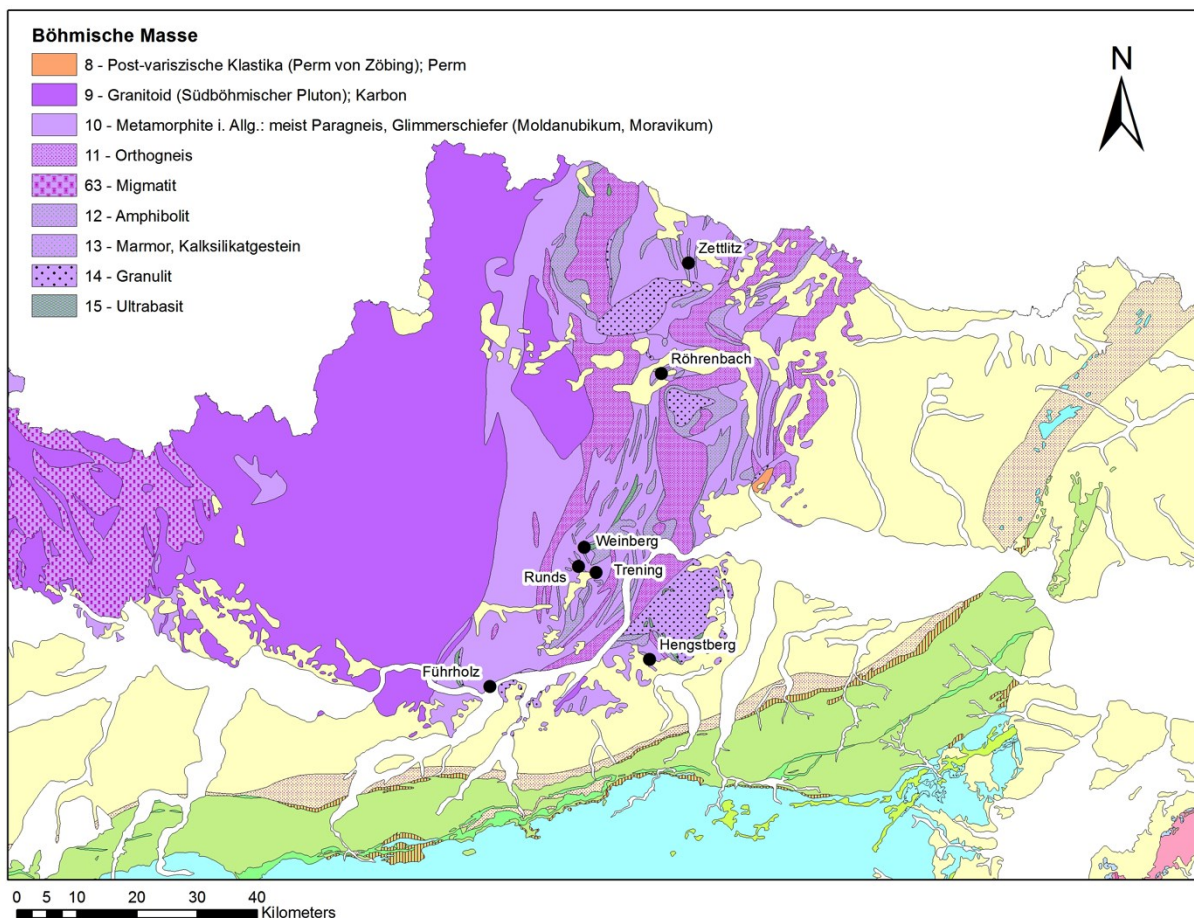


Abb. 7: Lage der heute noch zugänglichen Grafitlagerstätten (Basiskarte der Geologischen Bundesanstalt).

4.1 Fürholz

Nachdem die Lagerstätte in Fürholz bereits im 19. Jahrhundert abgebaut wurde, erfolgte ein Wiederaufschluss des Bergbaubetriebes um 1913 in den Bergbauen „Abendstern“ und „Otte“. Im Jahr 1919 wurde eine Menge von 5.200 t Rohgraphit im Tiefbau durch die Firma Oe. Graphit-GmbH, Wien III gefördert, um 1937 wurde der Betrieb wieder eingestellt. Die teils linsen-, teils stockförmige Lagerstätte hat ein allgemeines Streichen von W-E, jedoch mit

geringer Längenerstreckung. Der Grafit selbst ist grau-schwarz, weich, flinzig, C-reich und zusammen mit Marmor und Amphibolit in grünlichem weichem, verwitterten Cordieritgneis eingefaltet (Steffan, 1944).

4.2 Hengstberg

Die Lagerstätte Hengstberg liegt südlich der Donau im Dunkelsteinerwald. Steffan (1994) beschreibt das Vorkommen als Wechsellagerung von Gneis, Pyroxenit und Amphiboliten im Dunkelsteiner Granulitmassiv. In einem zweiten Lager wird Marmor von Schiefergneis umschlossen. Der Marmor enthält Kalksilikate, vereinzelt Grafitfädelchen, Magnetkies und Pyrit. Grafit tritt in Form von grafitreichen Linsen auf. Der Abbau erfolgte an zwei Linsen mit weichem, hochwertigem, grauem Grafit mit einer Mächtigkeit von ca. 70 cm. Das Streichen der Linsen verläuft NW – SE. Erste Schürfungen fanden 1892 statt, wobei die Eröffnung 1905 durch die Firma Loosdorfer Grafitwerke erfolgte. Zwischen 1914 und 1920 waren 200 – 300 Arbeiter beschäftigt. 1920 wurden 600 t Grafit gefördert (Steffan, 1944).

4.3 Mühldorf bei Spitz (Trenning und Weinberg)

Im Bezirk Mühldorf wurde bereits zwischen 1813 und 1855 Bergbau betrieben, weitaus bedeutender war jedoch die Phase zwischen 1920 und 1967, als zuletzt durch die Firma Pryssok & Co.KG Grafit abgebaut wurde (Steffan, 1944; Holzer, 1961).

Das Trenninglager befindet sich am Westabhang des Trennings und wurde durch den Richardstollen erschlossen und fast vollständig abgebaut. Der Richardstollen folgt durchwegs einer Grafitschieferlinse und ist etwa 350 m lang. Die Mächtigkeit des Lagers lag zwischen 1 und 8 m und nahm nach 350 m ab, wo der Grafit dann in den Mühldorfer Marmor überging. Die Linse verlief von SE nach NW und fiel durchschnittlich mit 70-80° nach NE ein. Im Hangenden des Lagers befindet sich eine Abfolge aus Marmoren, im Liegenden Paragneise (Hohn, 2007). In der Lagerstätte Weinberg ist die Hauptmenge des abbauwürdigen Grafites eine tektonische Grafitbrekzie, die aus Grafit-Stücken innerhalb einer Quarz-Feldspat-Matrix besteht (Zirkel, 1961). Die Mächtigkeit der spindelförmigen, langgestreckten Lager (Pichlhöfer, 1985) beträgt bis zu 30 m mit Längen zwischen 50 und 150 m. Das Einfallen ist mittelsteil nach NE bzw. SW, wobei der ganze Komplex um eine EW-streichende, steil ostwärts abtauchende Faltenachse verformt wurde (Goldmann, 2007). Laut Pichlhöfer (1985) ist der Grafit eng mit Feldspat (Oligoklas) verwachsen. Glimmer, Quarz und Pyrit treten als Nebengemengteile, Korund, Disthen, Apatit, Titanit, Turmalin und Rutil als Akzessorien auf. Pentlandit, Kupferkies, Magnetkies, Chromit und Zinkblende stellen auftretende Erzminerale dar.

4.4 Runds (Elsenreith)

Die Lagerstätte von Elsenreith befindet sich etwa 5km NW von Mühlendorf und bildet wahrscheinlich die Fortsetzung des Trenninglagers (Steffan, 1944). Der Lagerstättenkörper war ursprünglich 120 m lang mit einer mittleren Mächtigkeit von 3 – 5 m, einem NE Streichen und Einfallen von unter 50°. Als Nebengesteine befinden sich im Liegenden Kalke. Im Hangenden liegen feinkörnige, Hellglimmer-führende, dunkle, feingebänderte Schiefergneise, die teilweise von dünnen Aplitadern durchzogen sind. Dunkle Grafitquarzite gehen in plattig bis schiefrige, meist brekziöse Grafite über, welche neben feinkörnigen, weißen Netzwerken von Quarz und Silikatmineralen, auch gelbe Tonminerale aufweisen (Holzer, 1961). Die mineralogische Untersuchung durch Zirkl (1961) zeigte annähernd die Mineralogie der Grafite am Weinberg. Der Abbau dieser Lagerstätte erfolgte zwischen 1960 und 1963, wobei im ersten Jahr rund 5.000 t Rohgrafit im Tagebau gefördert wurden (Holzer, 1961).

4.5 Röhrenbach

In Röhrenbach fanden erste Bergbauaktivitäten bereits um 1580 statt. Im 19. Jahrhundert wurde ebenfalls abgebaut und zuletzt zwischen 1919 und 1938. In diesem letzten Zeitraum wurden etwa 16.100 t Rohgrafit gefördert. Im wesentlichen gibt es drei parallele nach NNE streichende Grafitlager, die alle mit 20 – 25° nach SE einfallen. Das Hauptlager wurde durch den Felixstollen aufgeschlossen, wobei die Grafitlinse rund 60 m lang, 15 m breit und 13 m mächtig ist. Der Grafit ist tiefschwarz, tonig, brekziös und kleinstblättrig. Er enthält große Pyritknollen, Tremolit, Kyanit, Rutil, Magnetkies, Kupferkies und ist in hellem, stark verwittertem Schiefergneis eingelagert. Der Kohlenstoffgehalt liegt zwischen 40 und 50 %. Durch den Feinfeldstollen wurde ein Nebenlager aufgeschlossen, das 30 m lang, 10 m breit und 0,5 bis 3 m mächtig ist. Der Grafit ist weicher und kleinblättriger als im Felixstollen und hat einen durchschnittlichen C-Gehalt von 45 – 55 %. Weiters treten häufig Kalkkrusten und Sillimanit auf. Eine weitere, 50 m lange und 1,5 bis 2 m mächtige Linse wurde durch den Ludwigschacht aufgeschlossen. Diese Linse streicht parallel zu den anderen, das Einfallen ist jedoch mit 50° steiler. Im Hangenden und Liegenden stehen verwitterte Gneise und Schiefer an. Der Grafit ist tiefschwarz, bröckelig, sehr weich und hat Kohlenstoffgehalte bis zu 70 %. Weiters enthält er Kaolin- und Kalkknollen. Das durch den Karlstollen aufgefahrene Lager enthält lediglich Grafitnester mit einer Mächtigkeit bis maximal 1,5 m und weicherem Grafit mit 42 – 50 % C-Gehalt (Steffan, 1944). Die Vorräte für den Felixstollen werden auf 6.000 t sichtbar und 30.000 t wahrscheinlich geschätzt, die für den Feinfeldstollen auf 8.000 t sichtbar und 20.000 t wahrscheinlich. Die Beurteilung dieser Lagerstätte durch Polegeg (1987) ergab, dass dieses Vorkommen als sicherungswürdig eingestuft wird.

4.6 Der Grafitbergbau Zettlitz

4.6.1 Historischer Hintergrund

Das Grafitvorkommen von Zettlitz zählte nach Steffan (1944) zu den größten im Waldviertel und wurde jeweils zwischen 1855 – 1890, 1901 – 1939 und 1959 – 1967 abgebaut. In der Literatur treten neben „Zettlitz“ jeweils nach anderen nahe gelegenen Örtlichkeiten verschiedene Namen für die Lagerstätte auf: Wollmersdorf, Wappoltenreith, Fichtel-, Cerny- oder Pfinningsteigmühle. 1855 wurde der Abbau in Zettlitz als Tagebau durch die Kaiserstein'sche Gutsverwaltung in Raabs begonnen. Im Jahr 1883 wurde ein Pochwerk errichtet und Ofenblöcke hergestellt. Zwischen 1890 und 1901 lag der Abbau still und das Vorkommen kam in den Besitz einer ungarisch-italienischen Bank. Nach der Wiedereröffnung wurde es 1927 dem Fürsten Schwarzenberg aus Frauenberg an der Moldau verkauft (Steffan, 1944). Während der Abbautätigkeiten der Schwarzenberg'schen Graphitwerke wurden etwa 15.000 t Grafit gefördert und in Schwarzbach-Stuben in Böhmen aufbereitet (Holzer, 1961). Das Grafitprodukt wurde hauptsächlich für Gießereizwecke verwendet, wobei der westliche Teil des Tagebaus „Edelgrafit“ hervorbrachte, der für die Bleistiftherstellung verwendet wurde (Steffan, 1944). Nach einer Unterbrechung, setzte der Abbau 1958 durch die Firma Pryssok & CO. KG wieder ein. Im Jahr 1959 wurden ca. 40.000 t Grafit gefördert und 1960 lag die Fördermenge bei rund 60.000 t pro Jahr (Holzer, 1961). Insgesamt wurden mehr als 350.00 t Grafit gefördert. Heute (Stand 2016) wird die Verwaltung des Bergbaugesbietes von der Forstverwaltung Hoyos übernommen.

1937 hatte der verbliebene Bergbau ein Ausmaß von 36,5 ha und bestand aus dem „Franz“- und dem „Luise“-Grubenfeld. Die Lagerstätte war durch den Tagebau, drei Schurfstollen und mehrere Röschen (Wasserläufe) erschlossen (Steffan, 1944). Abb. 8 zeigt die schematische Darstellung des Bergbaues im Jahr 1944. Am westlichen Ende befand sich eine Rutsche, über die der weiter oben gebrochene Grafit auf Lastwägen verladen wurde. Ein Werkzeug- und Munitionsmagazin war auf der ersten Etage eingerichtet (Abb. 9). Die ehemalige Mächtigkeit des Grafites wird mit bis zu 12 m angegeben und das Grafit-Lager wird als Mulde mit „Urkalk“ im Liegenden beschrieben (Polegeg, 1987). Der Grafit wird nach Steffan (1944) als plattig bis schichtig, oft brekziös (mit bereits kaolinisierten Silikaten verkittet) und durch eine beträchtliche Pyritführung verunreinigt, beschrieben. Der Pyrit-Gehalt scheint nach Holzer (1961) von der Entfernung zur Oberfläche abhängig zu sein, da tiefe Anteile des Vorkommens frischen Pyrit enthalten, während Grafite nahe der Oberfläche Putzen und Nester von Brauneisenstein (Limonit) enthalten. Weiters treten cm lange Tremolit-Nadeln, Aplittbänder (Holzer, 1961) und Eisenglanz (Hämatit) in kleinen Schüppchen (Steffan, 1944) auf.

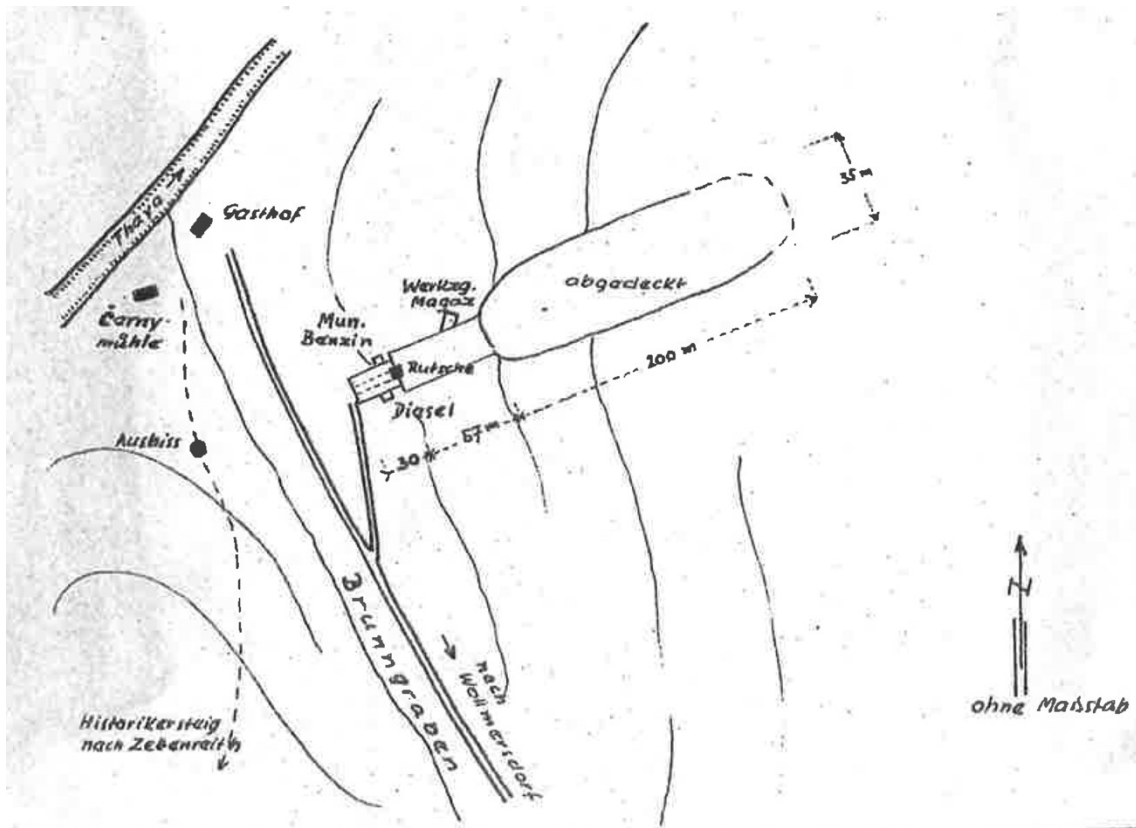


Abb. 8: Schematische Darstellung des Abbaus im Jahr 1944 (Steffan, 1944).



Abb. 9: Abbau der Grafitlagerstätte in Zettlitz im Jahr 1963 (Weiß, 1987).

4.6.2 Heutige Situation

Der Grafitbergbau Zettlitz befindet sich am Südwesthang des Brunngrabens und erstreckt sich heute über eine Fläche von ca. 200 x 100 m. Die Generalneigung des Hanges beträgt 35°. Es sind vier rund 3 m hohe Etagen zu erkennen, die mit Schutt bedeckt sind. Große Bereiche des Abbaugebietes sind bereits mit Bäumen (vorwiegend Birken und Fichten) bewachsen. Lediglich in einem Gebiet von etwa 80 x 40 m ist der Bergbau noch frei zugänglich und der Grafit-schiefer an der Oberfläche zu sehen (Abb. 10). Sowohl an der Ost-, als auch an der Westgrenze des Bergbaues sind ca. 4 m hohe und 20 m lange, unbewachsene Aufschlüsse zu sehen.

Im südlichen Bereich kann die frühere Rutsche und Verladestation etwa 5 m unterhalb der ersten Etage erkannt werden. Auf diesem Niveau, welches das niedrigste des gesamten Bergbaugebietes ist, befindet sich ein zugängliches Mundloch zu einem überfluteten Stollen. Im südöstlichsten Teil erhebt sich ein etwa 15 m hoher Hügel, der nicht abgebaut worden ist. Auf der Tagebauseite dieses Hügels ist der Grafit-schiefer aufgeschlossen, der bis auf ein ca. 2 m tieferes Niveau als die erste Etage abgebaut wurde. Auf der Rückseite des Hügels (in Richtung Brunngrabenbach) wurde Haldenmaterial aufgeschüttet (Abb. 10).

Eine grobe Abschätzung der vorhandenen Ressourcen kann über die Mächtigkeit des Grafit-schiefers vorgenommen werden. Es wird von einer noch vorhandenen Mindestmächtigkeit von 8 m im Tagebau ausgegangen, wobei der Grafit-schiefer unterhalb der ersten Sohle nicht berücksichtigt wird. Bei einer Bergbaufläche von ca. 100 x 200 m ergibt die Abschätzung etwa 430.000 t Grafit-schiefer. Mit einem durchschnittlichen TOC-Gehalt (total organic carbon) von 30 % sind demnach noch 130.000 t Rohgrafit vorhanden.

Im Zuge der Kartierung wurde für die Erstellung eines Höhenmodells das Gebiet mit einer Drohne befliegen und vermessen (droneproject.at). Im Zuge der fotogrammetrischen Prozessierung wurde ein digitales Geländemodell mit einer Rasterweite von 10 cm erstellt. Dieses repräsentiert die natürliche Erdoberfläche ohne Vegetation und Bebauungen. Die Abb. 11 zeigt die Visualisierung des rasterbasierten Modells als geschummertes Relief unter Berücksichtigung von Beleuchtungsquellwinkel und Schatten (Hillshade-Visualisierung). Die Bereiche mit geringerer Auflösung wurden auf Grund von starker Bewaldung tachymetrisch eingemessen. Mit Hilfe von eingemessenen Referenzpunkten und auf Basis des Geländemodells wurde ein georeferenziertes Orthofoto mit einer Bodenauflösung von 1 cm angefertigt (Abb. 12). Dieses ist eine unverzerrte und lagerichtige Abbildung des Arbeitsgebietes. Weiters wurden Höhenschichtlinien aus dem Geländemodell abgeleitet. Eine genaue Darstellung der Geodatenerfassung und der fotogrammetrischen Auswertung (Erstellung des digitalen Geländemodells über die Generierung der 3D Punktwolke und der Punktwolkenklassifizierung) ist in Boschi (2016) nachzulesen.



Abb. 10: Luftaufnahme des noch unbewachsenen Teils des ehemaligen Grafitbergbaues mit 4 Etagen in Blickrichtung Norden (April 2016) (droneproject.at).

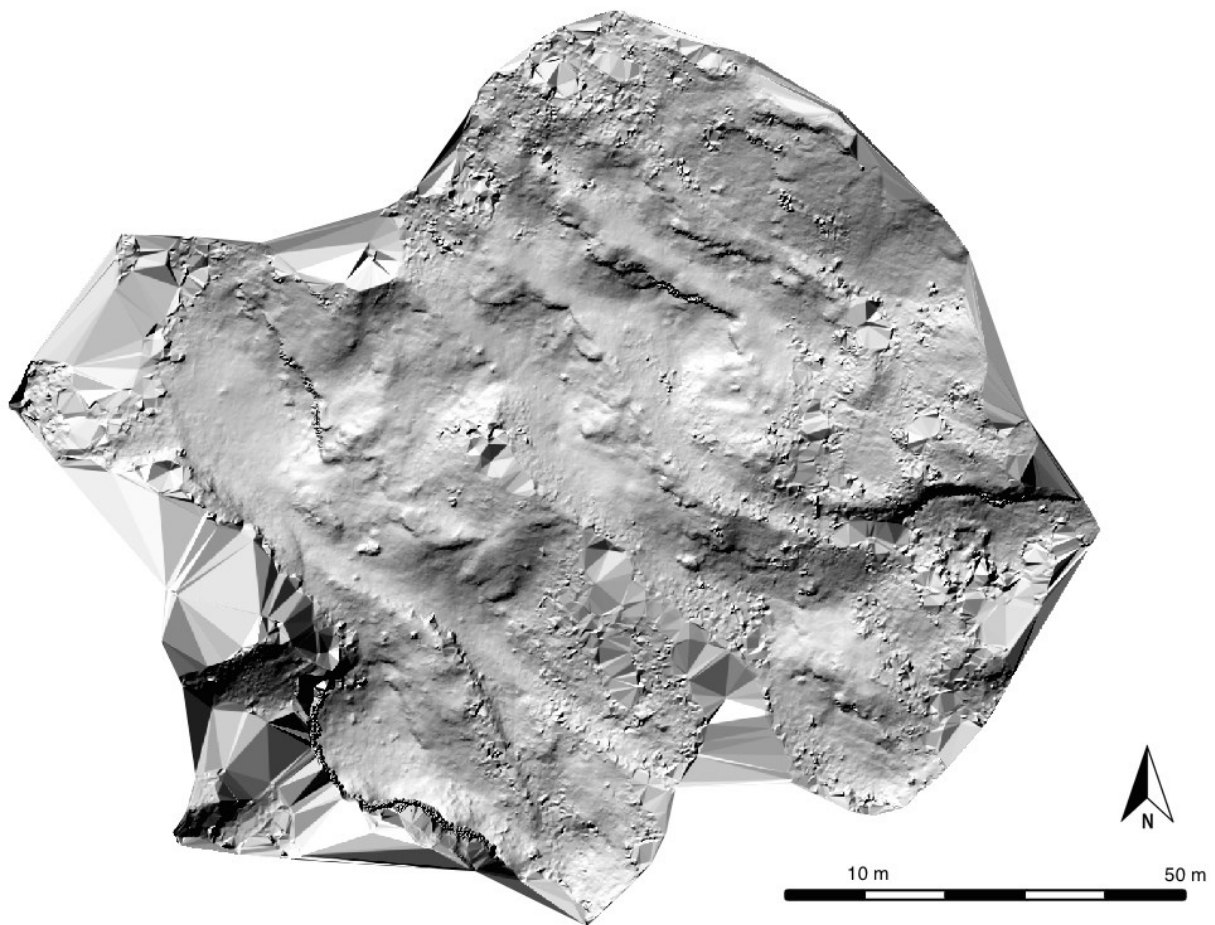


Abb. 11: Hillshade-Visualisierung des rasterbasierten Geländemodells. Rasterweite 10 cm (droneproject.at).

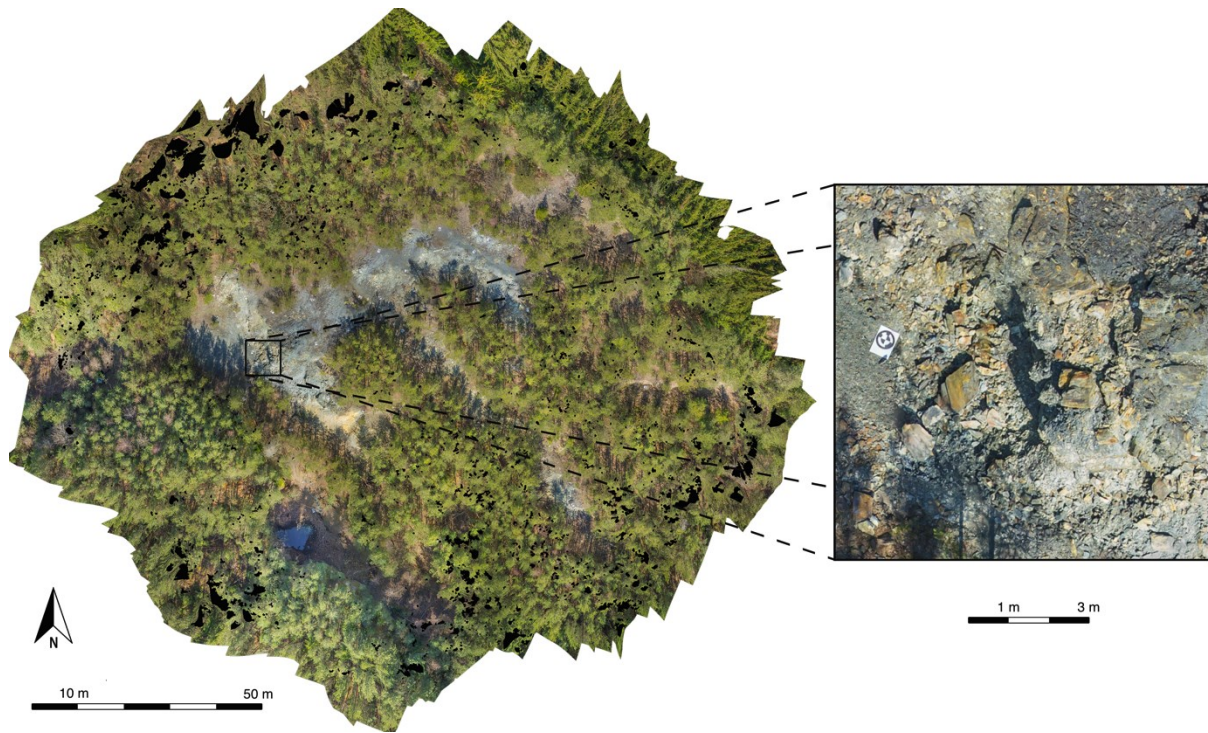


Abb. 12: Orthofoto mit Bodenauflösung von 1 cm. Der rechte Ausschnitt zeigt die maximale Auflösung. Der Kreisdurchmesser des Markierungspunktes beträgt 55 cm (droneproject.at).

5 GEOLOGIE DER LAGERSTÄTTE ZETTLITZ

Das Gebiet wurde im Mai 2015 und April 2016 im Maßstab 1:5.000 geologisch kartiert. Als Grundlage wurde eine Laserscan-Karte des Niederösterreich Atlas' verwendet. Die erstellte geologische Karte wurde mit dem Programm ArcGIS digitalisiert und befindet sich in Anhang A. Im Folgenden werden die einzelnen Formationen mit deren Aufschlüssen beschrieben, sowie anschließend der geologische Bau diskutiert.

5.1 Formationsbeschreibung

Die Formationsbeschreibung erfolgt anhand makroskopischer und mikroskopischer Daten. Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die auftretenden Minerale und die in den Abbildungen verwendeten Abkürzungen.

Tabelle 1: Abkürzungen der vorkommenden Minerale und verwendeten Begriffe.

Abkürzung	Mineral	Abkürzung	Bedeutung
Bt	Biotit	DL	Durchlicht
Fsp	Feldspat	AL	Auflicht
Gr	Grafit	BB	Bildbreite
Kal	Kalzit		parallele Polarisatoren
Ky	Kyanit	#	gekreuzte Polarisatoren
Ms	Muskovit		
Phl	Phlogopit		
Py	Pyrit		
Qtz	Quarz		
Rt	Rutil		
Skp	Skapolith		
Tur	Turmalin		

5.1.1 Metasedimente (Gneise, Glimmerschiefer) und Pegmatit

Die liegendste Einheit bilden die Metasedimente mit Gneisen und Glimmerschiefern und sind um den ehemaligen Bergbau aufgeschlossen. Im Abbaugbiet bildet der Gneis auch das Hangende des Grafit-schiefers. SW des Brunngrabens tritt er als hangende Formation über dem Kalzitmarmor auf (siehe geologische Karte in Anhang A). Er fällt mit 25 – 35° in Richtung Südwesten ein. Die Glimmerschiefer kommen als dünne, stark verwitterte Lagen innerhalb der Gneise vor. Im dem Gneis, der im Bergbau direkt über dem Grafit-schiefer liegt, treten auf dem nicht abgebauten Hügel Pegmatite auf. Diese durchschlagen diskordant eine Wechselfolge von Gneis, Glimmerschiefer und Quarzit. Sowohl die Wechselfolge, als auch der darin liegende Pegmatit sind lokal verfaltet worden.

Der Gneis (Abb. 13 a) ist deutlich geschiefert und besteht hauptsächlich aus Quarz, Feldspat und Glimmer, wobei Biotit makroskopisch erkennbar ist. Die Korngröße ist homogen, mit einzelnen größeren, hellen Körnern. Vereinzelt treten 1 – 2 mm dünne Lagen mit einem geringeren Biotit-Gehalt auf und erscheinen fast weiß. Das Gestein ist auf Grund von Verwitterungsprozessen bräunlich gefärbt.

Die Glimmerschiefer sind durch den hohen Verwitterungsgrad gekennzeichnet. Durch die Verwitterung sind einzelne Minerale nicht mehr erkennbar und das Gestein ist sehr weich und wenig kompakt.

Die Hauptmasse des Pegmatits (Abb. 13 b) setzt sich aus Feldspat und Quarz zusammen. Im Vergleich zum Feldspat ist der Quarz durchsichtig und kleiner (~2 mm) ausgebildet. In der hellen Hauptmasse treten z.T. schwarze, stängelige Minerale auf, die makroskopisch als Turmalin (Schörl) erkannt wurden. Die typische dreieckige Form des Querschnittes vom Schörl ist an manchen Kristallen gut erkennbar. Die Braunfärbung an einigen Stellen des Gesteins ist auf Oxidationsprozesse zurückzuführen.

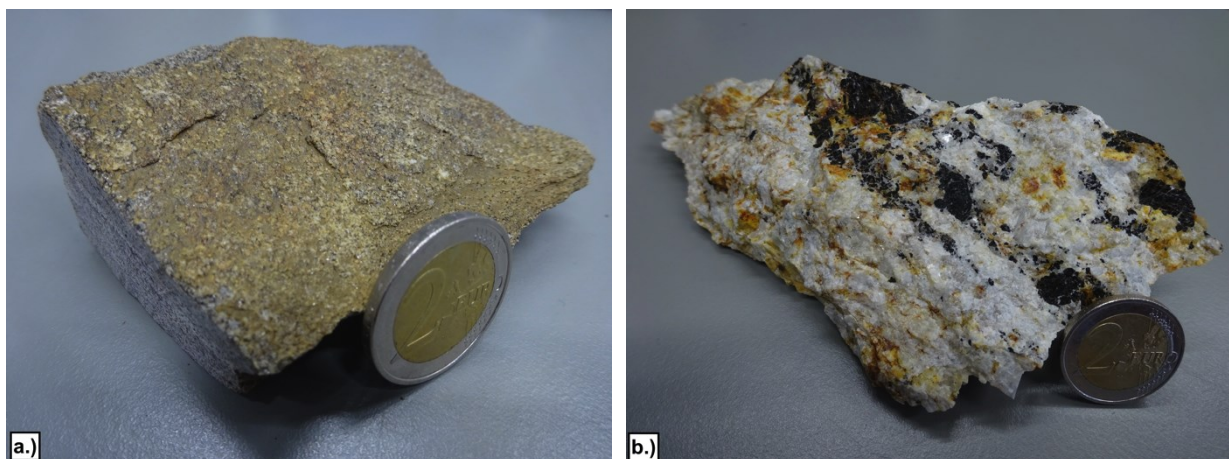


Abb. 13: a.) Gneis (Probe ZE 17.1)
b.) Pegmatit (Probe ZE 19.1)

Die homogene Grundmasse des Gneis' setzt sich vorwiegend aus feinkörnigem, Feldspat zusammen. In geringen Mengen tritt Quarz auf. Gänge mit deutlich größeren Feldspat-Kristallen durchziehen die Matrix (Abb. 14 a). In einzelnen Feldspat-Körnern sind Lamellen zu erkennen, die darauf schließen lassen, dass es sich um einen Plagioklas handelt.

Schieferungsparallel sind sehr kleine, dunkle Glimmer eingeregelt. Die Spaltbarkeit und bräunliche Eigenfarbe sind charakteristisch für Biotit bzw. Phlogopit. Sie bilden blättchenförmige idiomorphe Körner.

Relativ häufig, jedoch äußerst klein ausgebildet, befindet sich Rutil innerhalb der Grundmasse (Abb. 14 b). Er ist homogen verteilt und durch seine bräunlich-rote Farbe dem Glimmer sehr ähnlich. Die Unterscheidung zum Glimmer erfolgt unter gekreuzten Polarisatoren, wo der Rutil keine Interferenzfarben zeigt.

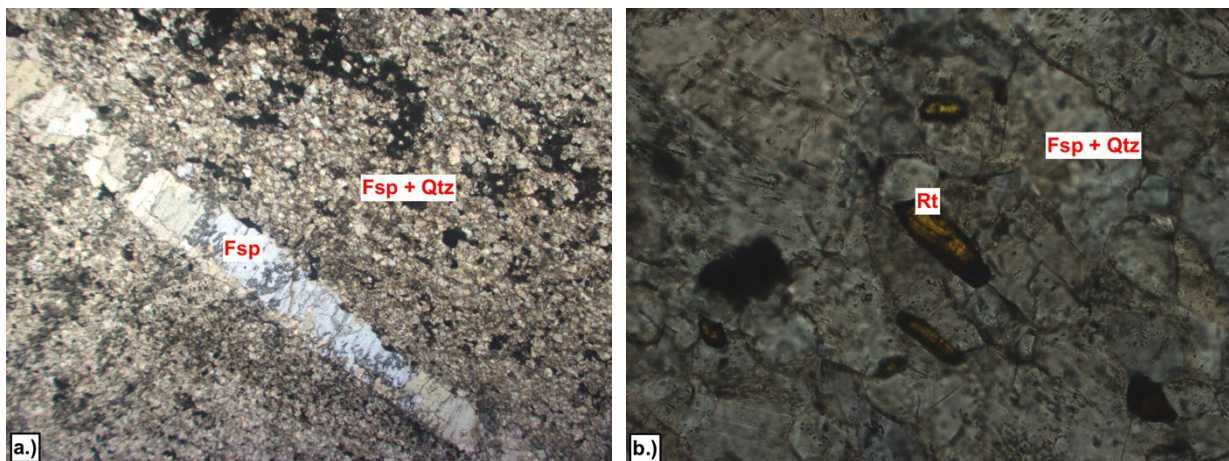


Abb. 14: a.) Feldspat-Gang innerhalb der Grundmasse; DL, ||; BB: 7,07 mm (Probe ZE 21.1).
b.) Rutil-Korn; DL, ||; BB: 0,354 mm (Probe ZE 21.1).

Der Pegmatit zeigt eine relativ grobkörnige Grundmasse aus Quarz und Feldspat. Turmalin bildet hypidiomorphe Kristalle innerhalb der Matrix (Abb. 15 a). Die charakteristische Kornform des Querschnitts ist nur noch teilweise erkennbar. Der olivgrüne bis bräunliche Pleochroismus deutet auf den schwarzen Turmalin Schörl hin.

Akzessorisch wurde Glimmer gefunden. Die tafelige, blättrige Ausbildung und die gute Spaltbarkeit sind charakteristisch. Die Farblosigkeit und hohe Doppelbrechung deuten auf den Glimmer Muskovit hin (Abb. 15 b).

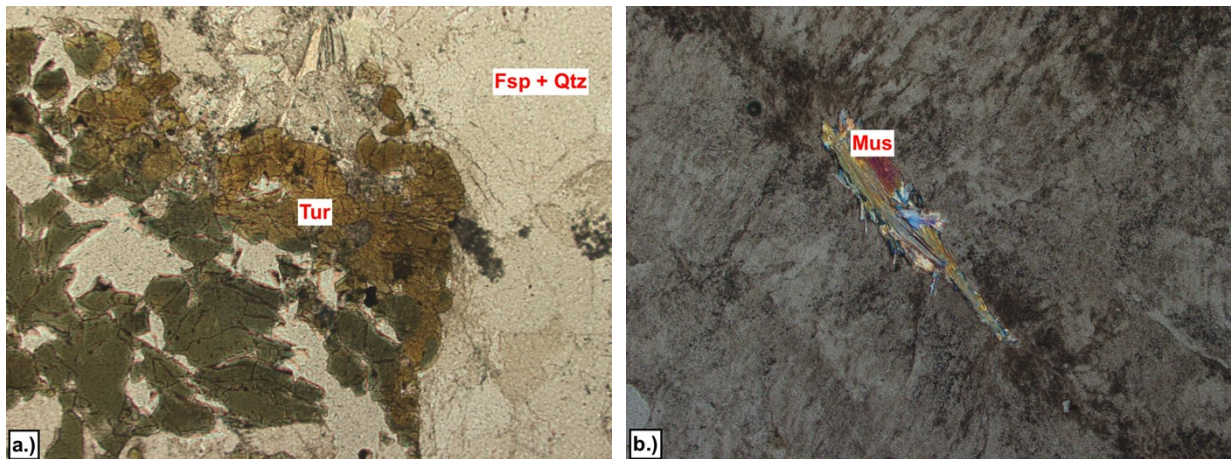


Abb. 15: a.) Turmalin; DL, ||; BB: 1,77 mm (Probe ZE 17.2).
b.) Muskovit; DL, #; BB: 1,77 mm (Probe ZE 17.2).

5.1.2 Kalzitmarmor

Der Kalzitmarmor tritt sowohl im ehemaligen Abbauggebiet als auch nördlich der Thaya als Liegendes der Grafit-schiefer auf. Südwestlich des Brunngrabenbaches, sowie nordwestlich der Thaya ist ein ca. 25 m mächtiges Marmorband in den Gneis eingeschalten. Dieses Band ist teilweise durch Störungen abgegrenzt bzw. unterbrochen. Der Marmor fällt konkordant zum Gneis mit durchschnittlich 35° in Richtung Südwesten ein.

Der Hauptteil des zuckerkörnigen Marmors (Abb. 16) besteht aus Kalzit. Feinstkörnige, dunkle Minerale sind lagig eingeschalten. Die blättrige Ausbildung und der Glanz auf den Spaltflächen lassen auf Glimmer schließen. Fein verteilt und akzessorisch treten Sulfide auf. Die kubische Ausbildung und die goldene Farbe deuten auf Pyrit hin.

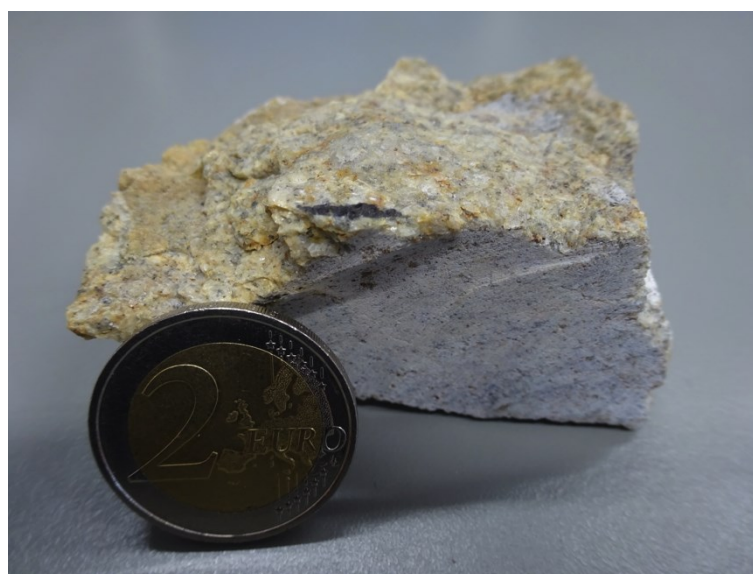


Abb. 16: Marmor (Probe ZE 28.1)

Die Grundmasse aus Kalzit ist in Abb. 17a zu sehen. Neben dem feinkörnigen Kalzit sind einzelne xenomorphe Körner größer und eigenständig ausgebildet, an denen Verzwilligungen beobachtet werden können.

In der Kalzit-Matrix befindet sich regelmäßig verteilt Biotit (Abb. 17 b), der entlang der Schieferung eingeregelt ist. Neben den Glimmern treten ebenso feinkörnig und homogen verteilt Grafit-Flakes auf, die durch ihr opakes Erscheinen im Durchlicht vom Biotit unterschieden werden können und im Auflicht eine bräunliche Farbe zeigen.

Vereinzelt treten hypidiomorphe Körner mit hoher Doppelbrechung auf, die unter gekreuzten Polarisatoren eine unregelmäßige Farbverteilung zeigen (Abb. 17 c) und als Skapolithe identifiziert wurden. Er zeigt poikiloblastisches Gefüge mit vielen kleinen Einschlüssen, die auf Grund der Umgebung wahrscheinlich aus Kalzit bestehen.

Als weitere opake Phase tritt Pyrit auf (Abb. 17 d). Dieser ist durch seine gelbliche Farbe im Auflicht und hoher Reflexion erkennbar. Die matt-graue Umrandung weist auf Alterationsprozesse durch Oxidation und folglich zur Bildung von Hämatit hin.

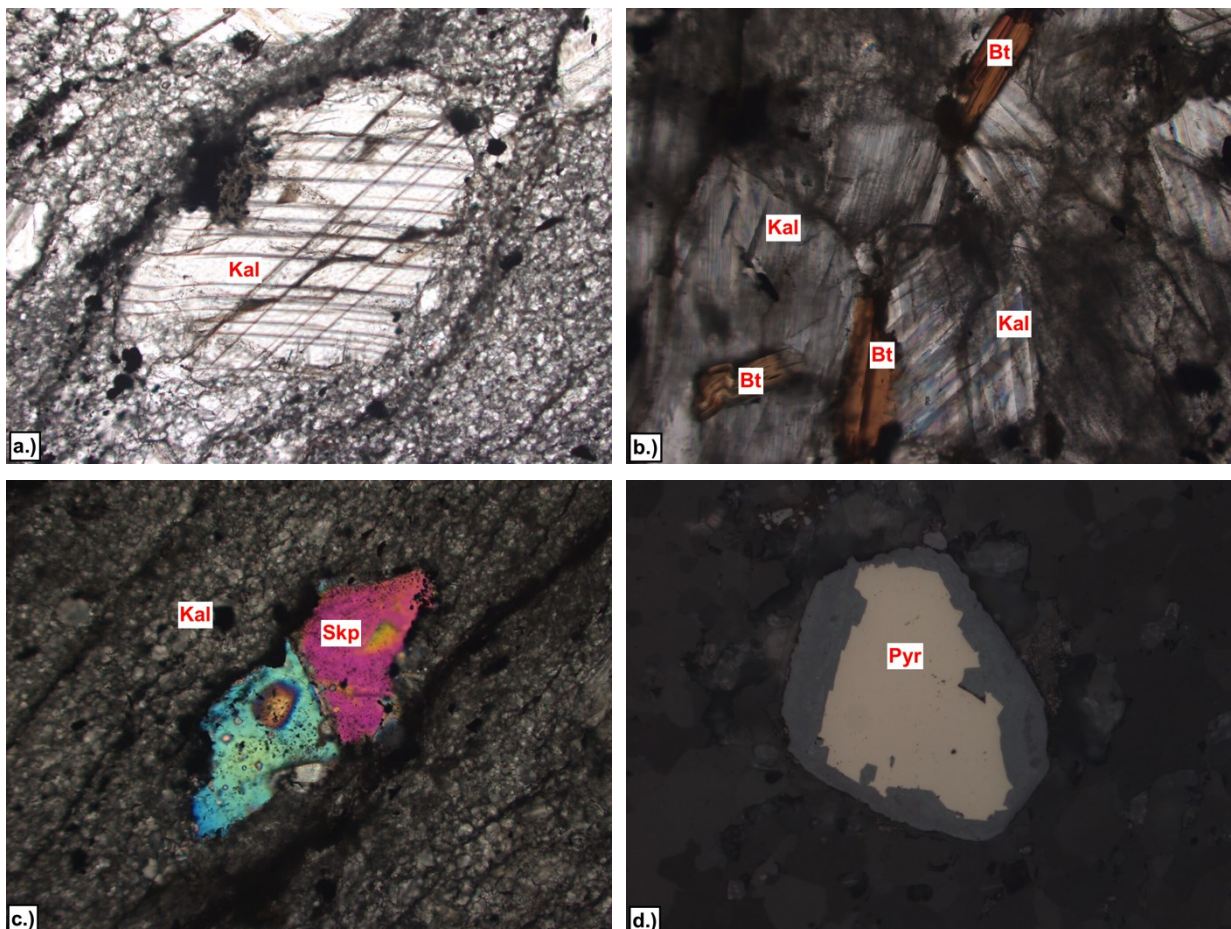


Abb. 17: a.) Kalzit mit deutlicher Spaltbarkeit; DL, ||; BB: 1,77 mm (Probe ZE 26.1).
b.) Biotit in Kalzit; DL, #; BB: 1,77 mm (Probe ZE 28.1).
c.) Skapolith in Kalzit; DL, #; BB: 1,77 mm (Probe ZE 26.1).
d.) Pyrit mit Hämatit als Umwandlungsrand; AL; BB: 0,354 mm (Probe ZE 26.1).

5.1.3 Grafitschiefer

Die Grafitschiefer sind im ehemaligen Bergbauegebiet aufgeschlossen und fallen durchschnittlich mit 30° nach Südwesten ein, was auch in etwa der Generalneigung des Hanges (35°) entspricht (Abb. 18 a). Begrenzt wird der Grafitschiefer durch eine NE-SW und eine N-S verlaufende Störung. Im Nordwesten wird er vom Kalzitmarmor unterlagert und im Südwesten von Quarzit und Gneis überlagert.

Im Norden des kartierten Gebietes (siehe geologische Karte Anhang A) auf der N-Seite der Thaya befindet sich ein weiteres Grafitvorkommen. Diese Grafitschiefer fallen mit ca. 50° nach Westen ein. Die unnatürliche Morphologie in diesem Gebiet zeigt, dass hier ebenfalls, wenn auch nur in kleinem Ausmaß, Grafit abgebaut wurde. In der weiteren Umgebung des Bergbaues sind die Böden von vielen landwirtschaftlich genutzten Feldern in großen Bereichen schwarz gefärbt (Abb. 18 b). Diese Vorkommen zeigen, dass der Grafitschiefer einen langen Zug bildet und immer wieder an der Oberfläche ausbeißt. Abb. 19 zeigt zwei Stellen (bei Wollmersdorf und zwischen Zettlitz und Eibenstein), an denen der Schiefer gefunden wurde. Im Marmor-, Gneis- und Amphibolit-Steinbruch Eibenstein sind ebenfalls Grafit-hältige Gesteine aufgeschlossen.



Abb. 18: a.) Das hangparallele Einfallen ist an den vertikalen Bruchwänden im Bergbau gut erkennbar. b.) Grafitschieferausbisse führen zur Schwarzfärbung von unbewirtschafteten Feldern (Wollmersdorf).

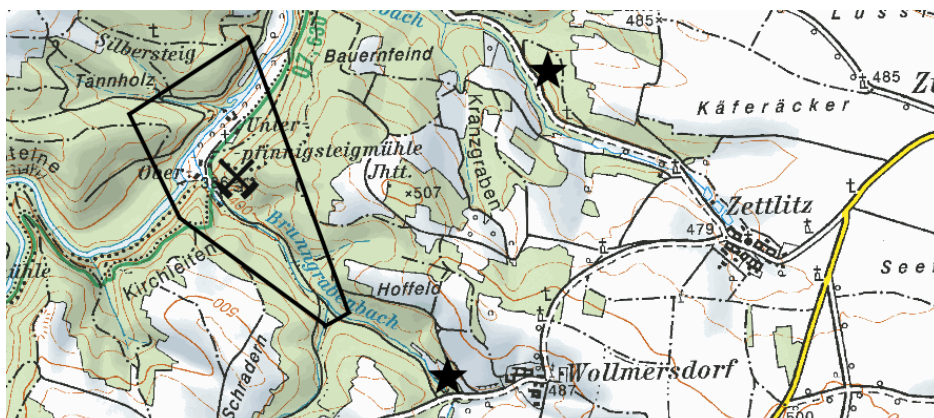
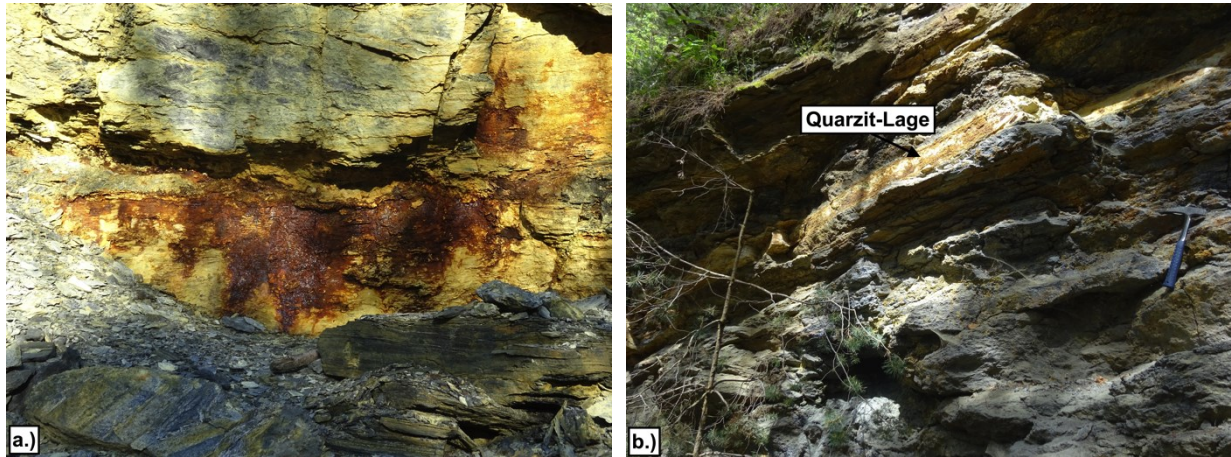


Abb. 19: Die schwarzen Sterne markieren zwei Grafitausbisse in der Umgebung des ehemaligen Grafitbergbaus (www.austrianmap.at).

Saure Grubenwässer (Acid Mine Drainage) auf der untersten Etage des Bergbaues deuten auf die Oxidation von Sulfiden (hauptsächlich Pyrit) hin (Abb. 20 a). Im nord-westlichen Teil des Bergbaus ist eine ca. 20 cm mächtige, sehr helle Quarzit-Lage konkordant in den Grafit-schiefer eingeschalten, und dünnt nach SE aus (Abb. 20 b).



**Abb. 20: a.) Saure Grubenwässer (Acid Mine Drainage) deuten auf einen hohen Schwefelgehalt hin (Lage: unterste Etage des ehemaligen Bergbaus).
b.) ~20 cm mächtige Quarzit-Lage innerhalb des Grafit-schiefers (Lage: NW-Teil des Bergbaugesbietes).**

Die Grafit-schiefer treten innerhalb des Bergbaus in unterschiedlicher Textur auf. Im nördlichen Teil sind sie plattig ausgebildet (Abb. 21 a) und werden zum topographisch tieferen Bereich hin massiger (Abb. 21 b). Die plattigen Schiefer bilden einige cm dicke Platten aus feinkörniger, schwarzer Matrix und enthalten viele bis zu 2 cm große, stängelige Kyanite mit weiß-grauer Farbe. Verzwilligungen, leichte Durchsichtigkeit und Perlmuttglanz sind weitere Charakteristika. Eine Einregelung der Kyanite ist nicht zu erkennen. Pyrit tritt in Form dünner Lagen vermehrt in den massigen Schiefen auf. Die Sulfid-Lagen sind schieferungsparallel eingeregelt.

Die feinkörnige Matrix der Schiefer ist je nach Gehalt an Grafit schwarz (hoher Anteil) oder grau (geringerer Anteil) gefärbt. Eine geringe Härte deutet ebenfalls auf einen höheren Grafit-Anteil hin, wohingegen bei geringerem Grafit-Anteil der Quarz-Gehalt steigt und das Gestein härter ist. Die Schiefer sind an der Oberfläche teilweise stark verwittert und haben einen gelben Sulfatbelag.

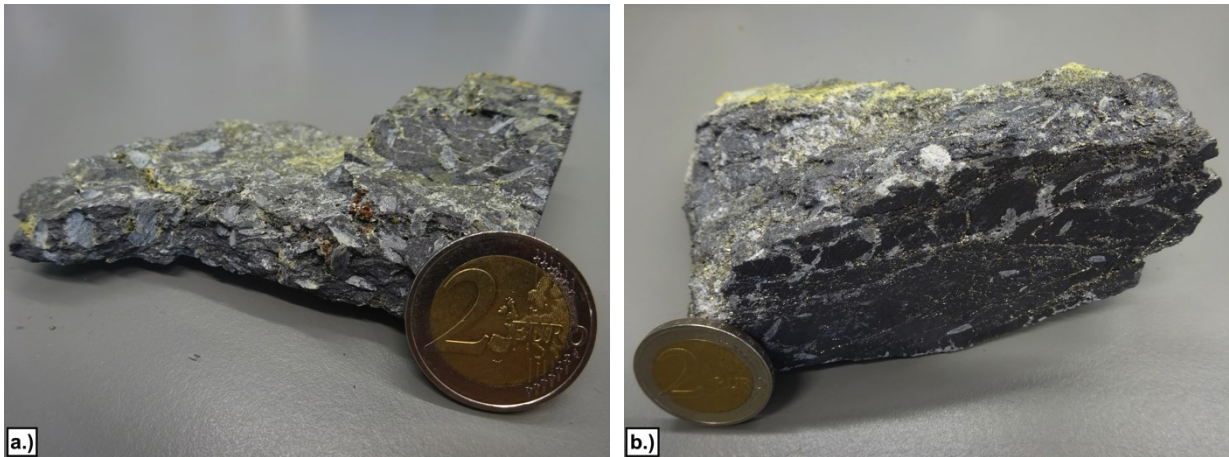


Abb. 21: a.) Plattiger Grafit-schiefer mit cm-langen Kyaniten (Probe ZE 08.2).
b.) Massiger Grafit-schiefer mit hohem Sulfid-Anteil und Kyaniten (Probe ZE 01.4).

Die Matrix der Grafit-schieferproben setzt sich aus Flinz-Grafit, Quarz und Feldspäten zusammen. Schieferung und eine einheitliche Orientierung der blättchenförmigen Grafitkristalle ist erkennbar. Verfaltungen sind, wie auch schon makroskopisch beschrieben, zu sehen.

Bis zu 1 cm große, idiomorphe Kyanite bilden langgestreckte, leistenförmige Kristalle innerhalb der Grafit-Matrix. Sie haben eine sehr gute Spaltbarkeit mit $\sim 85^\circ$ Spaltwinkel und zeigen häufig Verzwillingung. Das hohe Relief und die schiefe Auslöschung sind weitere Charakteristika. Quarz und Feldspat bildete sich im Druckschatten der Kyanite (Abb. 22 a). Weiters besitzt der Kyanit sehr viele Kristall-Einschlüsse (Abb. 22 b). Messungen mit einem Raman-Spektrometer ergaben, dass diese Einschlüsse aus Quarz bestehen. Es ist keine bevorzugte Orientierung der Kyanite in der Grafit-Matrix zu erkennen.

Kleine Kristalle mit hohem Relief, hoher Doppelbrechung und anormalen Interferenzfarben wurden nach Analysen mit dem REM als Magnesium-reicher Turmalin, genauer als Dravit, identifiziert (Abb. 22 c). Die charakteristische dreieckige Form des Querschnittes kann nur in manchen Körnern erkannt werden und der sonst typische Pleochroismus fehlt.

Fein verwachsen mit dem Grafit befinden sich auch Schichtsilikate in der Matrix. Die tafeligen Kristalle zeigen sehr gute Spaltbarkeit, gerade Auslöschung, bräunliche Farbe und Pleochroismus. Die hellbraune Farbe lässt darauf schließen, dass es sich um Phlogopit handelt (Abb. 22 d).

Akzessorisch tritt Rutil auf. Er ist an seiner rötlich-braunen Farbe und den idiomorphen, nadeligen Kristallen erkennbar (Abb. 22 e). Er kommt einerseits innerhalb bzw. direkt neben den Kyaniten vor und andererseits als xenomorphe Kristalle innerhalb der Grafit-Matrix. Im Auflicht zeigt er mattgraue Farben mit niedriger Reflexion.

Ein Mineral mit deutlich höherem Reflexionsvermögen als der Rutil und charakteristischer gelblicher Farbe, wurde im Auflicht als Pyrit erkannt (Abb. 22 f). Er bildet hypidiomorphe Körner und tritt fein verteilt innerhalb der Matrix aus Grafit, Quarz und Feldspat auf. Der mattgraue Rand um den Pyrit entstand durch Oxidationsprozesse und führte zur Umwandlung von Pyrit zu Hämatit.

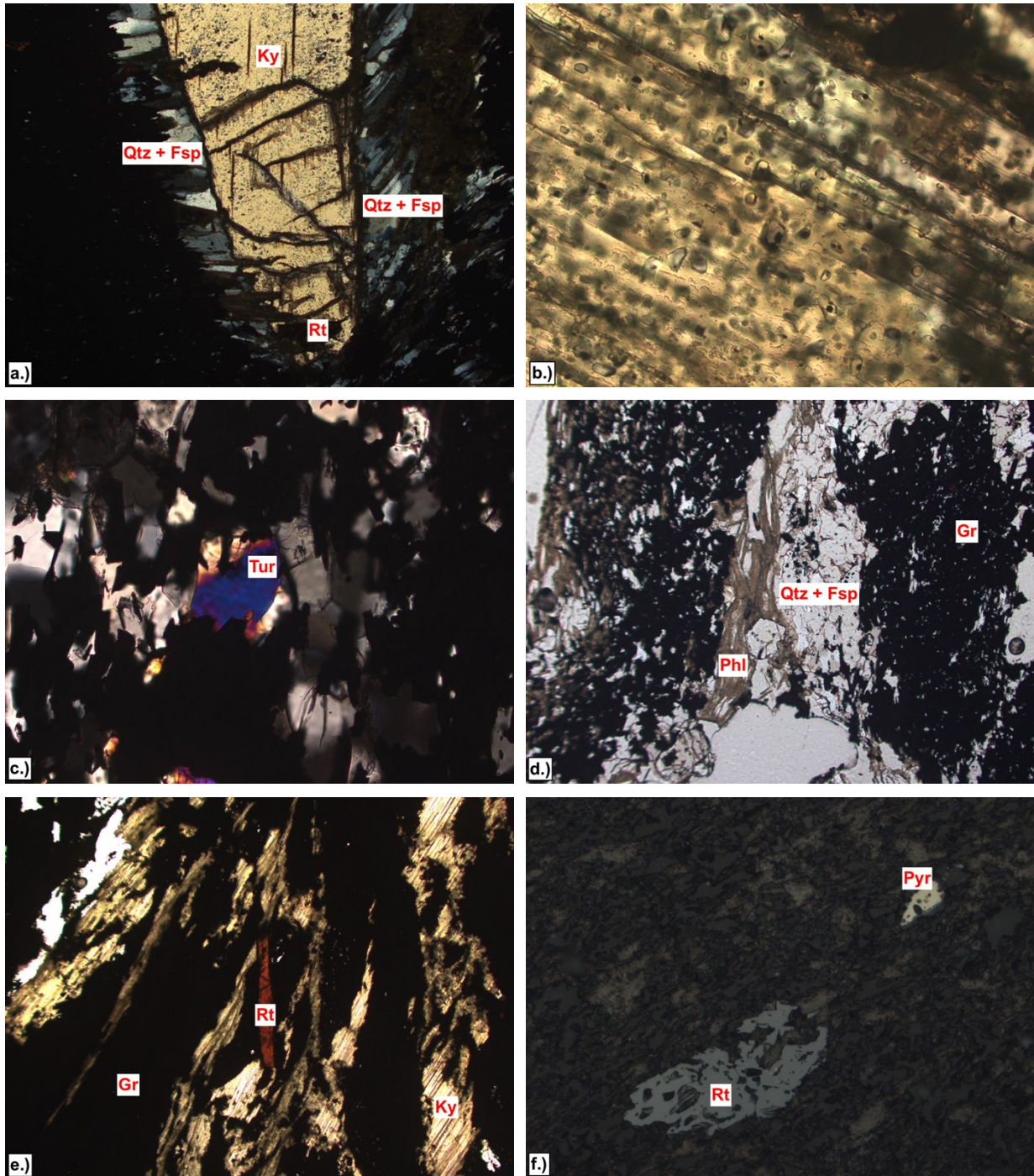


Abb. 22: a.) Kyanit mit Quarz und Feldspat im Druckschatten; DL, #; BB: 1,77 mm (Probe ZE 13.1).
 b.) Einschlüsse im Kyanit; DL, ||; BB: 0,354 mm (Probe ZE 07.4).
 c.) Turmalin; DL, #; BB: 0,354 mm (Probe ZE 2014).
 d.) Muskovit neben Grafit; DL, ||; BB: 1,77 mm (Probe ZE 2014).
 e.) Rutil-Nadel; DL, ||; BB: 1,77 mm (Probe ZE 10.1).
 f.) Rutil und Pyrit; AL; BB: 0,354 mm (Probe ZE 05.1).

5.1.4 Quarzit

Neben den dünnen Quarzit-Lagen im Grafitschiefer, tritt Quarzit auch als ca. 3 m mächtige Lage auf. Im Süden des ehemaligen Bergbaus überlagert er konkordant den Grafitschiefer und wird auf beiden Seiten von Störungen abgeschnitten. Über der Quarzit-Lage folgen der Gneis und Glimmerschiefer, sowie Pegmatite. Gleich wie der Grafitschiefer fällt er mit durchschnittlich 35° nach Südwesten ein. Weiters tritt er häufig in Form von großen Blöcken bzw. Linsen innerhalb des Gneises und Kalzitmarmors auf. Wellige Lagen und kurze Abfolgen von Quarzit und Marmor bzw. Gneis deuten auf schnell wechselnde Bedingungen während der Ablagerung hin. Weiters sind die Quarzite in vielen Bereichen verfaltet (Abb. 23).



Abb. 23: Liegende Scherfalte in einem Quarzit-Block (Probenlokalität 15).

Die Hauptmasse des Quarzits besteht aus Quarz. Einzelne Quarzkörner können wegen ihrer gräulichen Farbe, dem muscheligen Bruch und teilweiser Durchsichtigkeit erkannt werden. Der zuckerkörnige Quarzit erscheint im Handstück relativ dunkel (Abb. 24). Schwarze, blättchenförmige Kristalle mit Glasglanz an den Spaltflächen treten feinstkörnig im gesamten Gestein homogen verteilt auf. Die Form und Ausbildung der Kristalle lässt auf dunkle Glimmer, wie Biotit oder Phlogopit schließen.



Abb. 24: Quarzit (Probe ZE 16.1).

Die mikroskopische Untersuchung des Quarzits zeigt, dass sich die Hauptmasse aus grobkörnigem Quarz zusammensetzt. Die undulöse Auslöschung der Quarzkörner deutet auf Stressbeanspruchung hin. Innerhalb der Matrix befinden sich viele blättchenförmige, idiomorphe Kristalle mit einer bräunlichen Farbe und sehr guter Spaltbarkeit (Abb. 25). Diese dunklen Glimmer (Biotit) treten Schieferungsparallel und mit sehr guter Einregelung auf.

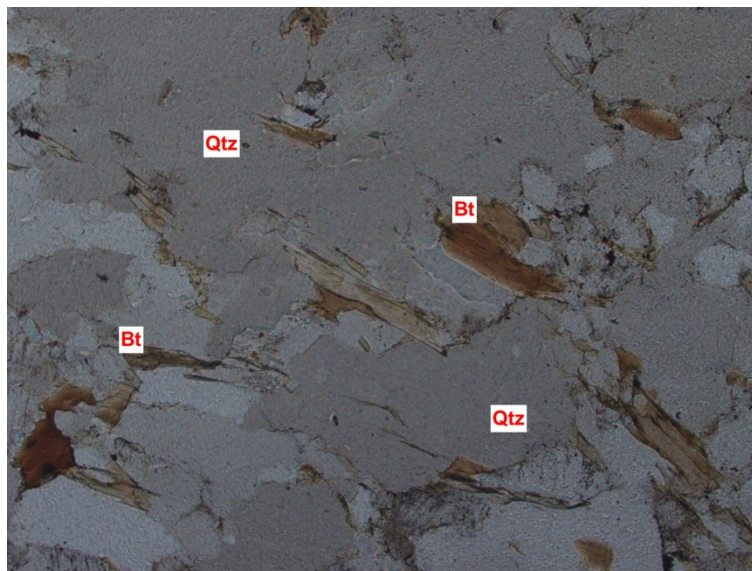


Abb. 25: Biotit in Quarz; DL, ||; BB: 1,77 mm (Probe ZE 16.1).

5.2 Geologischer Bau

Abb. 26 zeigt die Geologie des Gebietes rund um den Grafitbergbau Zettlitz nach der Geologischen Bundesanstalt (GBA, 1987). Die Grafitlagerstätte liegt innerhalb von feinschuppigem Biotitgneis wechselnd mit Augit- und Hornblendegneis, Kalksilikatschiefer, Silikatmarmor, Grafitgneis, Quarzitgneis und anderen charakteristischen Gesteinen der Bunten Serie (hellbraun). In Streichrichtung (NW-SE) sind Marmor-Lagen, heller Quarzit und Pegmatitgneis eingeschaltet. Im Hangenden der Gneise liegen schmale Amphibolit-Bänder. Grafitschiefer ist im Bereich des Bergbaus, sowie rund um Zettlitz und Wollmersdorf in Form von langgestreckten Linsen aufgeschlossen. Jeweils im Hangenden oder Liegenden der Grafit-Linsen befindet sich Marmor. Das Einfallen der Formationen ist in Richtung Südwesten mit Einfallswinkeln um die 30° angegeben.

Nach der GBA (1987) ist der Bereich des Zettlitzer Bergbaus um eine mit 30° nach WSW fallende Faltenachse verfaultet. Weber (1987) beschreibt im Gebiet der Lagerstätte ebenfalls einen Faltenbau, in dem die Grafitschiefer fensterförmig aufbrechen. Im Gegensatz zur Karte der GBA, wird das Einfallen der Faltenachse von Weber (1987) in Richtung NW angenommen. E-W gerichtete tektonische Bewegungen verformten die Grafit-Lager zu Linsen.

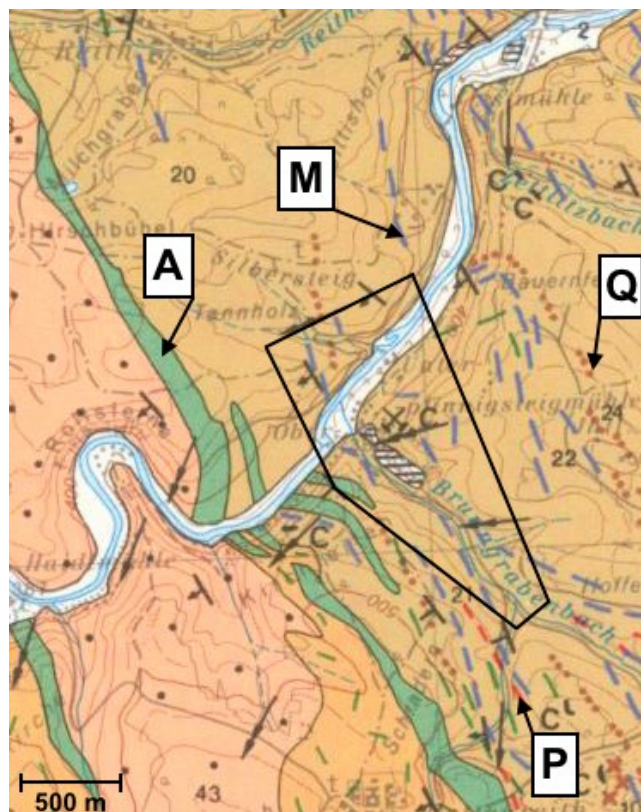
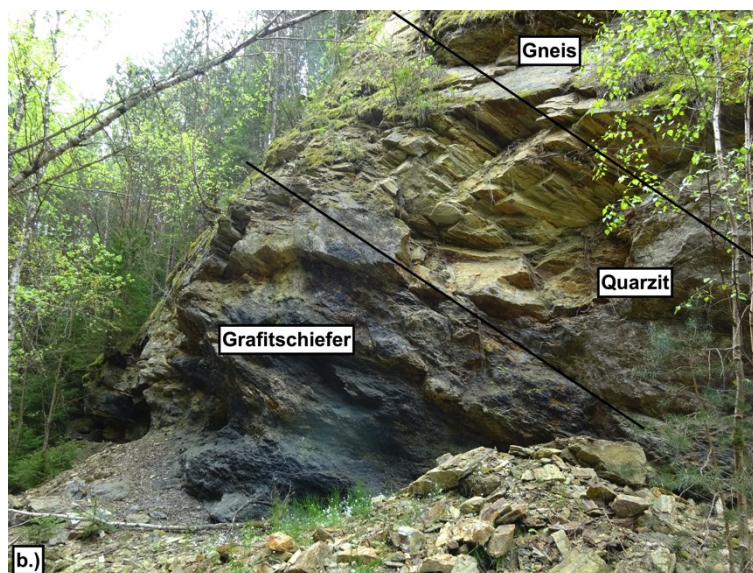
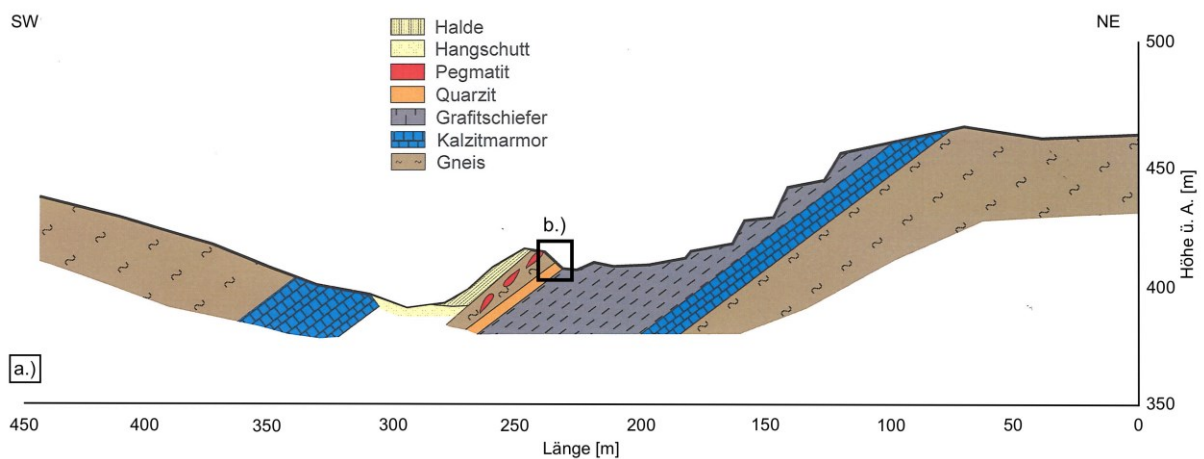


Abb. 26: Geologische Karte der Geologischen Bundesanstalt Im Gebiet des Grafitbergbaus Zettlitz (Kartenblatt 7: Gross-Siegharts). A = Amphibolit; M = Marmor; P = Pegmatit; Q = Quarzit (GBA, 1987). Lage des Arbeitsgebietes (schwarze Umrandung) siehe Abb. 1.

Abb. 27a zeigt ein NE-SW verlaufendes Profil durch den Bergbau Zettlitz (Profillinie auf geologischer Karte in Anhang A). Die Gneise im Nordosten stellen die liegendste Einheit dar. Sie werden konkordant von einem ca. 10 m mächtigem Kalzitmarmor-Band überlagert. Darüber folgen der Grafit-schiefer und am Fuß des nicht abgebauten Hügels eine dünne Quarzit-Lage. Die auf dem Quarzit liegenden Gneise enthalten diskordante Pegmatit-Gänge. Abb. 27b zeigt die Abfolge von Grafit-schiefer, Quarzit und Gneis in einem Profil von etwa 10 m. Auf der südwestlichen Seite des Hügels befindet sich die aufgeschüttete Halde. Südwestlich des Brunngabenbaches steigt die Geländemorphologie wieder an, und Kalzitmarmor ist aufgeschlossen. Die darauffolgenden Gneise bilden die hangendste Einheit des kartierten Gebietes.



**Abb. 27: a.) Profil durch die Grafitlagerstätte Zettlitz.
b.) Ca. 10 m hohe Abfolge der nach SW einfallenden Formationen am nicht abgebauten Hügel (schwarze Umrandung in a.) (Probenlokalität 18).**

Durch das hangparallele Einfallen der Grafitschiefer befindet sich deren Liegendes im topographisch höheren Teil (NW) und das Hangende im tieferen, südwestlichen Bereich. Die laterale Ausbreitung des Grafitschiefers und des Marmors wird von zwei NE-SW bzw. N-S verlaufenden Störungen begrenzt, die sich bis an die südwestliche Seite des Brunngrabenbaches erstrecken. Das Modell des Faltenbaus von Weber (1987) kann durch die Kartierung nicht bestätigt werden, da das Einfallen der liegenden und hangenden Formationen konkordant ist. Weiters ist der Grafitschiefer im gesamten Bergbaubereich sehr homogen und es wurden keine Belege für eine Faltenstruktur erkannt. Da der liegende und der hangende Gneis im südwestlichen Bereich des Bergbaus direkt nebeneinander aufgeschlossen sind, wird angenommen, dass es sich bei den NE-SW und N-S verlaufenden Störungen um Abschiebungen handelt. Der liegende Marmor, der Grafitschiefer und dessen hangende Formationen (Metasedimente, Quarzit und Marmor) wurden entlang einer steil einfallenden Störung in Richtung Südwesten abgeschoben (Abb. 28). Durch die Bergbauaktivitäten wurde der direkt über dem Grafitschiefer liegende Gneis und Quarzit zum größten Teil abgetragen und ist nur noch im südlichen Bereich aufgeschlossen.

Nördlich der Thaya ist ein Ausbiss von Grafitschiefern aufgeschlossen. Gleich wie im ehemaligen Bergbau, wird er von Kalzitmarmor unterlagert und durch eine E-W verlaufende Störung vom Gneis abgetrennt. Das Einfallen der Formationen auf dieser Seite der Thaya ist steiler (durchschnittlich 50°) (Grafitschiefer N in Abb. 29). Es wird angenommen, dass ein Störungssystem entlang der Thaya verläuft und die angrenzenden Formationen dadurch unterschiedlich gestört wurden.

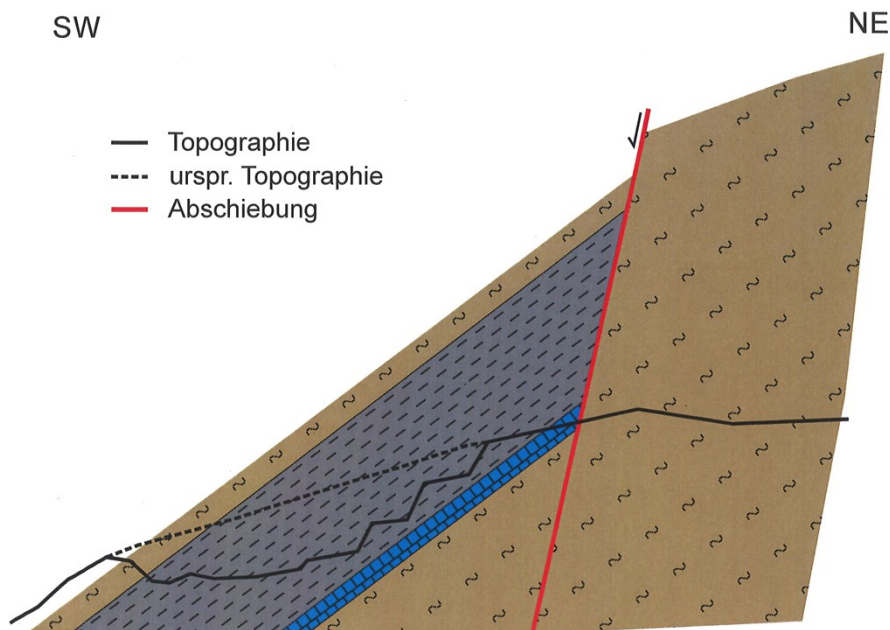


Abb. 28: Schematische Darstellung der Abschiebung von Kalzitmarmor, Grafitschiefer und Gneis im Bereich des Bergbaugesbietes.

- Gneis
- ▲ Marmor
- * Grafitschiefer BB
- + Grafitschiefer N
- Quarzit

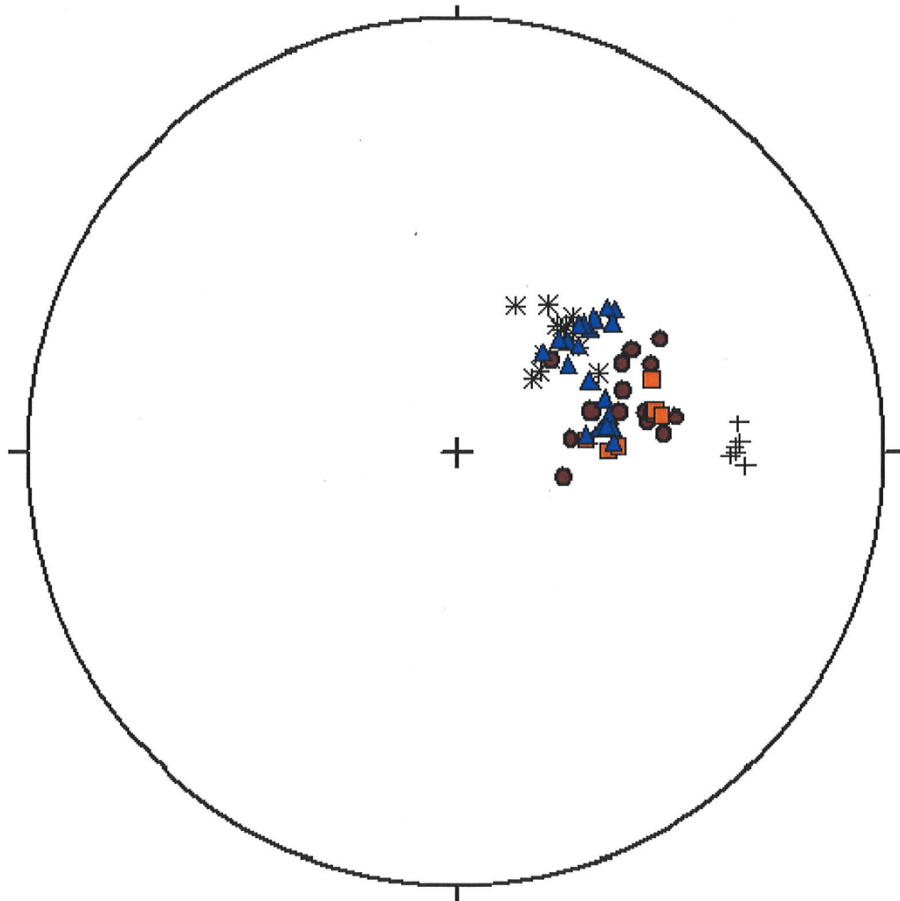


Abb. 29: Gefügediagramm des Gneis', Marmors, Grafitschiefers im Bergbaugebiet (BB) und nördlich der Thaya (N) und des Quarzits.

6 MINERALCHEMIE

In folgendem Kapitel werden die am Rasterelektronenmikroskop durchgeführten semiquantitativen EDX Analysen ausgewertet und für jedes Mineral eine entsprechende Formel berechnet. Es erfolgte eine Unterteilung in die Mineralgruppen der Silikate, Oxide, Phosphate, Sulfide und Sulfate, Kalzit und Wolframit. Die chemische Zusammensetzung von jeweils einer repräsentativen Analyse ist in einer Tabelle angegeben und die gesammelten Daten aller Analysen sind in Anhang D zu finden. Tabelle 2 gibt die in diesem Kapitel verwendeten Abkürzungen an.

Die Ergebnistabellen für die Minerale zeigen jeweils die gemessene Zusammensetzung in Gewichtsprozent (Gew.%) der Oxide. Da es sich um semiquantitative Analysen handelt und nur Elemente ab einer Ordnungszahl von 6 (ab Sauerstoff) bei EDX Analysen gemessen werden können, ergibt die Summe (Σ_1) vor allem bei wasserhaltigen Mineralen nicht 100 %. Die Anzahl der Sauerstoffatome wird auf Grund der allgemeinen Mineralformel angenommen und ist die Basis für die Berechnung der Kationenanzahl. Wenn Hydroxidionen (OH⁻) in der Formel auftreten, wird die halbe Anzahl der Ionen als Anzahl für die Sauerstoffatome verwendet. Durch Normierung auf diese Sauerstoffatome kann dann die Anzahl der Atome pro Formeleinheit (ApF) errechnet werden.

Tabelle 2: Mineralabkürzungen

Abkürzung	Mineral	Abkürzung	Mineral
Ab	Albit	Ms	Muskovit
Ap	Apatit	Phl	Phlogopit
Br	Baryt	Py	Pyrit
Bt	Biotit	Qtz	Quarz
Drv	Dravit	Rt	Rutil
Ged	Gedrit	Skp	Skapolith
Gr	Grafit	Syl	Sylvin
Jar	Jarosit	Ttn	Titanit
Kfs	Kalifeldspat	Tre	Tremolit
Kal	Kalzit	Ur	Uraninit
Kao	Kaolinit	Wo	Wolframit
Ky	Kyanit	Xe	Xenotim
Mnz	Monazit	Zrn	Zirkon

6.1 Silikate

Tabelle 3 zeigt jeweils eine repräsentative Analyse aller untersuchten Silikate. In den Grafit-schieferproben wurde Kyanit, Kalifeldspat, Plagioklas, Phlogopit, phengitischer Muskovit, Dravit, Kaolinit und Zirkon gefunden. Im Grafit-schiefer-vorkommen nördlich der Thaya (ZE 29.1) tritt der Amphibol Gedrit auf. Im Kalzitmarmor (ZE 28.1) tritt neben Phlogopit auch Ca-reicher Skapolith (Mejonit) auf. Tremolit und Titanit wurden nur in der Gneisprobe (ZE 21.1) gefunden. Die einzelnen Minerale werden im Folgenden im Detail beschrieben.

Tabelle 3: Chemische Zusammensetzung der Silikate und berechnete Formel, angegeben in Atome pro Formeleinheit (ApF).

Probe	ZE 10.1	ZE 10.1	ZE 21.1	ZE 10.1	ZE 29.1	ZE 29.1	ZE 21.1	ZE 2014	ZE 28.1	ZE 10.1	ZE 21.1	ZE 2014
Mineral	Ky	Kfs	Plg	Phl	Ms	Ged	Tre	Drv	Skp	Kao	Ttn	Zrn
B ₂ O ₃								10,73				
F				0,95							0,14	
Na ₂ O		1,36	11,58	0,41	0,18	0,40	0,44	2,48	3,35			
MgO				24,03	3,36	12,79	17,15	10,84	0,17	0,48		
Al ₂ O ₃	64,08	18,54	20,26	17,75	28,86	9,70	0,18	32,56	25,39	38,95	0,67	
SiO ₂	36,09	62,33	68,5	39,27	50,24	55,35	54,49	36,47	43,54	51,26	26,3	28,63
SO ₃									0,03			
Cl				0,19					0,59			
K ₂ O		18,50	0,14	11,81	10,94	0,19			0,36	0,27		
CaO		0,39	0,27			3,14	13,4	0,93	22,54		30,16	1,42
TiO ₂				2,06		0,1		0,52			43,77	
FeO		0,07		1,18	0,65	12,48	12,7	0,43	0,02			3,94
ZrO ₂												65,09
UO ₂												1,17
Σ₁	100,1	101,1	100,7	97,65	94,23	94,15	98,36	94,96	95,99	90,96	101,0	100,3
O	5	8	8	22	22	23	23	30	51	14	9	4
B								3,00				
F				0,41							0,03	
Na		0,12	0,97	0,11	0,05	0,11	0,12	0,78	2,06			
Mg				4,94	0,67	2,72	3,67	2,62	0,08	0,06		
Al	2,04	1,02	1,04	2,88	4,56	1,63	0,03	6,22	9,51	3,73	0,05	
Si	0,97	2,92	2,97	5,41	6,73	7,89	7,82	5,91	13,84	4,17	1,56	0,91
S									0,01			
Cl				0,04					0,32			
K		1,10	0,01	2,08	1,87	0,04			0,15	0,03		
Ca		0,02	0,01			0,48	2,06	0,16	7,68		1,91	0,05
Ti				0,21		0,01		0,06			1,95	
Fe ²⁺				0,14	0,07	1,49	1,52	0,06	0,01			0,10
Zr												1,01
U												0,01
ApF	3,01	5,19	5,00	16,23	13,95	14,36	15,23	18,81	33,65	7,98	5,49	2,08

6.1.1 Kyanit

Im Zuge der EDX Analysen wurden Kyanite von drei unterschiedlichen Grafit-schieferproben untersucht. Die allgemeine Mineralformel von Kyanit (Al_2SiO_5) besitzt 5 Sauerstoffatome, die als Basis für die Berechnung der Formel verwendet wurden. Die Ergebnisse in Tabelle 3 zeigen, dass die Auswertung der EDX Analysen die zu erwartende Anzahl von 3 Atomen pro Formeleinheit (ApF) nahezu erreicht (3,01) und die Messung daher als qualitativ gut eingestuft werden kann. 2,04 der drei Atomplätze werden in der Mineralstruktur von Al und 0,97 von Si besetzt. Die Kyanite der verschiedenen Proben unterscheiden sich in ihrer chemischen Zusammensetzung nicht und in die Kyanit-Struktur sind keine anderen Ionen eingebaut.

Die Kyanite besitzen jedoch, wie schon bei der mikroskopischen Untersuchung beschrieben, sehr viele Einschlüsse. Diese bestehen hauptsächlich aus Quarz, wobei mit dem REM auch K- und Cl-reiche Einschlüsse gefunden wurden, die sehr klein ($\sim 2 \mu\text{m}$) ausgebildet sind, in Gruppen auftreten und im REM sehr hell erscheinen (Abb. 30). Es wird angenommen, dass es sich hierbei um Sylvin (KCl) handelt. Die Auswertung zeigt, dass die Analyse qualitativ nicht gut ist, da in Summe 2,7 ApF, an Stelle der zu erwartenden 2 ApF, berechnet wurden. Jeweils 1,3 Positionen werden von K und Cl eingenommen und 0,1 von zusätzlich eingebautem Na. Die genauen Daten sind in Anhang D zu finden.

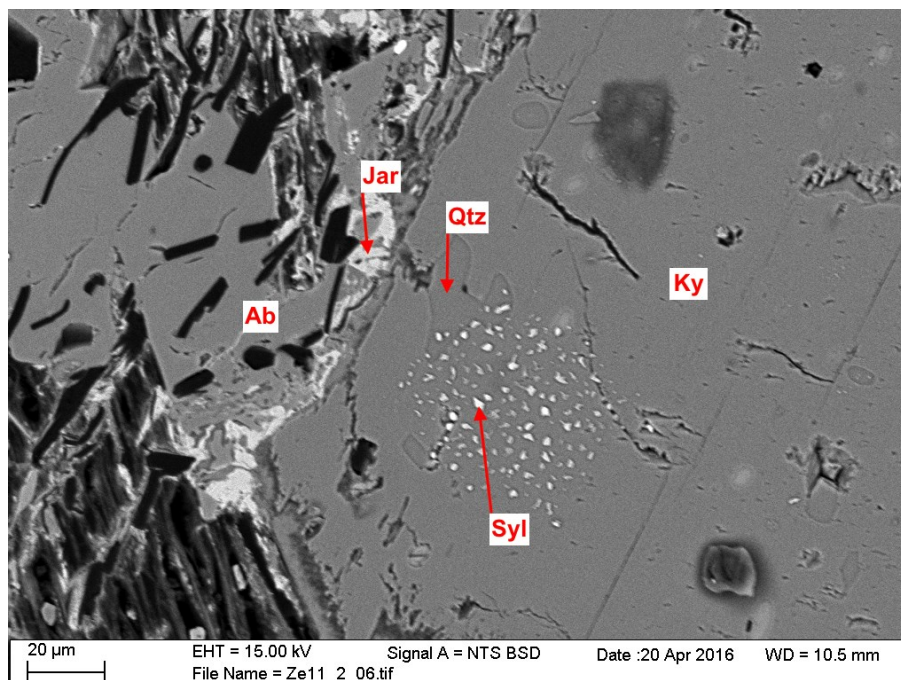


Abb. 30: Sylvin und Quarz Einschlüsse in Kyanit (Probe ZE 11.2).

6.1.2 Feldspat

Sowohl in den Grafitschiefer-, als auch in den Gneisproben treten Feldspäte auf. Sie kristallisierten einerseits im Druckschatten der Kyanite, andererseits sind sie im Grafitschiefer und Gneis Bestandteil der Matrix. Die EDX Analysen zeigen, dass zwei verschiedene Feldspäte auftreten, wobei der K-reiche Feldspat im Vergleich zum Na-reichen im REM heller erscheint. Im Gneis ist der Anteil des Na-reichen Feldspats deutlich höher, während die Grafitschieferproben gleiche Anteile an Na- und K-reichem Feldspat aufweisen.

Die Berechnung der Formel basiert auf den 8 Sauerstoffatomen in der allgemeinen Formel für Alkalifeldspat $(K,Na)[AlSi_3O_8]$ und Plagioklas $Na[AlSi_3O_8] - Ca[Al_2Si_2O_8]$. Die stöchiometrische Auswertung (Tabelle 3) zeigt, dass die Analysen des Alkalifeldspats qualitativ nicht gut sind, da eine Atomanzahl pro Formeleinheit von 5,19 berechnet wurde. Im Gegensatz dazu ist die Analyse der Plagioklase qualitativ gut und ergibt genau die zu erwartende Anzahl von 5 Positionen.

Beim Alkalifeldspat werden 1,1 Positionen von K besetzt und nur 0,12 von Na. Durch plotten aller Kalifeldspat-Analysen in das Feldspat Diagramm zeigt sich, dass es sich um Orthoklas mit mehr als 80 % Orthoklas-Anteil handelt (Abb. 31). Die repräsentative Plagioklas-Analyse zeigt, dass jeweils nur 0,01 Positionen von Ca und K eingenommen werden und Na annähernd 1 ganze Position auffüllt. Weiters werden 1,04 Positionen von Al und 2,97 von Si besetzt, was die Charakterisierung als Albit eindeutig macht. Wie in Abb. 31 zu sehen, wurden auch Analysen durchgeführt, die in der Plagioklas-Mischreihe wegen eines höheren Anorthit-Anteils (bis zu 20 %) als Oligoklas eingestuft werden.

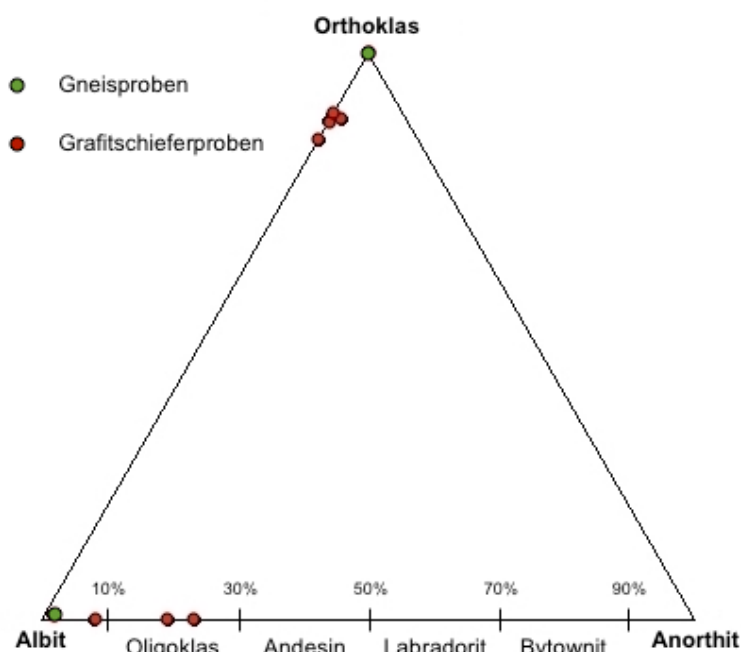


Abb. 31: Plots der Feldspat Analysen von Gneis- und Glimmerschieferproben im Feldspat Diagramm.

6.1.3 Glimmer

Innerhalb der feinkörnigen Grafitmatrix treten meist sehr kleine, teilweise aber bis zu 40 µm große Glimmer auf, die auf Grund ihrer Spaltbarkeit gut zu erkennen und oft mit dem Grafit verwachsen sind (Abb. 32). In den Grafit-schieferproben stellen sie nur einen akzessorischen Anteil dar. Im Gegensatz dazu ist der Gehalt an dunklen Glimmern in den Gneis- und Kalzitmarmorproben deutlich höher und ist ein wesentlicher Bestandteil der Matrix. Der im Marmor auftretende Glimmer unterscheidet sich im Vergleich zu den Glimmern der Grafit-schiefer lediglich durch einen etwas höheren F-Gehalt. Durch die REM Untersuchung konnte festgestellt werden, dass es sich bei den Glimmern im Marmor nicht, wie mikroskopisch angenommen, um Biotit, sondern um Phlogopit handelt. Als repräsentative Auswertung wurde eine Phlogopit und eine Muskovit Analyse aus Grafit-schieferproben ausgewählt (Tabelle 3).

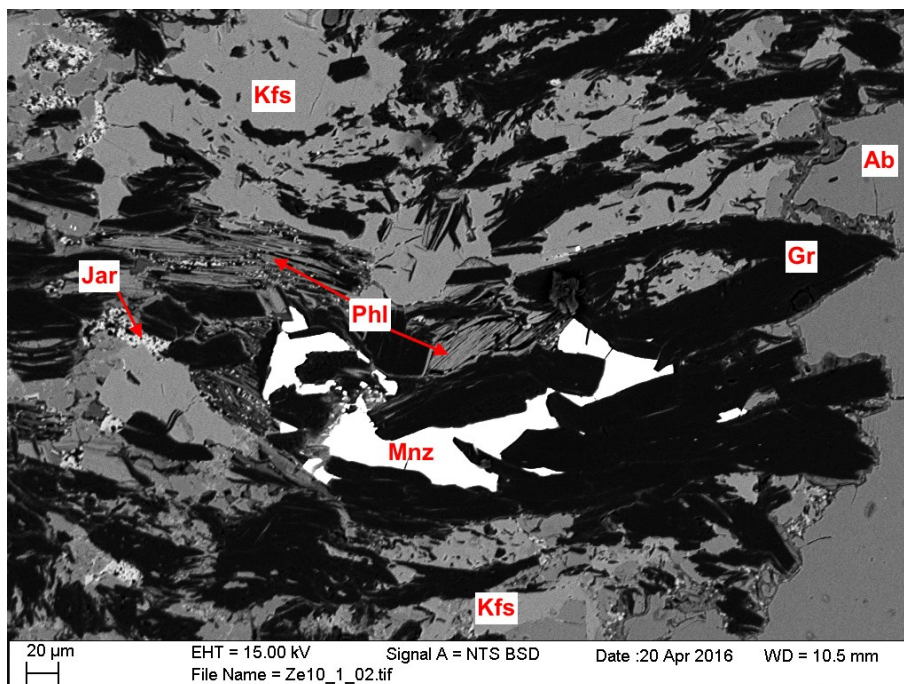


Abb. 32: Monazit innerhalb der Matrix aus Grafit, Phlogopit und Feldspäten (Probe ZE 10.1).

Mittels EDX Analysen wurden zwei verschiedene Arten von Glimmern gefunden, die sich vor allem im Gehalt von Mg, Al und Si unterscheiden. Die Summe der Oxide (Σ_1) ist bei den Analysen nicht 100 %, da Glimmer bis zu 5 Gew.% Wasser in ihrer Struktur eingebaut haben. Der Mg-reiche Glimmer wird als Mischkristall in der Annit – Phlogopit Mischreihe mit der allgemeinen Formel $K_2(Mg, Fe^{2+})_{6-4}(Fe^{3+}, Al, Ti)_{0-2}[Si_{6-5}Al_{2-3}O_{20}](OH, F)_4$ angesprochen. Der Glimmer mit hohen Al- und Si-Werten wurde als Muskovit mit der allgemeinen Formel $K_2Al_4[Si_6Al_2O_{20}](OH, F)_4$ ausgewertet. Die Berechnung erfolgte jeweils auf Basis von 22 Sauerstoffatomen.

eine Bildungstemperatur von $ca. 550 \pm 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ergab. Mit Einberechnung des Fehlers kann aus dem Barometer ein Druckbereich von 8 – 12 kbar abgelesen werden.

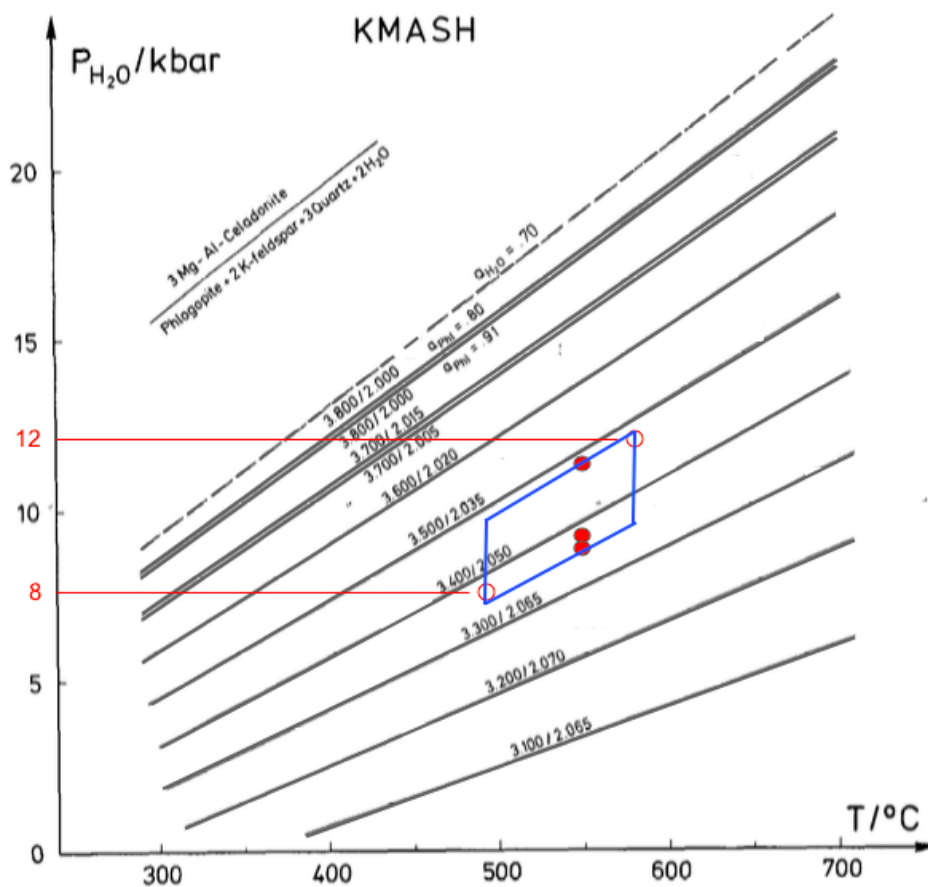


Abb. 34: Phengit-Barometer auf Basis der Si ApF (Isoplethe: Si / oktaedrische Besetzung) im KMASH-System ($\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$). Die nicht ausgefüllten Kreise zeigen die Phengite unter Berücksichtigung des Temperaturfehlers (blaue Umrandung). Aus Massonne & Szpurka (1997).

6.1.4 Amphibol

Amphibole wurden in den untersuchten Gneisen und in der Grafitschieferprobe nördlich der Thaya gefunden. Im Gneis tritt der Ca-reiche Amphibol innerhalb der Hauptmasse aus Albit und Quarz auf. Die Unterscheidung zwischen Albit und dem Amphibol (Tremolit) ist im REM wegen der deutlich höheren Atommasse von Amphibol und den dadurch höheren BSE-Wert einfach. Um die Amphibole großflächig zu identifizieren, kann ein Element-Mapping durchgeführt werden. Abb. 35 zeigt die Element-Verteilung von Al, Si, Na und Ca, wobei hellere Farben eine höhere Elementkonzentration anzeigen. Da die Unterscheidung von Albit und Quarz auf dem Ursprungsbild wegen dem ähnlichen Grauton nur schwer möglich ist, können mit Hilfe der Si- und Na-Verteilung die unterschiedlichen Minerale erkannt werden. Die Quarz-Körner erscheinen in Abb. 35 gelb, da sie lediglich aus Si bestehen und kein Na eingebaut haben, wohingegen die Albite neben Si auch Na enthalten und daher violett erscheinen. Da es sich in den Gneisen um Ca-reiche Amphibole handelt, können sie beim

Mapping mit Hilfe der Ca-Verteilung bestimmt werden. Im Vergleich zum Titanit enthalten sie jedoch weniger Ca und treten deshalb weniger hell zum Vorschein.

Die EDX Analysen der Amphibole im Gneis erreichen wegen des Einbaus von bis zu 2 Gew.% Wasser Summen von rund 98 %. Der Ca-Amphibol stammt aus der Mischkristallreihe zwischen Tremolit und Ferro-Aktinolith mit der allgemeinen Formel $\text{Ca}_2(\text{Mg},\text{Fe}^{2+})_5[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH},\text{F})_2$. Auf Basis von 23 Sauerstoffatomen wurde die Anzahl der Atome pro Formeleinheit mit 15,23 berechnet. Neben den zu erwartenden knapp 8 Si-Atomen werden 2 Positionen von Ca-Atomen besetzt. 3,7 ApF werden von Mg und 1,5 ApF von Fe belegt. Daraus ist zu sehen, dass der Ca-Amphibol wegen des höheren Mg-Gehaltes als Tremolit bezeichnet werden kann. Weiters sind noch geringe Gehalte an Na und Al in die Kristallstruktur eingebaut.

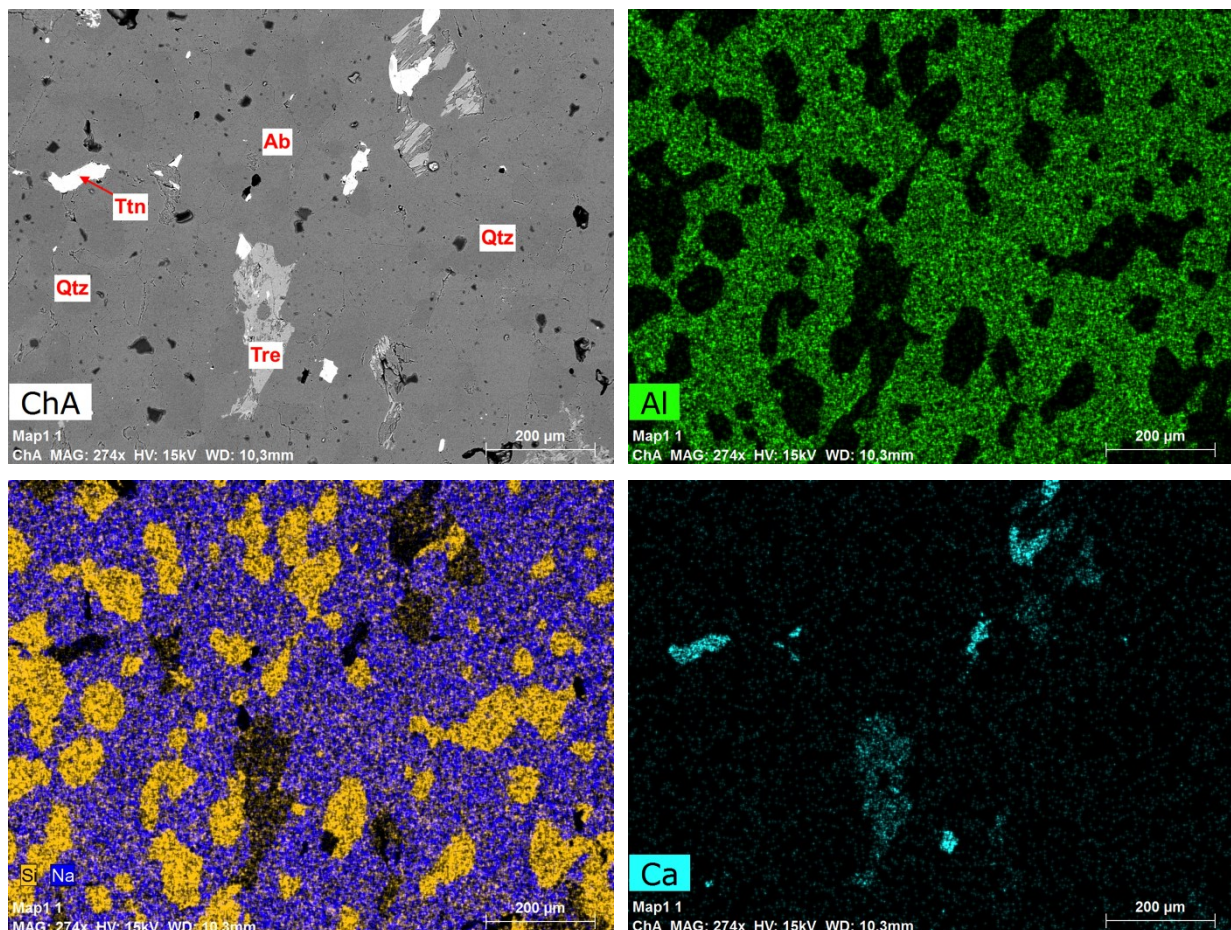


Abb. 35: Element-Mapping (Probe ZE 21.1) mit Al, Si, Na und Ca. ChA zeigt das Ursprungsbild. Die Al- (grün) und Na-Verteilung (violett) zeigt die Albite an. Si (gelb) gibt die Quarze an und die Ca-Verteilung (hellblau) unterscheidet Titanit (viel Ca) von Amphibol (weniger Ca).

Der Mg-Fe-reiche Amphibol aus der Grafit-schieferprobe nördlich der Thaya (ZE 29.1) unterscheidet sich vom Amphibol in den Gneisen vor allem durch einen deutlich geringeren Ca-Anteil, sowie höhere Al-Werte. Die EDX Analyse erreicht eine Summe von lediglich 94 %,

was wieder durch den Einbau von Wasser erklärt werden kann. Der MgO- (12,79 Gew.%) und FeO-Gehalt (12,48 Gew.%) deutet auf einen Amphibol aus der Anthophyllit – Gedrit Reihe hin. Die Berechnung der tatsächlichen Mineralformel basiert auf 23 Sauerstoffatomen aus der allgemeinen Formel von Anthophyllit $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_7[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH}, \text{F})_2$ und Gedrit $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_5\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22}](\text{OH}, \text{F})_2$. Die Berechnung ergab in Summe anstatt der zu erwartenden 15 nur 14,36 ApF, was auf eine schlechte Qualität der Analyse schließen lässt. 7,89 ApF werden dabei von Si besetzt und 1,63 ApF von Al. Das Oktaeder wird in Summe mit 8 Positionen besetzt, wobei das restliche Al zusammen mit 2,72 ApF Mg und 1,49 ApF Fe in die Tetraeder-Struktur eingebaut wird. Weiters wurde in geringen Mengen Na, K, Ca und Ti analysiert. Die Summe aus Mg und Fe (4,21 ApF), sowie der Anteil an Al zeige, dass es sich um einen Amphibol mit hoher Gedrit-Komponente handelt.

6.1.5 Turmalin

Turmalin tritt in den Grafitschiefern auf und ist im REM wegen der ähnlichen Atommasse kaum von Kalifeldspat zu unterscheiden. Lediglich die teilweise noch erkennbare eckige Kornform des Turmalin-Kristalls deutet auf diesen hin. Mit Hilfe von Element Mapping können die Turmaline jedoch einfach identifiziert werden. Abb. 36 zeigt die Element-Verteilungen von Al, K, Mg, Na, Si und O. Durch die Kombination der Al- und K-Verteilung können die Kyanite (viel Al) von Kalifeldspat (viel K) unterschieden werden. Die geringen Al-Werte deuten bereits auf den Turmalin hin. Eine eindeutige Identifizierung wird mit der Mg-Verteilung erreicht. Die Turmaline sind im Grafitschiefer neben den Glimmern die einzige Phase, die viel Mg enthält. Die Na-Verteilung zeigt, dass die Kyanite einen dünnen Albit-Saum gebildet haben und mit Hilfe der O-Verteilung kann der Grafit (schwarz) erkannt werden. Die Si-Verteilung zeigt Quarz mit sehr hohen Werten, im Vergleich zum Kalifeldspat mit niedrigerem Gehalt.

Die Analysen zeigen, dass es sich um einen Mg- und Na-reichen Turmalin, den Dravit handelt. Dieser hat bis zu 10 Gew.% B_2O_3 und 4 Gew.% H_2O eingebaut, die mittels EDX Messungen nicht erfasst werden können. Der B_2O_3 -Gehalt wurde daher durch Berechnungen ermittelt und ist in Tabelle 3 angegeben. Die allgemeine Formel des Dravits ist $\text{NaMg}_3\text{Al}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}](\text{BO}_3)_3(\text{O}, \text{OH})_3(\text{OH}, \text{F})$. Die Bestimmung der tatsächlichen Formel erfolgte auf Basis der 3 B-Atome in der allgemeinen Formel. Die Auswertung ergibt 18,81 ApF, woraus zu erkennen ist, dass die Qualität der Analyse nach Einberechnung des B-Gehaltes als gut eingestuft werden kann (vergleiche 19 ApF in allgemeiner Formel).

Na kann in der Struktur durch Ca ersetzt werden und wird daher addiert. Zusammen besetzen sie 0,94 Positionen. Mg besetzt 2,62 Positionen und wurde durch geringe Mengen

Ti und Fe substituiert. Si besetzt 5,91 Positionen und Al 6,22, wobei 6 Al-Atome der Oktaeder-Struktur angehören und die restlichen 0,22 als Substituenten von Mg eingebaut wurden. Weiters wurden in anderen Dravit Analysen geringe Mengen F gemessen.

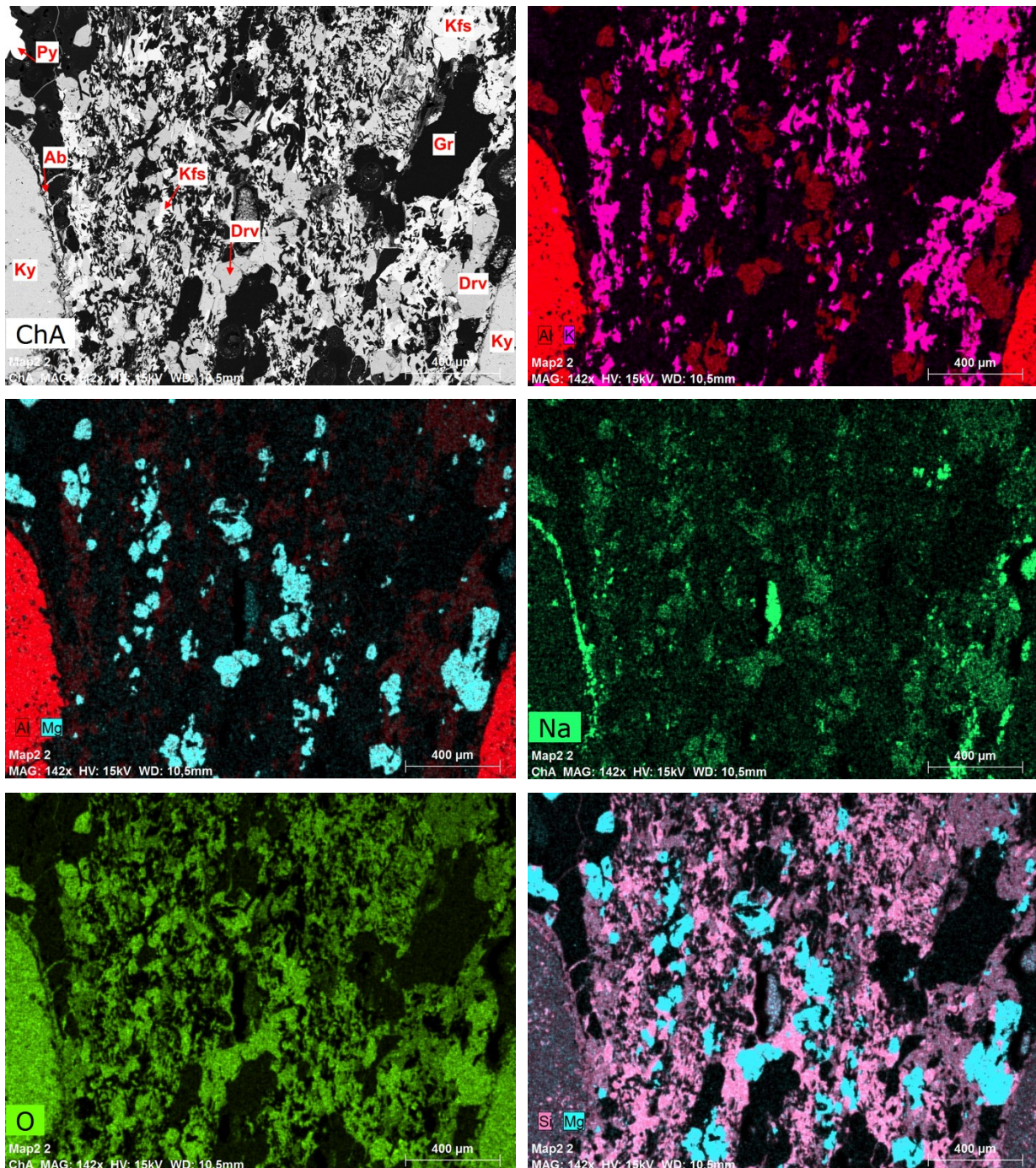


Abb. 36: Element-Mapping (Probe ZE 2014) zur Identifizierung von Turmalin (Dravit). ChA zeigt das Ursprungsbild. Hohe Al-Werte (rot) zeigen die Kyanite an, hohe K-Werte (pink) die Kalifeldspäte. Die hohen Mg-Gehalte (hellblau) zeigen die Dravite. Die Na-Verteilung (dunkelgrün) zeigt, dass sich um die Kyanite ein Albit-Saum gebildet hat. Die Sauerstoff-Verteilung (hellgrün) zeigt den Grafit überall dort, wo kein O vorhanden ist. Hohe Si-Werte (rosa) zeigen Quarz.

6.1.6 Skapolith

Skapolith tritt nur in der untersuchten Kalzitmarmorprobe auf und ist von der Hauptmasse aus Kalzit durch einen höheren BSE-Wert und eindeutige Korngrenzen erkennbar (Abb. 37). Skapolith stellt mit Marialith und Mejonit eine Mischkristallreihe mit den allgemeinen Formeln $\text{Na}_8[\text{Al}_3\text{Si}_9\text{O}_{24}]_2\text{Cl}_2$ und $\text{Ca}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]_2(\text{CO}_3)_2$ dar. Da die Analysen im Vergleich zu Na_2O hohe CaO-Gehalte ergaben, wurde die Berechnung auf Basis der Mejonit-Formel mit 51 Sauerstoffatomen durchgeführt. Eine komplette Formelberechnung ist hier nicht durchführbar, da Kohlenstoff nicht analysiert wurde. Die Berechnung ergab statt der zu erwartenden 38 nur 33,65 ApF. Die Mineralidentifikation ist jedoch möglich und zeigt, dass es sich bei dem Skapolith um Mejonit handelt. Der hohe Ca-Gehalt, sowie der sehr geringe Cl- und Na-Gehalt führen zu einer Mejonit Komponente von 80 %. Die Analysen zeigen weiters, dass in sehr geringen Mengen (0,01 ApF) S und Fe in die Kristallstruktur eingebaut sind.

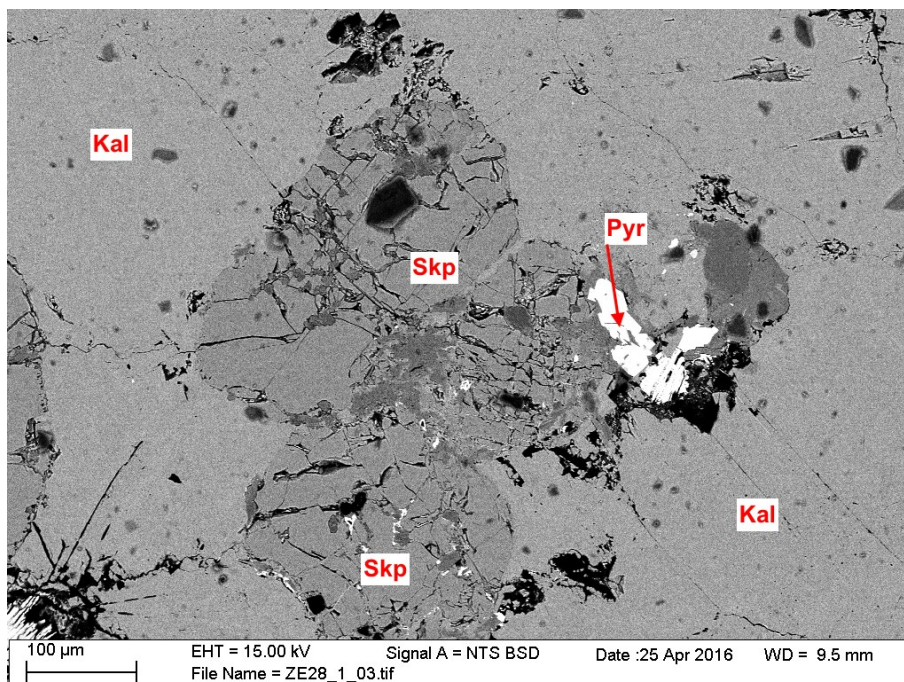


Abb. 37: Skapolith und Pyrit innerhalb des Hauptbestandteils aus Kalzit (Probe ZE 28.1).

6.1.7 Kaolinit

Als Verwitterungsprodukt von Al-reichen Silikaten, wie Kyanit, Feldspat und Glimmer tritt das Tonmineral Kaolinit akzessorisch in den Grafitschiefern auf. Eigene Mineralkörner sind nicht zu erkennen, sondern er bildet Verwitterungssäume bzw. -bereiche um die Al-reichen Minerale. Kaolinit hat die allgemeine Formel $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ und die Auswertung der EDX Analysen erfolgte auf Basis von 14 Sauerstoffatomen. Die berechnete Anzahl von ApF beträgt 7,98 und zeigt die hohe Qualität der Messungen. 3,78 Positionen werden von Al, 4,17 von Si eingenommen. In geringen Mengen ist auch Mg und Ca eingebaut.

6.1.8 Titanit

Titanit stellt ein Akzessorium im Gneis dar und kann durch seinen sehr hohen BSE-Wert im REM leicht erkannt werden. Die xenomorphen, bis zu 100 μm großen Körner treten regelmäßig verteilt innerhalb der Albit-Hauptmasse auf (Abb. 35). Die allgemeine Formel des Titanits ist $\text{Ca}_2\text{Ti}_2[\text{SiO}_4]_2(\text{O},\text{OH},\text{F})_2$ und die Berechnung erfolgte mit 9 Sauerstoffatomen. Tabelle 3 zeigt als Ergebnis der Auswertung in Summe nur 5,5 ApF, wovon jeweils 1,9 Positionen von Ca und Ti eingenommen werden. Si nimmt nur 1,56 Positionen ein. In die Kristallstruktur sind weiters F (0,14 Gew.%) und Al (0,67 Gew.% Al_2O_3) eingebaut.

6.1.9 Zirkon

Zirkon tritt in allen Grafitschieferproben akzessorisch auf und bildet durchschnittlich 3 μm , in wenigen Fällen bis zu 20 μm große, gerundete Körner (Abb. 38). Die allgemeine Formel $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$ wird durch Auswertung der EDX Analysen annähernd erreicht. Anstelle von Zr wird teilweise in kleinen Mengen (<0,05 ApF) U, Pb, Th und Hf eingebaut.

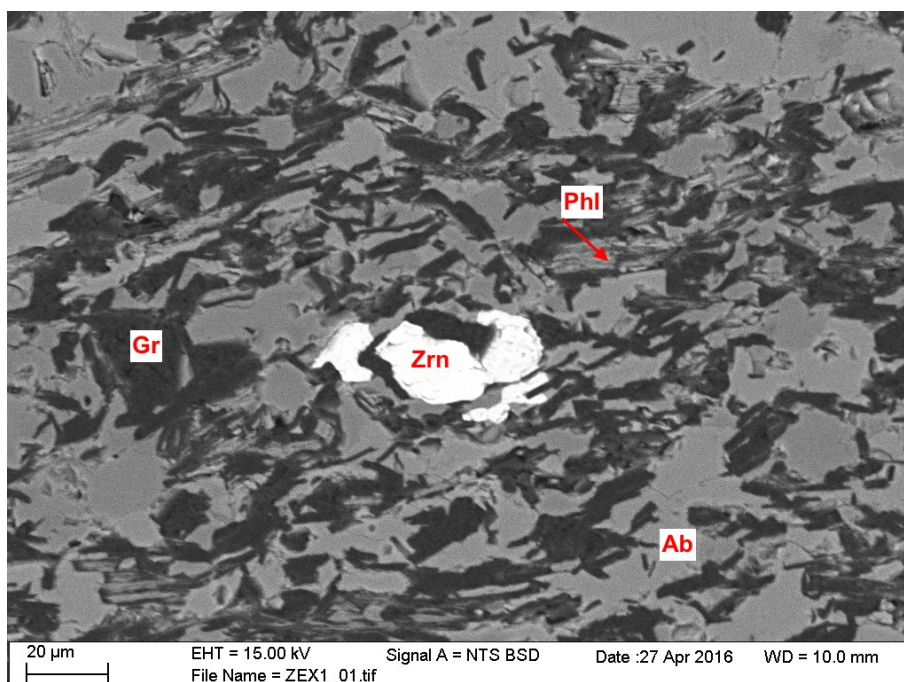


Abb. 38: Zirkon neben Albit, Phlogopit und Graphit (Probe ZE 13.1).

6.2 Oxide

Tabelle 4 gibt die repräsentativen EDX Analysen und die berechnete Formel in ApF der untersuchten Oxide an. Rutil tritt sowohl in den Grafitschieferproben, als auch im Gneis auf, während Uraninit nur in den Grafitschiefern gefunden wurde.

Tabelle 4: Chemische Zusammensetzung der Oxide mit der berechneten Formel, angegeben in Atome pro Formeleinheit (ApF).

Probe Mineral	ZE 18.1 Rt	ZE 10.1 Ur
TiO ₂	99,42	
V ₂ O ₅	1,69	
FeO	0,30	
Nb ₂ O ₅	0,19	
PbO		9,51
ThO ₂		4,11
UO ₂		85,25
Σ₁	101,60	98,87
O	2	2
Ti	0,98	
V	0,01	
Fe ²⁺	0,003	
Nb	0,001	
Pb		0,12
Th		0,04
U		0,90
ApF	1,00	1,06

6.2.1 Rutil

Rutil tritt in den Grafitschiefern entweder innerhalb der Grafitmatrix oder als Einschluss im Kyanit auf und bildet sehr große, bis zu 130 µm lange Körner (Abb. 39). Die nadelige Ausbildung der Kristalle ist nur noch teilweise erkennbar, da viele Rutile eine xenomorphe Kornform besitzen. Die allgemeine Formel von Rutil ist TiO₂ und die Auswertung der Analysen (Tabelle 4) zeigt, dass eine Position zu 98 % von Ti und die restlichen 2 % von V, Fe und Nb besetzt werden. Da die Gehalte der Substitutionselemente sehr gering sind, kann der Rutil als sehr rein bezeichnet werden. Die Rutile in den unterschiedlichen Grafitschieferproben, sowie im Gneis zeigen keine Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung.

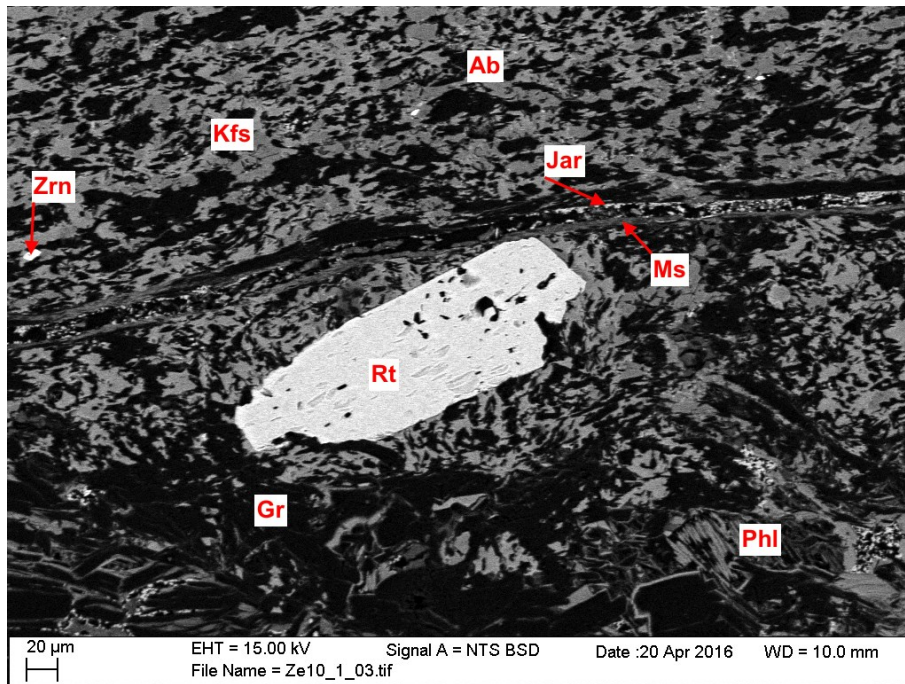


Abb. 39: Rutil-Korn in der Matrix aus Feldspat und Grafit (Probe ZE 10.1).

6.2.2 Uraninit

Uraninit tritt in Form von kleinen Einschlüssen in Kyanit auf. Von den bis zu 10 µm großen, gerundeten Kristalle wurden nur äußerst wenige Körner in lediglich einer Grafit-schieferprobe gefunden. Die allgemeine Mineralformel von Uraninit ist UO_2 . Die EDX Analysen zeigen, dass U teilweise durch Pb und Th ersetzt wurde.

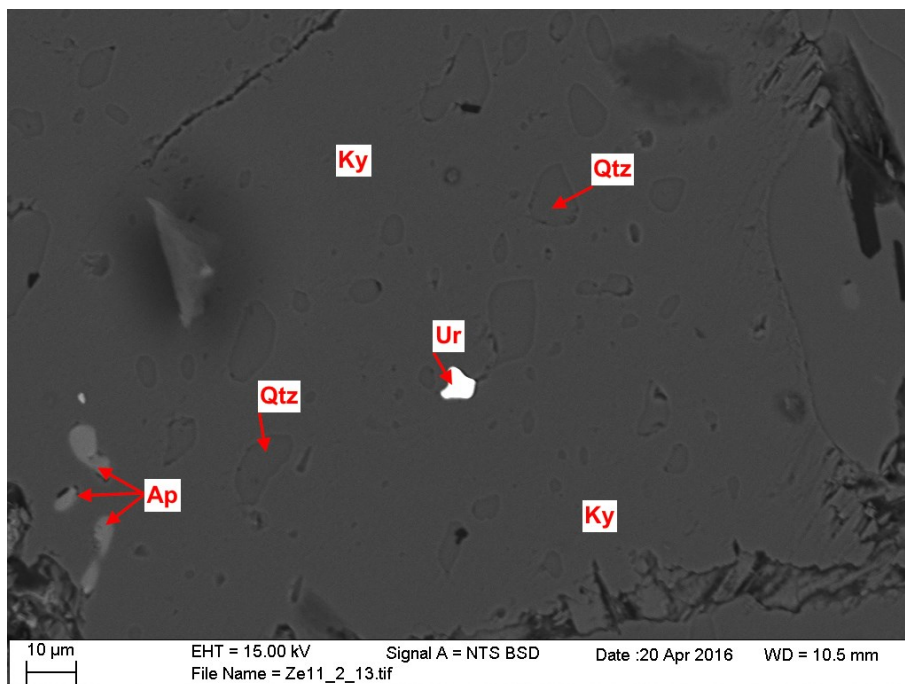


Abb. 40: Uraninit-, Quarz- und Apatit-Einschlüsse in Kyanit (Probe ZE 11.2).

6.3 Phosphate

Die EDX Analysen und Berechnungen der auftretenden Phosphate befinden sich in Tabelle 5. Apatit tritt als Einschluss in Kyanit auf, Xenotim und Monazit als regelmäßig verteilte Körner in den Grafit-schiefern.

Tabelle 5: Chemische Zusammensetzung der auftretenden Phosphate mit der jeweiligen Berechnung der Mineralformel.

Probe Mineral	ZE 11.1 Ap	ZE 10.1 Xe	ZE 10.1 Mnz
F	1,02		
P ₂ O ₅	38,71	34,08	33,01
Cl	3,81		
CaO	56,58		
Y ₂ O ₃		39,50	
La ₂ O ₃			16,90
Ce ₂ O ₃			30,05
Nd ₂ O ₃			11,05
Sm ₂ O ₃			4,40
Gd ₂ O ₃		2,37	
Dy ₂ O ₃		5,57	
Ho ₂ O ₃		1,92	
Er ₂ O ₃		5,41	
Yb ₂ O ₃		5,93	
ThO ₂			2,76
UO ₂		1,69	
Σ₁	98,83	96,48	98,17
O	24	4	4
F	0,53		
P	5,34	1,01	1,07
Cl	1,05		
Ca	9,87		
Y		0,74	
La			0,24
Ce			0,42
Nd			0,15
Sm			0,06
Gd		0,03	
Dy		0,06	
Ho		0,02	
Er		0,06	
Yb		0,06	
Th			0,02
U		0,01	
ApF	16,78	1,98	1,96

6.3.1 Apatit

Apatit tritt in den Kyaniten als gerundete, bis zu 10 µm große Mineraleinschlüsse auf (Abb. 40). Das Mineral bildet eine isomorphe Serie mit den Endgliedern Fluorapatit $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2]$, Chlorapatit $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2]$ und Hydroxyapatit $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$. Unter der Annahme, dass es sich um Cl- bzw. F-Apatit handelt, erfolgte die Berechnung der tatsächlichen Mineralformel (Tabelle 5) auf Basis von 24 Sauerstoffatomen. Sowohl für Cl, als auch für F wurden Sauerstoffäquivalente abgezogen. Die Berechnung ergab in Summe 16,78 ApF. Der hohe Cl-Gehalt (1,05 ApF) zeigt, dass es sich um einen Chlorapatit mit 33 % Fluorapatit-Komponente handelt, wobei beachtet werden muss, dass die Analyse-Qualität wegen der etwas zu hohen Anzahl an ApF (16,78 statt 16) nicht optimal ist.

6.3.2 Xenotim

Das Phosphat Xenotim bildet eine Mischkristallreihe mit den Endgliedern $\text{Y}[\text{PO}_4]$ und $\text{Yb}[\text{PO}_4]$ und baut in seine Kristallstruktur typischerweise schwere Seltenerdelemente (SEE) ein. In den untersuchten Grafit-schieferproben tritt es akzessorisch als xenomorphes, bis zu 40 µm großes Korn mit sehr heller Farbe auf (Abb. 41). Die Auswertung der EDX Analyse erfolgte auf Basis von 4 Sauerstoffatomen und ergab in Summe 1,98 ApF, wobei P genau eine Position besetzt. Der Y-Komponente ist im Vergleich zur Yb-Komponente mit 92 % sehr hoch. Neben Yb wird Y durch geringe Mengen der SEE Gd, Dy, Ho und Er substituiert (Tabelle 5).

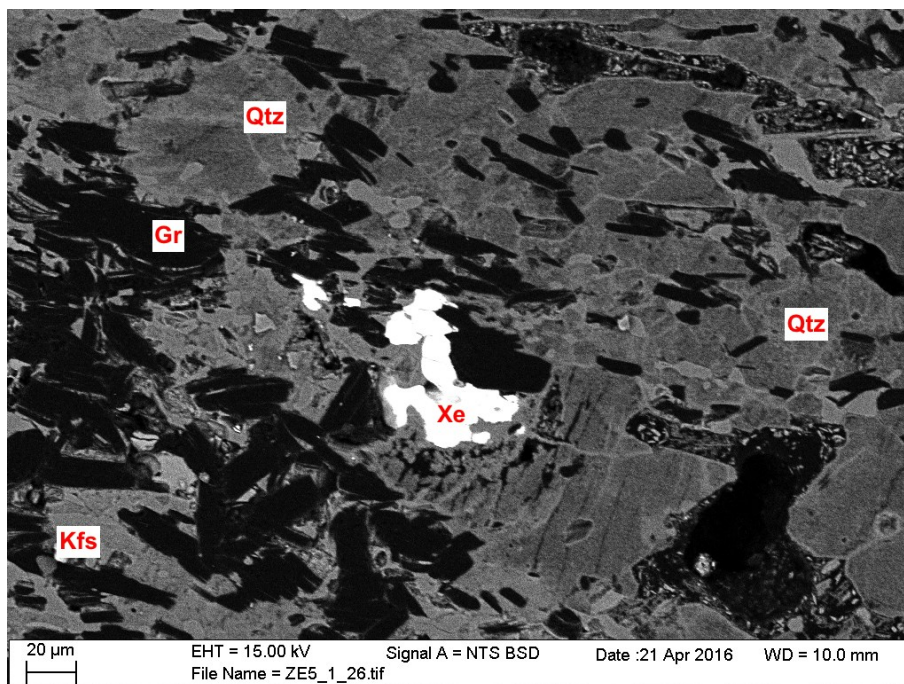


Abb. 41: Xenotim zwischen Quarz, Kalifeldspat und Grafit (Probe ZE 05.1).

6.3.3 Monazit

Mit wenigen Körnern pro Probe tritt in den Grafitschiefern Monazit auf. Diese sind als eckige, xenomorphe Kristalle ausgebildet und erreichen eine Größe von bis zu 60 µm (Abb. 32). Die allgemeine Formel ist $(\text{Ce,La,Th})\text{PO}_4$ und die EDX Analysen zeigen, dass SEE wie La, Ce, Nd und Sm in die Struktur eingebaut sind. Auf Basis von 4 Sauerstoffatomen wurde die tatsächliche Mineralformel berechnet. Insgesamt sind 1,96 ApF zu besetzen, wovon 1,07 Positionen von P eingenommen werden. Die restlichen 0,89 ApF werden zusammen von La, Ce, Nd, Sm und Th belegt.

6.4 Sulfide und Sulfate

Das Sulfid Pyrit tritt in allen Grafitschieferproben und im Kalzitmarmor auf. Jarosit hingegen wurde ausschließlich in den Grafitschiefern gefunden und analysiert. Tabelle 6 gibt repräsentative Analysen von zwei Pyriten und von Jarosit an.

Tabelle 6: Chemische Zusammensetzung und Berechnung der Mineralformel für Jarosit und Pyrit.

Probe Mineral	ZE 18.1 Py	ZE 2014 Py	Probe Mineral	ZE 13.1 Jar
S	49,76	51	SiO ₂	0,51
Fe	49,12	48,15	P ₂ O ₅	1,16
Co	0,35	0,22	SO ₃	36,28
Ni	0,78	0,04	K ₂ O	9,29
As	0,66	0,43	TiO ₂	2,45
Σ₁	100,67	99,84	Fe ₂ O ₃	52,69
S	1,89	1,94	Σ₁	102,38
Fe	1,07	1,05	O	11
Co	0,0072	0,0045	Si	0,04
Ni	0,0162	0,0008	P	0,07
As	0,0107	0,0070	S	1,94
ApF	3,00	3,00	K	0,85
			Ti	0,13
			Fe ³⁺	2,83
			ApF	5,85

6.4.1 Pyrit

Pyrit ist die einzige auftretende Sulfid Phase in den Grafit-schiefern und im Kalzitmarmor. Die typischen, kubischen Kristalle (80 µm) sind auf Grund von Alterationsprozessen nur noch teilweise erkennbar und kommen homogen verteilt in der Probe vor. Mittels Multipunkt-Analyse wurde untersucht, ob die Pyrite eine Zonierung aufweisen. Die gesammelten Daten sind in Anhang D zu finden. Tabelle 6 zeigt eine repräsentative Analyse des Multipunkt-Verfahrens (ZE 2014) und die Analyse eines Pyrits mit den höchsten Gehalten an Spurenelementen.

Die allgemeine Formel von Pyrit ist FeS_2 , wobei die teilweise Substitution des Fe durch Ni, Co und As typisch ist. Die Multipunkt Analyse des Pyrits in Abb. 42 ergab, dass keine Zonierung vorliegt. Die geringen Gehalte an Co, Ni und As variieren zwar leicht, es kann jedoch kein Bereich oder Zone mit erhöhten bzw. niedrigen Werten erkannt werden. Die As-Gehalte liegen zwischen 0,25 und 0,45 Gew.%, die Ni-Werte variieren stärker und reichen von 0 bis 0,3 Gew.%, während die Co-Gehalte zwischen 0 und 0,22 Gew.% liegen. Analysen anderer Pyrite ergaben durchschnittlich sehr ähnliche Gehalte, wobei Maximalwerte von 0,63 Gew.% Co, 0,78 Gew.% Ni und 0,66 Gew.% As nachgewiesen wurden.

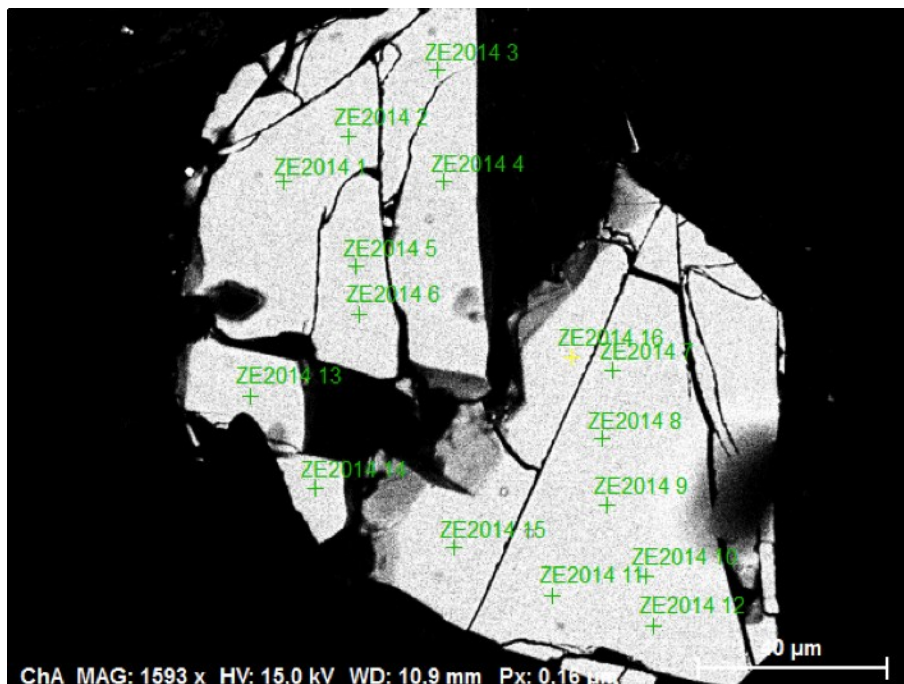


Abb. 42: Multipunkt-Analyse an einem Pyritkorn (Probe ZE 2014).

6.4.2 Jarosit

Das Sulfat Jarosit tritt als Alterationsprodukt von Pyrit in den Grafit-schiefern auf. Er zeigt keine idiomorphe Gestalt, sondern bildet xenomorphe, körnige und zum Teil sehr große (>250 µm) Aggregate. Diese treten entweder eigenständig neben anderen Mineralkörnern auf (Abb. 32), oder bilden mit Glimmern und Grafit Schichtpakete, in denen Jarosit in topotaktischer Verwachsung auftritt (Abb. 39).

Die allgemeine Mineralformel von Jarosit lautet $KFe_3^{3+}[(OH)_6(SO_4)_2]$. Tabelle 6 gibt die EDX Analysen und die Berechnung der tatsächlichen Formel an. Neben den zu erwartenden Anteilen von ApF für K, Fe^{3+} und S, wurde auch Si, P und Ti gemessen.

6.5 Kalzit

Kalzit ($CaCO_3$) tritt im Grafit-schiefer lediglich in der Probe nördlich der Thaya (ZE 29.1) auf. Im Marmor (ZE 28.1) stellt er den Hauptbestandteil dar. Die Berechnung der tatsächlichen Mineralformel ist auf Grund des nicht messbaren C-Gehaltes schwierig. Es können jedoch generelle Aussagen über die chemische Zusammensetzung getroffen werden. Der Kalzit der Probe ZE 29.1 zeigt eine signifikante Anreicherung an MgO (3,28 Gew.%). Weiters sind geringe Mengen an Mn, Fe und Sr in die Kristallstruktur eingebaut. Generell kann der Kalzit jedoch als sehr rein angesehen werden.

Tabelle 7: Ergebnisse der EDX Analysen für Kalzit.

Probe	ZE 29.1	ZE 28.1
Mineral	Kal	Kal
MgO	3,28	0,94
CaO	67,43	70,40
MnO	0,02	
FeO	0,20	0,45
SrO	0,05	0,21
Σ₁	70,98	72,00
O	3	3
Mg	0,19	0,05
Ca	2,80	2,93
Mn	0,001	
Fe^{2+}	0,01	0,02
Sr	0,001	0,01
ApF	3,00	3,01

6.6 Wolframit

Wolframit bildet eine Mischkristallreihe zwischen den Endgliedern Ferberit und Hübnerit mit der allgemeinen Formel $(\text{Fe,Mn})\text{WO}_4$. In den untersuchten Grafit-schieferproben kommt er nur sehr selten vor. Es wurden lediglich einzelne Körner mit Durchmessern bis zu 3 μm gefunden, die vorwiegend in der Nähe von Pyrit auftreten. Die EDX Analysen wurden von den umliegenden Pyriten stark beeinflusst (hohe FeO-Gehalte), weshalb für die Berechnung der tatsächlichen Formel die Ergebnisse auf die Pyritmatrix korrigiert wurden (Tabelle 8). Auf Basis der 4 Sauerstoffatome ergibt die Berechnung in Summe 2 ApF. Eine Position wird von W eingenommen wird und Fe und Mn besetzten zusammen die zweite. Der Wolframit besteht zu 73 % aus einer Hübnerit-Komponente.

Tabelle 8: Auswertung der EDX Analyse für Wolframit.

Probe	ZE 2014
Mineral	Wo
MnO	5,18
FeO	14,64
WO ₃	64,65
Σ_1	84,47
O	4
Mn	0,26
Fe ²⁺	0,73
W	1,00
ApF	2,00

6.7 Diskussion

Kyanit tritt im Grafitschiefer als typisches Mineral in regionalmetamorph überprägten, Al-reichen, pelitischen Gesteinen auf und ist bei hohem Druck und im Vergleich zu Sillimanit relativ niedrigeren Temperaturen stabil (Abb. 43). Die Sylvin und die Cl-Apatit Einschlüsse im Kyanit deuten darauf hin, dass eine Cl-reiche, saline Phase die Kyanite beeinflusst hat. Bei Sylvin wird davon ausgegangen, dass es sich um eine Dekrepitation von Flüssigkeitseinschlüssen handelt. Die Einschlüsse waren unter hohem Druck in dem Kristall eingeschlossen und die Salzfracht kristallisierte beim Öffnen der Hohlräume spontan aus. Das Öffnen könnte durch Polieren bei der Herstellung von Dünnschliffen entstanden sein. Holzer (1961) schreibt von großen Tremolit-Nadeln innerhalb der Zettlitzer Grafitschiefer. Es wird davon ausgegangen, dass es sich dabei eigentlich um den Kyanit handelt.

Die Kyanite sind im Zuge der Metamorphose innerhalb des organisch-reichen, sedimentären Ausgangsgesteins gewachsen. In Folge von Drucklösung löste sich anschließend Kieselsäure aus den Kyaniten und in deren Druckschatten kristallisierten Quarz und Feldspat (vorwiegend Orthoklas) aus.

Glimmer sind ebenfalls klassische Minerale in metamorphen Paragenesen und können Auskunft über Temperatur- und Druckverhältnisse geben. Vor allem Phengit kann in Verbindung mit unterschiedlichen Mineralvergesellschaftungen als Geobarometer dienen. Da neben Phengit auch Phlogopit, Quarz, Kalifeldspat und fluide Phasen in den untersuchten Grafitschiefern auftreten, kann das Phengit-Barometer von Massonne & Schreyer (1987) angewandt werden. Die dafür angenommene Temperatur von 550 °C (± 50 °C) wurde aus Untersuchungen des Grafits mittels Ramanspektroskopie erlangt. Die Genauigkeit dieses Ergebnisses ist aber umstritten und wird in Kapitel 7.1 diskutiert. Petrakakis (1997) zufolge, wurde die Bunte Serie bei Temperaturen von 700 – 800 °C und Drücken von 8 – 11 kbar überprägt. Die durch das Barometer angezeigten Drücke zwischen 8 und 12 kbar stimmen demnach gut mit den Angaben von Petrakakis (1997) überein. Würde man jedoch von Temperaturen zwischen 700 und 800 °C ausgehen, müssten die Phengite laut Barometer bei Drücken zwischen 14 und 15 kbar entstanden sein.

Abb. 43 zeigt das Alumosilikat-Phasendiagramm in Kombination mit den Si-Isoplethen des Phengit-Barometers. Das Plotten der Phengite bei ca. 550 °C mit Einbeziehung des Temperaturfehlers (± 50 °C) zeigt, dass die Bildungsbedingungen der Phengite eindeutig innerhalb des Kyanit-Stabilitätsfeldes liegen.

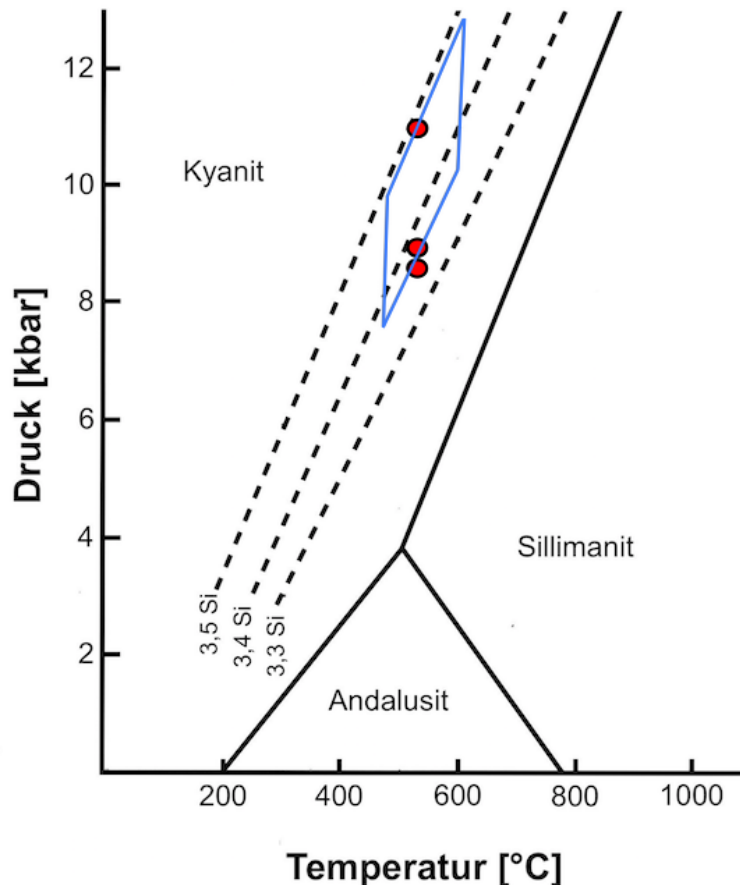


Abb. 43: Plot der Phengite (rote Punkte) unter Berücksichtigung des Temperaturfehlers (blaue Umrandung) im Kyanit-Sillimanit-Andalusit Phasendiagramm nach Holdaway (1971).

Nach Deer et al. (1992) stammt das Bor der Turmaline in metamorphen Gesteinen entweder aus metasomatischen Prozessen oder der Turmalin entstand durch Rekristallisation von Detritus, der im ursprünglichen Sediment vorhanden war. Weber (1987) sieht das Auftreten von Turmalin als Anzeichen für hydrothermale Fluide. Da der Detritus-Anteil in den Grafit-schiefern der Lagerstätte Zettlitz relativ hoch ist (siehe Kapitel 7.2 TOC – Karbonat – Schwefel – Beziehung), kann jedoch davon ausgegangen werden, dass das Bor von außen in den Ablagerungsbereich der Grafit-schiefer eingebracht wurde.

Skapolith wurde schon von Högelsberger (1989) als häufiges Mineral in den Marmoren der Bunten Serie beschrieben, mit vermehrtem Auftreten in Kontaktbereichen zu Paragneisen und Amphiboliten. Die untersuchte Marmorprobe stammt vom Marmor nördlich der Thaya, neben dem Gneis aufgeschlossen ist. Skapolith stellt auch einen Indikator für die Metamorphosebedingungen dar. Nach Deer et al. (1992) steigt der Ca- bzw. Mejonit-Gehalt mit zunehmendem Metamorphosegrad. Reiner Mejonit ist bei Temperaturen von 875 °C stabil (Goldsmith & Newton, 1977) und mit steigendem Na-Anteil sinkt die Bildungstemperatur. Die Formelberechnung für die Skapolithe ergab einen Mejonit-Anteil von

80 %. Der Vergleich mit den Ergebnissen von Högelsberger (1989) zeigt, dass Skapolithe mit durchschnittlichen Mejonit-Gehalten von 75 % amphibolitfaziell gebildet wurden.

Monazit, Xenotim, Uraninit und Wolframit sind außergewöhnliche Minerale in organisch-reichen Sedimenten. Es wird davon ausgegangen, dass der in unmittelbarer Nähe zum Grafit-schiefer intrudierte Pegmatit der Grund für das Auftreten ist. Inkompatible Elemente wie Th, U und die SEE sind typischerweise in Pegmatiten angereichert.

Wagner (2009) untersuchte Sulfid-führende Grafit-schiefer der Bunten Serie. Eine geochemische Analyse von aufbereiteten Sulfiden aus Zettlitz zeigt ähnliche Werte wie die EDX Analyse der untersuchten Pyrite. Die Substitution von Fe durch Ni, Co und As kann in den geochemischen Daten nach Wagner durch erhöhte Werte dieser Elemente erkannt werden. Co weist mit 1345 ppm den höchsten Gehalt auf. Der As-Gehalt liegt bei 355 ppm und Ni bei 93 ppm. Auffallend ist nach Wagner ebenfalls der V-Gehalt mit 107 ppm. Es zeigt sich, dass zwar eine Anreicherung dieser biophilen Elemente im Pyrit auftritt, dies jedoch zu keinen signifikant erhöhten Werten in den Gesamtgesteinsanalysen führt.

7 DATENAUSWERTUNG

7.1 Raman-Spektroskopie

7.1.1 Ergebnisse

Tabelle 9 zeigt die errechneten Mittelwerte für Position, Intensität, Fläche und Halbwertsbreite des D₁, G und D₂ Peaks. Die Mittelwerte für den D₁ und G Peak setzen sich aus allen 10 gemessenen Spektren zusammen, wohingegen 6 Spektren einen D₂ Peak aufweisen.

Nach Rantitsch et al. (2016) kann der Gitterabstand (d_{002}) der einzelnen Graphenschichten abgeschätzt werden. Proben aus der unteren Grünschieferfazies bis zur Amphibolitfazies zeigen eine lineare Korrelation zwischen der Halbwertsbreite des G Peaks und d_{002} . Bei höher metamorphen Proben (ab der Granulitfazies) ist die lineare Korrelation nicht mehr eindeutig gegeben. Eine ähnliche Korrelation kann auch zwischen dem R₂ Flächenverhältnis $[D_1/(G+D_1+D_2)]$ und d_{002} beobachtet werden.

Die Halbwertsbreite des G Peaks der untersuchten Probe (ZE 10.1) beträgt $9,55 \text{ cm}^{-1}$ und liegt somit nach Rantitsch et al. (2016) im Bereich der Amphibolitfazies. Da in diesem Bereich die Korrelation linear ist, kann d_{002} mit ca. $3,359 \text{ \AA}$ abgeschätzt werden. Eine Abschätzung mit Hilfe des R₂ Flächenverhältnisses führt zu einem d_{002} Wert von ca. $3,362 \text{ \AA}$. Der R₂ Wert liegt durch Berechnung mit der Formel $D_1/(G+D_1+D_2)$ bei 0,24 und durch Einsetzen in die Formel von Beysac et al. (2002) ergibt sich eine Metamorphosetemperatur von 534 °C .

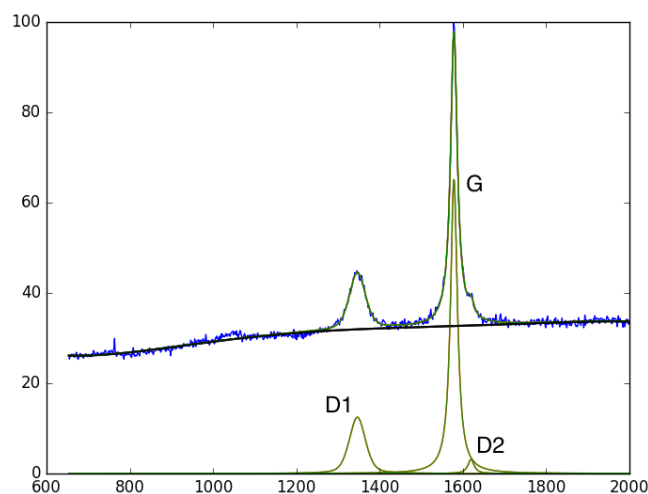


Abb. 44: Raman Spektrum der Probe ZE 10.1 mit Peaks bei 1347 cm^{-1} (D₁), 1578 cm^{-1} (G) und 1618 cm^{-1} (D₂).

Tabelle 9: Mittelwerte der Peak Parameter 1. Ordnung nach Auswertung mit IFORS.

Peak	Position [cm⁻¹]	Intensität	Fläche	Halbwertsbreite [cm⁻¹]
D₁	1346,730	9,854	428,984	23,634
G	1578,072	67,447	1300,319	9,550
D₂	1617,793	3,300	55,907	8,823

7.1.2 Diskussion

Die Ergebnisse zeigen einen schmalen G Peak und einen sehr kleinen bzw. in manchen Spektren nicht vorhandenen D₂ Peak (Abb. 44), was charakteristisch für Metamorphosebedingungen der Amphibolit-Fazies ist. Ein weiterer Indikator für die Amphibolitfazies ist das hohe Verhältnis der Intensitäten von G/D₁ (Rantitsch et al., 2016). In den Spektren zweiter Ordnung spaltet sich der S₁ Peak in zwei Peaks auf und deutet damit auf eine hohe Anzahl an übereinanderliegenden Graphenschichten entlang der C-Achse hin (Lespade et al., 1984; Cancado et al., 2008).

Bei den Abschätzungen der d₀₀₂ Werte über den Zusammenhang mit der Halbwertsbreite des G Peaks und des R₂ Flächenverhältnisses können beide Werte eindeutig dem Grafit-Bereich zugeordnet werden. Dieser liegt nach Definition von Kwiecinska & Petersen (2004) unterhalb von 3,37 Å, größere Gitterabstände charakterisieren den Semi-Grafit Bereich. Perfekte Gitterregelung wird bei einem d₀₀₂ Wert von 3,34 Å (Kwiecinska & Petersen, 2004) erreicht. Die untersuchte Probe weist daher mit 3,36 Å noch keine perfekte, aber schon fortgeschrittene Regelung der triperiodisch gestapelten, lamellaren Graphenschichten auf (Rantitsch et al., 2016).

Obwohl nur eine Probe der Lagerstätte mittels Raman Spektroskopie untersucht wurde, können die Ergebnisse stellvertretend für den gesamten Bereich der Grafitschiefer angesehen werden. Da die Gesteine einer regionalen Metamorphose unterlagen, herrschten in weiten Bereichen gleiche Temperatur- und Druckbedingungen, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass Untersuchungen verschiedener Proben zum gleichen Ergebnis führen.

Die Temperaturabschätzung nach Beyssac et al. (2002) zeigt, dass die Raman Spektroskopie eine quantitative Methode zur Untersuchung der metamorphen Entwicklung von organisch reichen Gesteinen sein kann. Die Berechnung für die analysierte Probe ZE 10.1 ergibt einen Wert von 534 °C (± 50 °C) und ist somit ein Hinweis für Metamorphosebedingungen der Amphibolitfazies (500 – 700 °C). Die metamorphen Bedingungen für die Bunte Serie des Moldanubikums erreichten nach Petrakakis (1997) Temperaturen zwischen 700 und 800 °C und Drücke zwischen 8 und 11 kbar. Diese Abschätzung erfolgte auf Grund des Mineralbestandes und

Geothermobarometrie. Durch die unterschiedlichen Ergebnisse der P-T Bedingungen nach Petrakakis (1997) und Beyssac et al. (2002) zeigt sich, dass die Abschätzung nach Beyssac et al. (2002) in höheren Temperaturbereichen grafitischer Proben nicht sensitiv genug ist.

7.2 TOC – Karbonat – Schwefel – Beziehung

7.2.1 Ergebnisse

Die untersuchten Grafit-schiefer-Proben ZE 01.1 – ZE 13.3 stammen direkt aus dem Abbaubereich der Lagerstätte und stellen ein vertikales Profil (Länge ca. 75 m) vom höher gelegenen Teil des Abbaus (ZE 01.1) bis zur untersten Etage (ZE 13.3) dar. Es wurde ca. alle 2,5 m eine Probe genommen. Die Proben ZE 18.1 und 18.2 stammen ebenfalls aus dem Bereich des Bergbaus, jedoch aus dem Schurfloch am Fuß des nicht abgebauten Hügels. Die Probe ZE 29.1 wurde aus dem nördlich der Thaya aufgeschlossenen Grafit-schiefer genommen (Anhang B).

Die Analyseergebnisse der beprobten Gesteine sind in Anhang D aufgelistet. Der durchschnittliche TOC-Gehalt liegt bei 30 %, wobei Höchstwerte von bis zu 61 % in Probe ZE 10.1 erreicht werden (Abb. 45 a). Die S-Gehalte sind größtenteils <1 % mit Höchstwerten von 18 % (Abb. 45 b). Abgesehen von ZE 29.1 (~ 70 %), weisen die meisten Proben sehr geringe CaCO_3 -Gehalte auf. Der Durchschnittsgehalt der Proben aus dem Bergbauegebiet liegt bei 3,8 % (Abb. 45 c). Wegen des geringen CaCO_3 -Gehaltes entspricht der durchschnittliche Gesamt-C-Gehalt annähernd dem TOC-Gehalt. Die Differenz von TOC und CaCO_3 auf 100 % entspricht dem Detritus. Dieser setzt sich aus erodiertem Gesteinsmaterial zusammen und wird von außen in das Ablagerungsbecken eingetragen. Der Durchschnittsgehalt liegt bei 64 % (Abb. 45 d). Eine negative Korrelation mit dem TOC-Gehalt, deutet auf einen Verdünnungseffekt hin (Abb. 45 e).

In Abb. 46 sind die S-, TOC- und CaCO_3 -Gehalte der Proben ZE 01.1 bis ZE 13.3 im Profil dargestellt. TOC zeigt erhöhte Werte zwischen ZE 07.4 und ZE 11.2. S-Gehalte sind im topographisch höheren Bereich des Bergbaues (ZE 01.1 – ZE 11.2) niedrig (~1 %). Im Hangenden, zwischen ZE 11.2 und ZE 13.3, sind Sulfid-reichere Proben analysiert worden, die einen Gehalt von durchschnittlich 6 % mit lokalem Höchstwert von 18 % zeigen. Die CaCO_3 -Gehalte weisen einen Bereich höherer Werte von ZE 02.1 bis ZE 03.3 auf. Zwischen TOC, S und CaCO_3 besteht keine Korrelation.

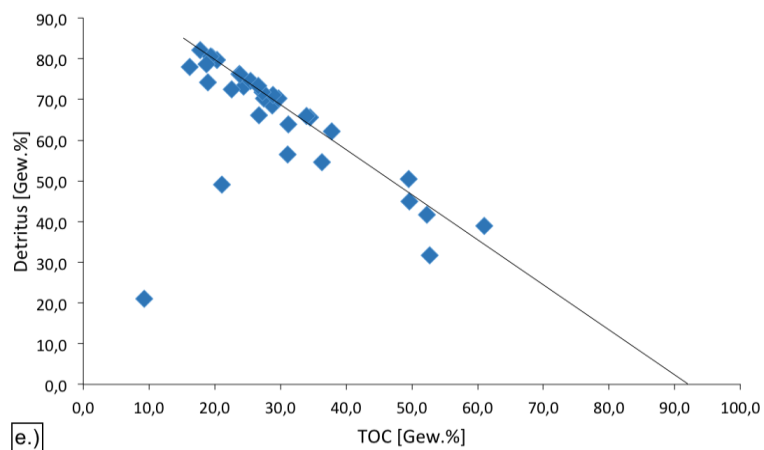
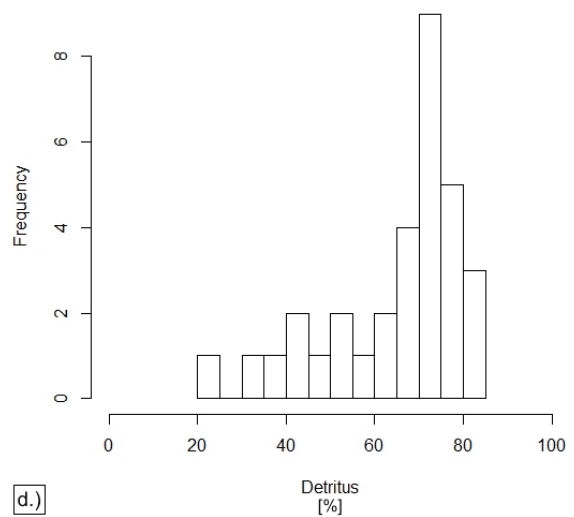
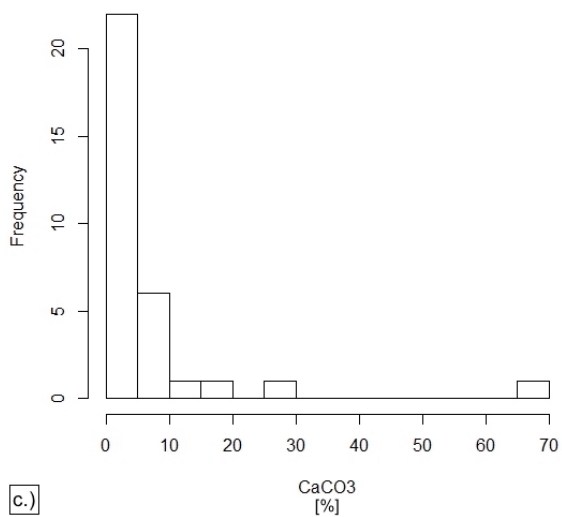
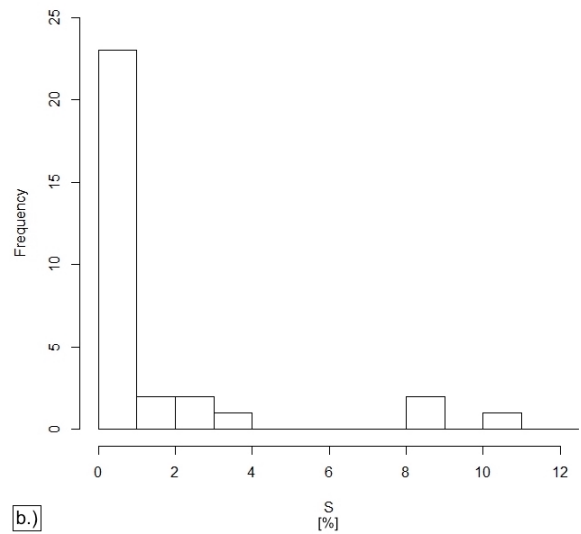
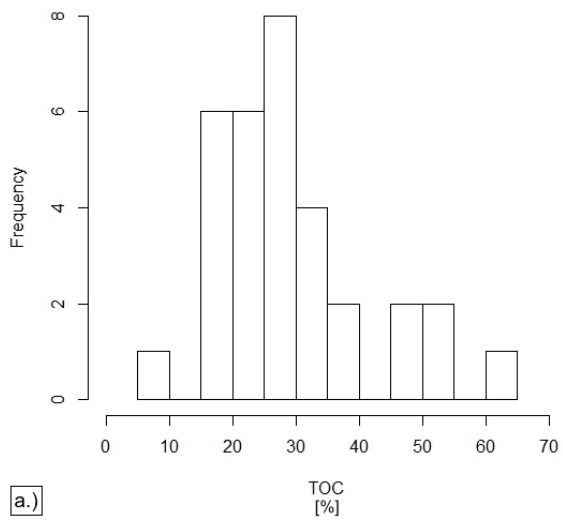


Abb. 45: a.) – d.) Histogramme von TOC, S, CaCO₃ und Detritus.
e.) Verdünnungseffekt zwischen TOC und Detritus.

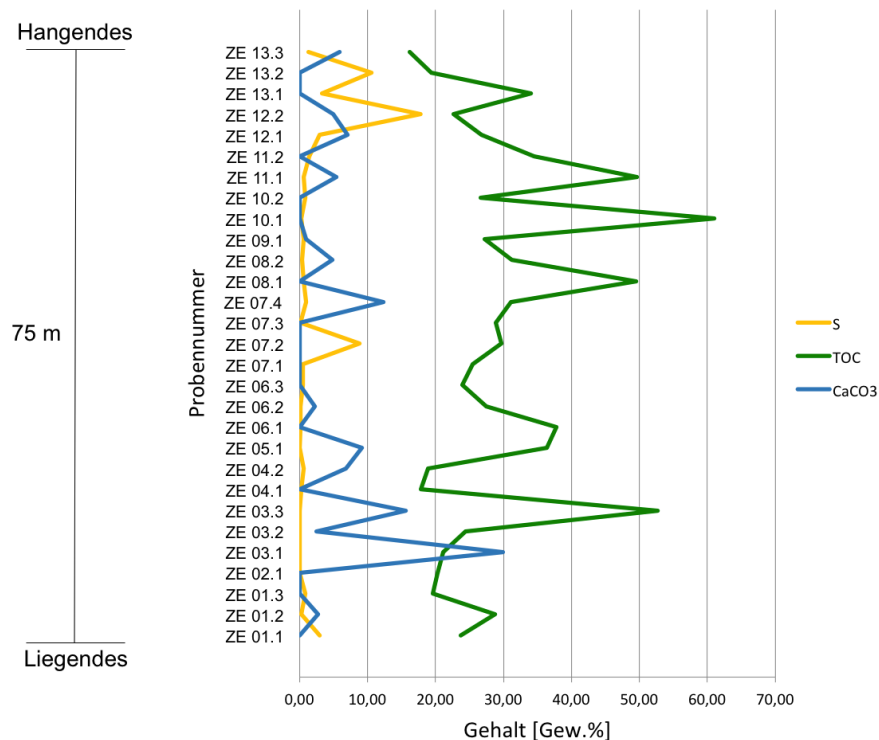


Abb. 46: Gehalt von TOC, S und CaCO₃ im Profil durch den Bergbau vom topographisch höheren (ZE 01.1; Liegendes) zum topographisch niedrigeren Teil (ZE 13.3; Hangendes).

7.2.2 Diskussion

Da TOC, S und CaCO₃ nicht korrelieren, wurde CaCO₃ unabhängig vom TOC produziert und muss als separater Prozess angesehen werden. Im Gegensatz dazu kann eine Abhängigkeit zwischen TOC und Detritus erkannt werden. Die negative Korrelation in Abb. 45e zeigt, dass bei zunehmendem TOC-Gehalt der Detritus-Anteil sinkt und somit ein Verdünnungseffekt vorliegt. Der Detritus wurde von außen in das Ablagerungsbecken eingebracht. Der Schnittpunkt der Trendlinie mit der TOC-Achse zeigt das TOC Potential (Ricken, 1993). Dieses entspricht der Primärproduktion im Becken und ist mit über 90 % sehr hoch. Da der TOC-Gehalt bei zunehmender Schüttung von außen abnimmt, kann davon ausgegangen werden, dass die Organik nicht von außen in das Becken eingetragen wurde. Vielmehr entstand sie aus Organismen, die im Wasser lebten.

Die zwei Datenpunkte, die nicht auf der Korrelationslinie liegen (Abb. 45 e), stellen die Proben mit den zwei höchsten CaCO₃-Gehalten dar. Eine Verdünnung der Organik entsteht hier nicht durch den Detritus, sondern durch die CaCO₃-Produktion. Es ist anzumerken, dass der Datenpunkt bei ~10 % TOC und ~21 % Detritus von der Grafit-schieferprobe ZE 29.1 stammt, die vom Grafitlager nördlich der Thaya genommen wurde. In dieser Probe wurde bereits bei der mikroskopischen Untersuchung der hohe Kalzit-Anteil angemerkt. Im Gegensatz zu den anderen Proben, wird hier eine Abhängigkeit zwischen TOC- und CaCO₃-

Produktion angenommen. Anhand von Abb. 46 kann beim TOC-Gehalt kein Trend vom Liegenden ins Hangende erkannt werden. Das bedeutet, dass sich über die Zeit der Ablagerung kein Produktionstrend eingestellt hat. Die Bedingungen waren wechselhaft und die TOC-Produktion schwankte in Abhängigkeit vom detritischen Eintrag und dessen Verdünnung.

Der sehr geringe S-Gehalt deutet darauf hin, dass die Ablagerung der organischen Sedimente im Becken nicht unter reduzierenden, sondern vorwiegend unter oxidierenden Bedingungen stattfand (Berner, 1984). In verhältnismäßig kurzen euxinischen Phasen wurde freier S in der Wassersäule zu Sulfid reduziert und bildete die dünnen Pyrit-reichen Lagen in den Grafit-schiefern. Die Erhaltung der Organik kann durch die schnelle Dynamik zwischen euxinischem und oxischem Milieu erklärt werden. Die S-reichen Proben enthalten dünne Pyrit-Lagen, wohingegen der Großteil der genommenen Grafit-schieferproben Sulfid-arm ist. Die hohe Dynamik im Ablagerungsbecken wird auch durch die auftretenden, dünnen Quarzit-Lagen bestätigt. Sie repräsentieren eine Phase im Ablagerungsprozess, in der die Organik vollständig von Detritus verdrängt wurde. Da im Gelände ein Ausdünnen dieser feinkörnigen Quarzit-Lagen erkannt wurde, liegt die Vermutung nahe, dass es sich um Tempestite handelt (siehe Abb. 20 b). Dabei wird im Zuge von Sturmereignissen Sand und Silt von Küstengebieten in ein Becken eingebracht.

Nach Berner und Raiswell (1983) können die Redoxbedingungen (euxinisch, normal marin oder terrestrisch) von organisch-reichen Sedimenten anhand der S zu TOC Beziehung bestimmt werden. Abb. 47 zeigt die Korrelationsgerade für normal marine Bedingungen. Die analysierten Grafit-schiefer plotten in dem Diagramm deutlich unterhalb dieser Geraden und deuten daher auf terrestrische (Süßwasser) Ablagerungsbedingungen hin. Da es sich bei den Grafit-schiefern jedoch vermutlich nicht um phanerozoische, sondern proterozoische Sedimente handelt, ist dies keine zuverlässige Interpretation.

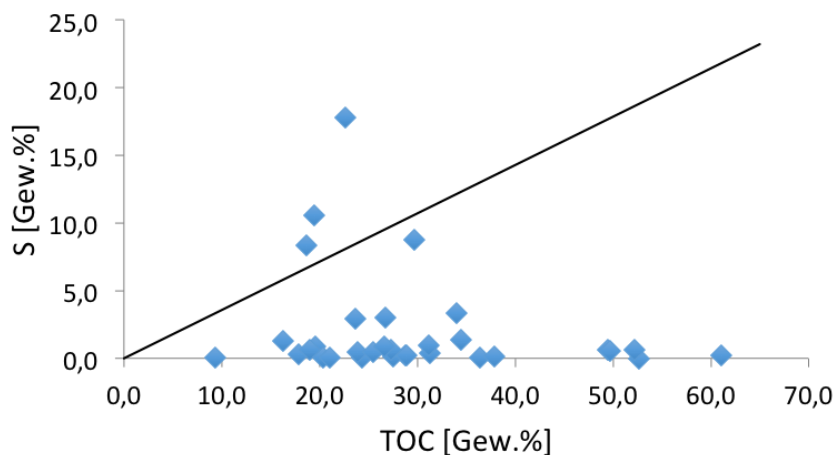


Abb. 47: Zusammenhang zwischen dem organischen Kohlenstoffgehalt (TOC) und Gesamtschwefel (S). Die Linie markiert den Bereich für normal marine Sedimente nach Berner & Raiswell (1983).

7.3 Geochemie

7.3.1 Ergebnisse

Die Ergebnisse der geochemischen Untersuchungen an Grafitschiefern mittels AAS, RFA und ICP-MS sind in Anhang F und Anhang G zu finden. Bei der AAS Analyse wurden Gehalte für Mg, Fe, V, Cu, Co und Ni an geglühten und ungeglühten Proben gemessen. Es ist zu erkennen, dass die Messung der nicht geglühten Proben vor allem für V, Cu, Co und Ni deutlich geringere Gehalte liefert, als die der geglühten Proben. Die Werte der geglühten Proben stimmen gut mit jenen der ICP-MS und RFA Messung überein.

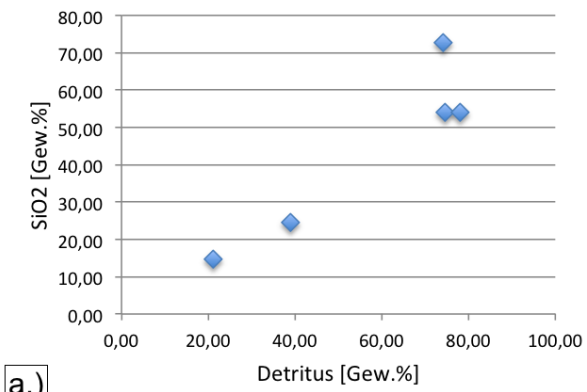
In Tabelle 10 sind für jede Probe repräsentative Gehalte angegeben, wobei bei den Hauptelementen vorwiegend die Ergebnisse der RFA Analyse und bei den Spuren- und Seltenerdelementen (SEE) die ICP-MS Ergebnisse verwendet wurden. Für die Summe der Hauptelemente wurde der Glühverlust (GLV) und der S-Gehalt (aus der LECO Analyse) miteinberechnet.

Durch Korrelation der Elemente, sowie des TOC-Gehaltes und des Detritus' können Aussagen über die Abhängigkeit der Elemente untereinander bzw. zur Organik getroffen werden. Die Korrelationsdiagramme in Abb. 48 wurden vorwiegend mit den Werten aus Tabelle 10 erstellt. Für die Korrelation mit Cu, Co, Ni und V wurden auch die mittels AAS Analysierten Gehalte miteinbezogen. Eine positive Korrelation tritt zwischen Detritus und den terrigenen Elementen Si (Abb. 48 a), U und der Summe der SEE (Abb. 48 b) auf. Eine negative Abhängigkeit kann zwischen Detritus und Mg, Sc, Li und Cu (Abb. 48 c, d) festgestellt werden. Korrelationen von TOC mit den Haupt- oder Spurenelementen konnten nicht festgestellt werden. Abb. 48 e und f geben Beispiele für die schlechte Korrelation von TOC mit Co und TOC mit V. Des Weiteren treten positive Korrelationen zwischen Ti und Al, Si und Fe, V und Cr, sowie Zr und Hf auf (Abb. 48 g, h).

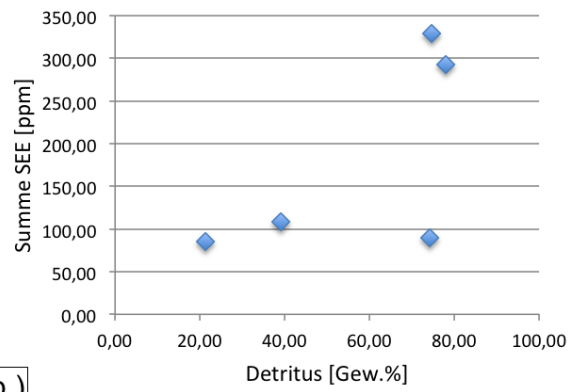
In Abb. 49 sind die mittels AAS gemessenen Ni, Cu, Co und V Gehalte (der geglühten Proben) entlang desselben Profils wie in Kapitel 7.2 TOC – Karbonat – Schwefel – Beziehung durch den Graphitbergbau dargestellt. Es zeigt sich, dass Ni, Cu und Co zueinander ähnliche Gehalte aufweisen und die Graphen parallel zueinander verlaufen. Die Gehalte sind generell niedrig und annähernd im gesamten Profil gleichbleibend (10 – 20 ppm). Lediglich im liegenden Bereich (Probe ZE 03.3) sind erhöhte Gehalte auszumachen. Der V-Gehalt hingegen ist relativ zu Ni, Cu und Co deutlich erhöht und variiert vom Liegenden zum Hangenden stark (27 – 270 ppm).

**Tabelle 10: Gehalte der Hauptelemente in Gewichtsprozent (Gew.%).
Gehalte der Spuren- und Seltenerdelemente (SEE) in ppm.**

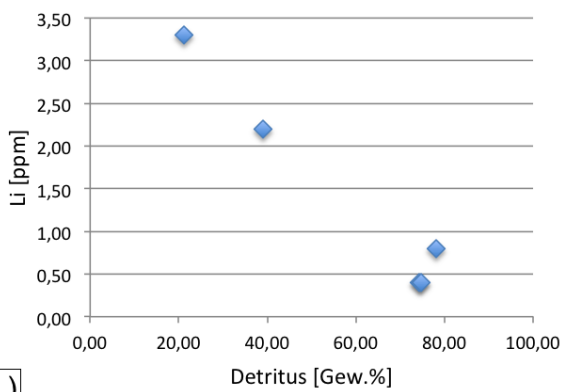
	ZE 04.2	ZE 07.1	ZE 10.1	ZE 13.3	ZE 29.1
SiO₂	72,7	54,0	24,5	54,1	14,7
TiO₂	0,3	1,1	0,5	0,7	0,4
Al₂O₃	1,9	13,0	12,2	14,0	5,9
Fe₂O₃	2,5	0,7	0,8	1,8	0,6
MgO	0,1	0,6	0,6	0,2	2,0
CaO	0,1	0,1	0,1	0,5	35,5
Na₂O	0,1	0,6	0,6	2,3	0,1
K₂O	1,3	3,7	3,1	7,6	2,0
P₂O₅	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0
S	0,6	0,5	0,3	1,3	0,0
GLV	21,0	25,5	57,9	18,6	38,5
Summe	100,5	99,8	100,5	101,1	99,6
Sc	3,6	6,9	8,7	4,3	14,0
V	23,0	330,0	190,0	150,0	169,0
Cr	4,0	79,0	64,0	31,0	39,0
Co	2,1	1,6	1,2	5,2	3,0
Ni	2,0	1,5	0,9	4,5	3,8
Cu	3,0	0,0	12,0	36,0	2,1
Zn	0,4	0,0	0,0	0,0	6,5
Ga	3,3	16,7	8,7	12,2	10,3
Rb	28,0	76,0	77,0	163,0	62,0
Sr	79,0	80,0	52,0	154,0	761,0
Y	38,9	56,8	11,4	47,3	15,8
Zr	25,0	161,0	45,0	137,0	66,0
Nb	0,2	16,8	3,9	7,5	5,2
Ba	195,0	384,0	220,0	687,0	370,0
La	15,5	72,7	24,5	65,9	18,3
Ce	34,1	144,0	49,5	128,1	36,2
Pr	3,5	14,9	4,8	13,5	3,8
Nd	13,7	56,5	18,7	49,9	14,8
Sm	2,9	9,9	3,2	8,5	2,7
Eu	0,1	0,5	0,2	0,7	0,6
Gd	3,2	8,3	2,3	7,0	2,3
Tb	0,7	1,3	0,3	1,1	0,4
Dy	4,9	7,7	1,8	6,4	2,1
Ho	1,2	1,6	0,4	1,4	0,4
Er	4,6	5,5	1,2	4,5	1,6
Tm	0,6	0,7	0,1	0,6	0,2
Yb	4,3	4,7	1,0	4,2	1,5
Lu	0,6	0,7	0,1	0,6	0,2
Pb	0,0	3,9	0,0	0,3	4,6
Th	1,8	22,5	5,3	11,7	5,2
As	37,3	3,9	4,2	5,3	0,0
Mo	2,2	5,6	3,1	4,1	0,1
Cd	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Sn	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Cs	0,2	0,5	0,6	1,3	1,7
Hf	0,7	4,5	1,4	3,8	1,6
W	0,0	0,6	0,1	0,3	1,3
Tl	0,1	0,2	0,1	0,5	0,5
U	4,5	9,9	3,6	5,7	3,1
Li	0,4	0,4	2,2	0,8	3,3
Be	0,3	1,2	0,5	1,9	0,7



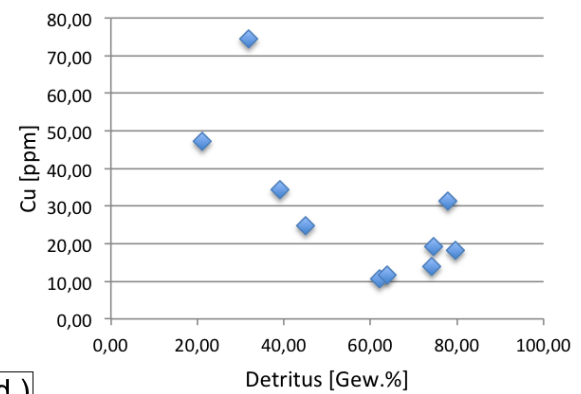
a.)



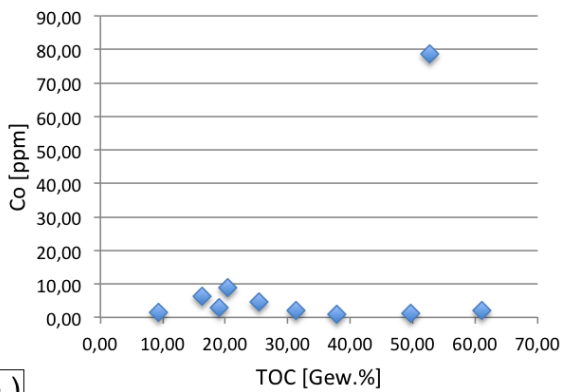
b.)



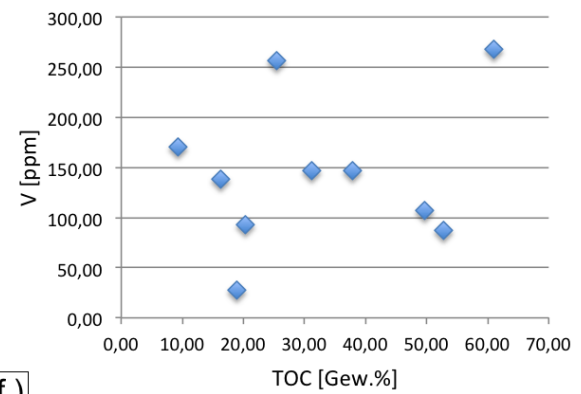
c.)



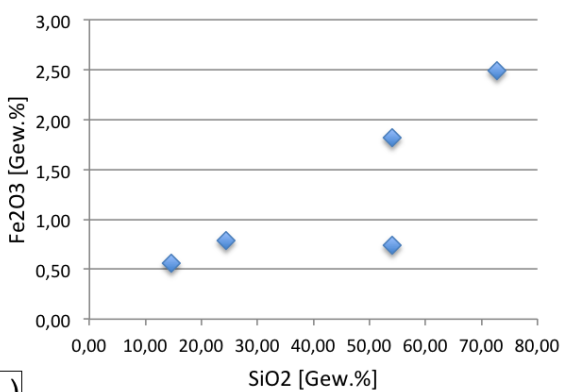
d.)



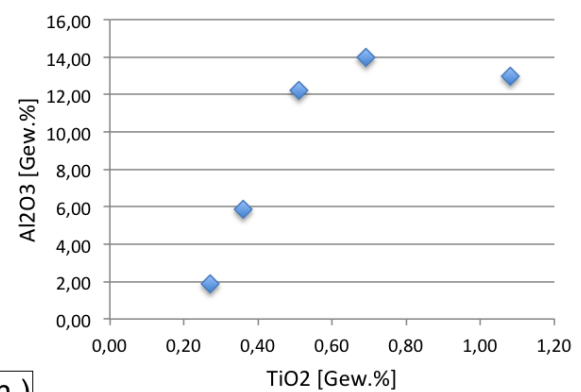
e.)



f.)



g.)



h.)

Abb. 48: Korrelationen zwischen verschiedenen chemischen Parametern. Die Hauptelemente sind in Form ihrer Oxide dargestellt.

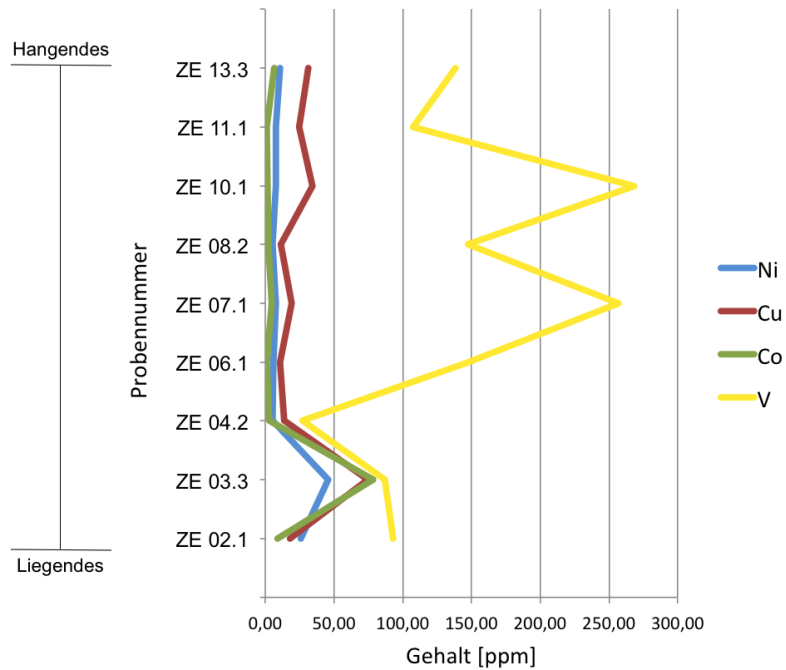


Abb. 49: Ni, Cu, Co, V Gehalte entlang des Profils durch den Bergbau.

Abb. 50a vergleicht die Daten mit der chemischen Zusammensetzung von kontinentaler Kruste nach Rudnick & Gao (2003). Die vier Proben aus dem Bergbauggebiet (ZE 04.2; ZE 07.1; ZE 10.1; ZE 13.3) zeigen eine leichte Anreicherung der Redox-sensitiven Elemente V, As, Mo und U. Ca, Ni, Pb und Li sind abgereichert. Die Probe ZE 29.1 stammt aus dem Grafitlager nördlich der Thaya und unterscheidet sich in der chemischen Zusammensetzung. Die Anreicherung an CaO ist durch den hohen Kalzit-Anteil erklärt. Weiters ist auffallend, dass diese Probe im Gegensatz zu den anderen eine für Karbonate typische Anreicherung an Sr aufweist und keine Eu-Abreicherung auftritt, sowie Mo abgereichert ist.

Die Verteilung der Seltenerdelemente (SEE; La – Lu) ist in Abb. 50a nach Rudnick & Gao (2003) auf kontinentale Kruste normiert, in Abb. 50b auf europäischen Shale nach Haskin & Haskin (1966) und in Abb. 50c auf Chondriten nach Wasson & Kallemeyen (1988). In der Krusten-normierten Darstellung fallen der flache Verlauf der Graphen und die Eu-Anomalie auf. Die auf Shales normierte Verteilung der Seltenerdelemente plus Yttrium (SEE + Y) zeigt eine geringe positive Anomalie von Ce und Y. Eine Anreicherung der leichten SEE (La – Nd) und eine Abreicherung der schweren (Ho – Lu) ist in der Chondriten-normierten Darstellung zu erkennen. In Probe ZE 04.2 tritt eine Anreicherung der schweren SEE auf. Die negative Eu-Anomalie ist auffallend, da diese im Fall der analysierten Proben extrem ausfällt. Eine Ausnahme stellt dabei wieder die Probe ZE 29.1 dar, in der nur eine sehr geringe Eu-Anomalie zu erkennen ist. Unabhängig von der Normierung sind zwei Gruppen zu erkennen. Die Graphen verlaufen alle parallel (interne Korrelation), jedoch in unterschiedlichen An- bzw. Abreicherungsverhältnis zu den Standards. Eine Gruppe weist relativ zum Krusten- bzw. Shale-Standard eine Anreicherung der SEE auf (ZE 07.1 und ZE 13.3) und die andere Gruppe (ZE 04.2, ZE 10.1 und ZE 29.1) eine Abreicherung.

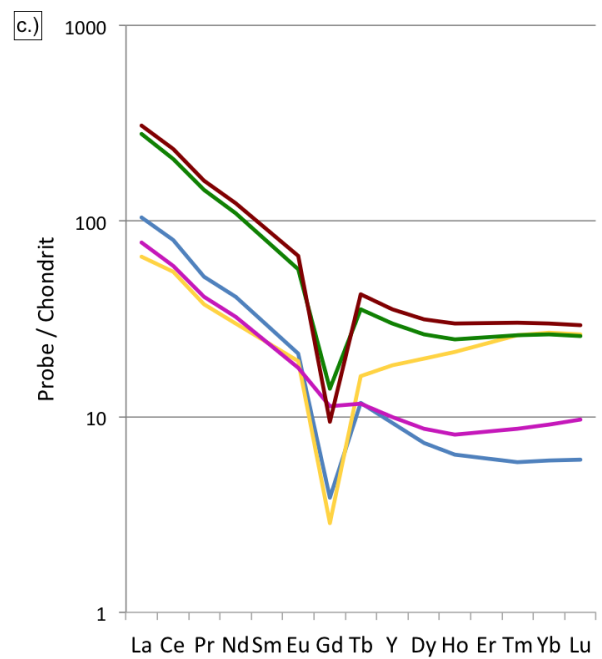
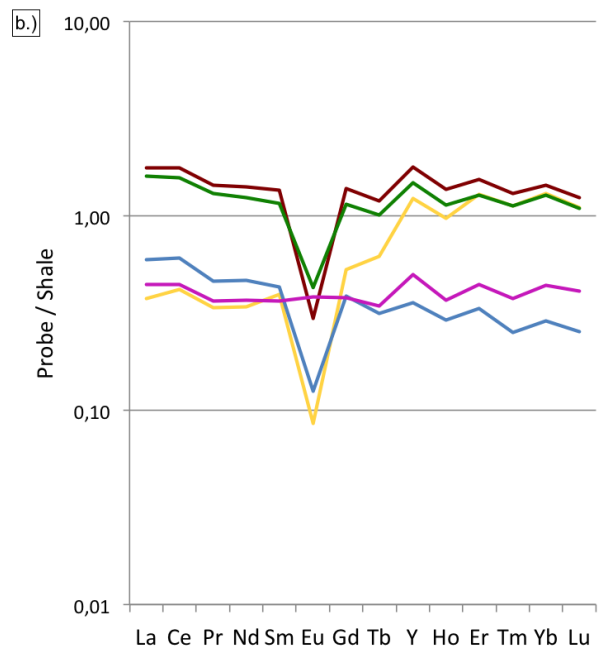
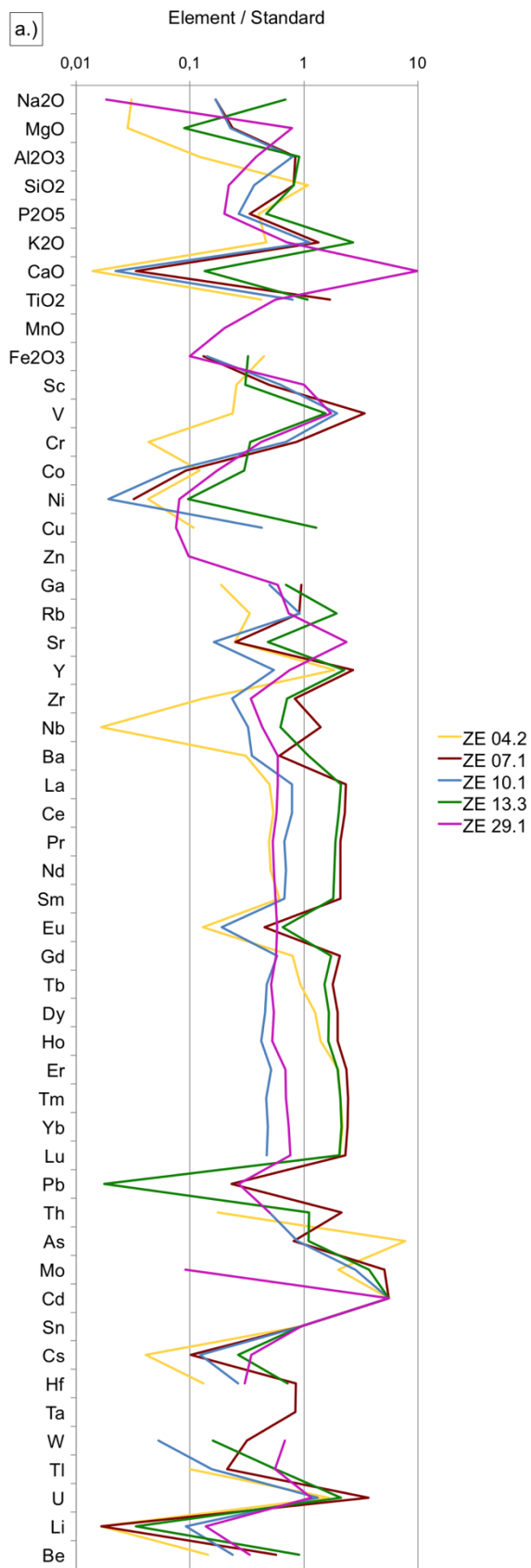


Abb. 50: a.) Spiderdiagramm mit der Abweichung der analysierten Grafit-schiefer zum kontinentalen Krusten-Standard von Rudnick & Gao (2003).
b.) Auf European Shale normierte SEE + Y – Verteilung nach Haskin & Haskin (1966).
c.) Auf Chondriten normierte SEE-Verteilung nach Wasson & Kallemeyen (1988).

7.3.2 Diskussion

Da fünf Grafit-schieferproben mittels verschiedener chemischer Analysen untersucht worden sind, kann ein Vergleich zwischen den Methoden gezogen werden. Die RFA und ICP-MS Daten stimmen zum größten Teil überein. Geringe Abweichungen werden auf Matrixeffekte und die unterschiedliche Probenvorbereitung zurückgeführt. Größere Abweichungen sind vor allem zwischen den AAS Analysen der geglühten und nicht geglühten Proben zu erkennen. Während der Herstellung der Perchlorsäuren-Aufschlüsse wurde festgestellt, dass bei den ungeglühten Proben nicht die gesamte Substanz aufgelöst wurde. Vor allem der Grafit und kleine Kyanit-Kristalle sind als feste Rückstände zurückgeblieben. Da nicht gelöste Elemente mittels AAS nicht gemessen werden, ist die Masse der in Lösung gegangenen Probe nicht mehr gleich der Einwaage. Durch eine Korrektur der ungeglühten Einwaage über den Glühverlust können die Werte angeglichen werden. Es zeigt sich, dass die Aufschlussherstellung mittels Natriumperoxid für C-reiche Proben besser geeignet ist.

Die positive Korrelation von Si, U und der Summe der SEE mit dem Detritus zeigt, dass diese Elemente einen terrigenen Ursprung haben und mit dem Detritus von außen in das Ablagerungsbecken eingetragen wurden. Umso höher der Eintrag von außen ist, umso höher ist auch der Gehalt dieser Elemente und die Verdünnung der Organik. Eine negative Korrelation deutet hingegen darauf hin, dass die Elemente bereits im Ablagerungsbecken vorhanden waren und der Gehalt dadurch mit zunehmendem Detritus-Eintrag abnimmt. Dies trifft für die Elemente Mg und Sr zu, die typischerweise mit der Karbonatproduktion korrelieren. Das Ca/Mg-Verhältnis deutet mit <5 auf marine Ablagerungsbereiche hin (Wagner, 2009). Die Proben aus dem Bergbauggebiet lassen sich dadurch in eine marine Fazies einordnen, während das Ca/Mg-Verhältnis der Probe ZE 29.1 durch den sehr hohen Anteil an Kalzit deutlich über 5 liegt.

Eine Korrelation zwischen Al und Ti kann auf einen terrigenen Ursprung der Elemente zurückgeführt werden. Die Korrelation von Zr und Hf kann durch Substitution erklärt werden. Auf Grund des gleichen Ionenradius' der beiden Elemente, wird im Mineral Zirkon das Element Zr oft durch Hf ersetzt und in die Struktur eingebaut. Die mineralchemische Untersuchung mit dem REM bestätigte, dass in den Grafit-schieferproben akzessorisch Zirkonminerale auftreten.

Dass keine positive Korrelation zwischen den analysierten Elementen und TOC auftritt, wurde bereits von Janda (1959) beschrieben. Der Vergleich von Abb. 49 (Ni, Cu, Co und V im Profil) und Abb. 46 (S, TOC und CaCO_3 im Profil) zeigt ebenfalls, dass eine Korrelation zwischen den Metallen und TOC nur in einzelnen Proben zu erkennen ist. Probe ZE 03.3 weist erhöhte Ni, Cu und Co Werte auf, sowie auch der TOC-Gehalt in dieser Probe relativ hoch ist (53 Gew.%). Die restlichen analysierten Proben weisen jedoch trotz teilweiser hoher

TOC-Gehalte keine Anreicherung der Metalle auf (z.B. Probe ZE 11.1). V ist in Probe ZE 07.1 und ZE 10.1 relativ angereichert, wobei ZE 10.1 auch einen hohen TOC-Gehalt aufzeigt (61 Gew.%). Eine generelle Korrelation zwischen TOC und den biophilen Spurenelementen ist dennoch nicht auszumachen.

Schrauder et al. (1993) und Wagner (2009) untersuchten neben anderen Grafit-führenden Gesteinen der Bunten Serie auch Grafitschieferproben aus Zettlitz – Wollmersdorf. Der Vergleich zeigt übereinstimmende Gehalte der Haupt- und Spurenelemente. Die hohen K_2O und Al_2O_3 Werte deuten auf metapelitische und –psammitische Ausgangsgesteine der Grafitschiefer hin (Schrauder et al., 1993). Die für Grafit typische Anreicherung der biophilen Spurenelemente, wie Mn, V, Co, Ni, Mo und U tritt nur geringfügig auf. Im Vergleich mit der Zusammensetzung vererzter Black Shales nach Slack et al. (2015) und Dumoulin et al. (2011) zeigt sich, dass die Grafitschiefer aus Zettlitz deutlich geringere Gehalte der Metalle Co, Ni, Cu, Zn, und Cd enthalten. Die Analysen stimmen mit durchschnittlichen Black Shales nach Ketris & Yudovich (2009) überein. Pašava et al. (1996) beschreiben vererzte Black Shales der tschechischen Böhmisches Masse, deren Metall-Gehalte ebenfalls deutlich höher sind. Es kann daraus geschlossen werden, dass es sich bei den Zettlitzer Proben um Schwarzschiefer ohne auffallende Metallanreicherungen handelt.

Nach Ernst (1970) kann durch $V/Cr > 3$ auf sapropelitfazielle Ablagerung geschlossen werden. Wie von Weber (1987) bereits angenommen, kann dies mit Werten zwischen 2,97 und 5,75 durch die Analyseergebnisse bestätigt werden. Dill (1986) sieht das V/Cr Verhältnis außerdem als Maß für die Paläoredox-Bedingungen, wobei Werte über 2 anoxische, und Werte unter 1 oxische Bedingungen anzeigen. Ebenfalls ein Maß für die Redoxbedingungen stellte Dypvik (1984) auf, wobei hohe Ni/Co Werte auf anoxische und geringe Werte auf oxische Bedingungen deuten. Die Ni/Co Werte der analysierten Grafitschiefer sind gering und liegen zwischen 0,95 und 1,27. Da die beiden Methoden zu unterschiedlichen Ergebnissen der Redoxbedingungen führen, sollten andere Parameter, wie paläoökologische Daten miteinbezogen werden (Wignall, 1994). Es ist zu berücksichtigen, dass sich die Redoxparameter nach Dill (1986) und Dypvik (1984) auf organisch gebundenes V, Ni und Co beziehen. Da keine positive Korrelation dieser Elemente mit TOC festzustellen ist, muss die Zulässigkeit dieser Parameter hinterfragt werden. Es ist jedoch anzumerken, dass die geringen S-Gehalte (gemessen mittels LECO Analyse) auf oxische Bedingungen schließen lassen (Berner, 1984).

Wagner (2009) beschreibt ebenfalls die schlechte Korrelation der Elemente untereinander und mit TOC. Als Grund gibt er Verluste der Spurenelemente während der Grafitbildung und mögliche hydrothermale Prozesse an. Die hydrothermale Anreicherung an Metallen wurde

bereits von Weber (1987) beschrieben, jedoch konnten keine erhöhten Pb, Zn, Co oder Cu Gehalte festgestellt werden.

Die in der Shale normierten SEE Verteilung auftretende Eu-Anomalie ist auf eine starke Fraktionierung zurückzuführen. Eu ist neben Ce das einzige SEE, das nicht nur in Form des dreiwertigen Ions, sondern auch in Form des zweiwertigen Ions Eu^{2+} bzw. Ce in Form des vierwertigen Ions Ce^{4+} auftritt und durch Substitution von Ca^{2+} vorwiegend in Plagioklas eingebaut wird. Die negative Anomalie entstand durch Fraktionierung des Feldspats in der Schmelze, die dann zur Eu-abgereicherten oberen kontinentalen Kruste auskristallisierte (Rollinson, 1993). Da die Probe ZE 29.1 eine wesentlich geringere Anomalie zeigt, wird davon ausgegangen, dass Eu^{2+} auch das Ca^{2+} des Kalzits ersetzt. Der hohe Kalzit-Gehalt in dieser Probe führt folglich zum höheren Eu-Gehalt.

Die geringe positive Ce Anomalie lässt nach Murray et al. (1990, 1991) auf die Ablagerung der Sedimente an Kontinentalrändern schließen. Weiters zeigen Murray et al. (1990, 1991), dass SEE entweder mit dem Detritus eingetragen werden, oder durch Adsorption aus dem Meerwasser stammen. Die positive Korrelation der Summe der SEE mit dem Detritus bestätigt den Eintrag von außen in das Ablagerungsbecken. Zusätzlich können die zwei auftretenden Gruppen in den SEE Mustern durch den Detritus Gehalt unterschieden werden. Die zwei Proben mit höheren SEE Gehalten (ZE 07.1 und ZE 13.3) zeigen auch stärkere Verdünnung durch detritischen Eintrag. Das durchschnittliche Y/Ho-Verhältnis von Sedimenten liegt nach Bau (1996) bei ca. 28, was der Zusammensetzung von Chondriten entspricht. Die untersuchten Grafitschiefer fallen mit Y/Ho Werten von 32 – 35 in diesen Bereich.

Der Anstieg der schweren SEE in Probe ZE 04.2 kann durch das Auftreten des Minerals Xenotim erklärt werden. Wie im Kapitel der Mineralchemie beschrieben, baut dieses Phosphat schwere SEE, wie Gd, Dy, Ho, Er und Yb in die Kristallstruktur ein. Eine REM Untersuchung fand an dieser Probe nicht statt, jedoch liegt die Vermutung nahe, dass diese Probe einen höheren Anteil an Xenotim aufweist.

Wie auch bei der Diskussion der TOC – Karbonat – Schwefel – Beziehung beschrieben, lässt sich durch die geochemische Auswertung kein Trend vom Liegendem zum Hangendem erkennen. Die Verdünnung der Organik durch den Detritus war sehr wechselhaft und unregelmäßig, was sich in den Gehalten der SEE und anderer Detritus abhängiger Elemente zeigt.

8 GENESEMODELL

Die organische Substanz in Schwarzschiefern (Black Shales) besteht aus Phytoplankton, terrigenen Pflanzen und autotrophen Bakterien (Williams & Reimers, 1983). Die organische Produktion ist vom Nährstoffangebot abhängig und ist in gut durchmischten Gewässern (z.B. „upwelling zones“) am höchsten. Die Genese der Black Shales kann nach Wignall (1994) durch zwei verschiedene Modelle erklärt werden. Die Erhaltung der organischen Substanz ist ein entscheidender Faktor (Erhaltungsmodell). Berger (1979) sieht die Produktivität organischer Substanz als ausschlaggebende Bedingung (Produktivitätsmodell). Für die Erhaltung organischer Substanz in Black Shales sind nach Tyson (1987) folgende fünf Faktoren wichtig:

- Sedimenttextur und Korngröße
- Wassertiefe
- Sedimentationsrate
- Primäre Produktionsrate
- Sauerstoffzufuhr im Bodenwasser

Feinkörnige Sedimente mit geringer Porosität und Permeabilität können organische Substanz besser erhalten, da der Kontakt mit Oxidationsmitteln, wie gelöstem Sulfat oder Sauerstoff vermieden wird. Geringere Wassertiefen im Ablagerungsbereich führen zu einem kürzeren Aufenthalt der Organik in der Wassersäule. Dadurch ist sie dem Oxidationsprozess weniger lang ausgesetzt. Die Sinkgeschwindigkeit ist von der Korngröße der Partikel, Bewegungen in der Wassersäule und Salinität abhängig. Die Sedimentationsrate von Black Shales ist im Vergleich zu anderen Sedimenten eher gering (Creany & Passey, 1993). Muller & Suess (1979) sehen hohe Sedimentationsraten als Voraussetzung für die Erhaltung organischer Substanz in oxischen Milieus. Die Primärproduktion ist bei höherem Nährstoffangebot deutlich höher. Der Verbrauch von Sauerstoff durch die Organismen und die eingeschränkte Sauerstoffzufuhr können eine bodennahe, anoxische Zone bilden. Der Abbau der Organismen ist dort stark vermindert. Pedersen & Calvert (1990) schließen daher, dass sich Black Shales vor allem in Bereichen mit hoher Produktionsrate unter einer oxischen Wassersäule bilden.

Beim Erhaltungs-Modell wird die Konservierung der Organik durch eine geschichtete Wassersäule gewährleistet. Physio-chemische Parameter, wie Dichteunterschiede von Salz- und Süßwasser führen zu einer Schichtung, wobei der bodennahe Bereich anoxisch ist. Kennzeichnend für dieses Modell sind die geringe Primärproduktion und langsame Sedimentationsraten (100 – 10 cm / 1000 Jahre für Sedimente mit 60 % Porosität). Beim

Produktivitätsmodell ist die Wassersäule gut durchmischt. Das hohe Angebot an Nährstoffen und Sauerstoff führt zu einer erhöhten organischen Primärproduktion. Die Sedimentationsraten sind mit 1 – 10 m / 1000 Jahre für Sedimente mit 60 % Porosität deutlich höher (Wignall, 1994).

8.1 Genese der Zettlitzer Grafit-schiefer

Die Waldviertler Grafit-schiefer sind mit langgezogenen, in Metasedimente eingeschlossenen Marmorbändern assoziiert. Daraus lässt sich schließen, dass die Ablagerung auf einer Karbonatplattform am Kontinentalrand stattfand. Die Metasedimente (Gneis) stellen dabei den ehemaligen Küstenbereich dar, auf den das Meer transgressiv vorgedrungen ist und eine Karbonatplattform ausbildete. Die wiederkehrende Abfolge von Metasediment, Marmor und Grafit-schiefer deutet auf mehrere Transgressions- und Regressionszyklen hin.

Weber (1987) beschreibt die Ablagerung der Waldviertler Grafit-schiefer in einem abgeschnürten, marinen Becken mit stagnierenden, anoxischen Bedingungen. Temperaturschwankungen, Unterbindung des Wasseraustauschs und hydrothermale Lösungen werden für die Bildung des Redoxmilieus verantwortlich gemacht. Die Untersuchung der Grafit-schiefer aus Zettlitz zeigt jedoch, dass das Genesemodell von Weber (1987) für diese Grafit-schiefer nicht anwendbar ist. Die geringen S-Gehalte deuten auf einen vorwiegend oxischen Ablagerungsraum hin. Geochemische Beweise für hydrothermale Lösungen fehlen. Weber (1987) führt Metallanreicherungen, einen erhöhten Turmalin-Anteil und das Vorkommen von Amphiboliten in den Umgebungsgesteinen auf mineralisierte Hydrothermen zurück. Lediglich die mikroskopisch nachweisbaren Turmaline können als Hinweis darauf gewertet werden, Metallanreicherungen und Amphibolite treten im Untersuchungsgebiet nicht auf.

Die Grafit-schiefer der Bunten Serie sind kleinräumig und oft in Form von Linsen aufgeschlossen. Im Gegensatz dazu zeigen die Karbonate eine große Ausdehnung und erstrecken sich über weite Bereiche. Es lässt sich daraus schließen, dass die Ablagerung der Grafit-schiefer nicht auf der gesamten Karbonatplattform stattfand. Abb. 51 zeigt schematisch die Akkumulation der organisch-reichen Sedimente in einem kleinen Becken der Karbonatplattform. Die Becken können störungsbedingt oder durch lokale Absenkungen entstehen.

Die S-Gehalte und das Ni/Co Verhältnis sprechen für vorwiegend oxische Ablagerungsbedingungen der Grafit-schiefer. Der Zuwachs und das Absterben von Organismen sind in einer gut durchmischten, nährstoff- und sauerstoffreichen Wassersäule

ausgeglichen. Die dünnen Pyrit-Lagen stellen Indikatoren für kurze, euxinische Phasen dar. Diese können durch ein kurzzeitiges Überangebot an Nährstoffen oder durch wechselnde physikochemische Bedingungen entstehen. Die Organismen verbrauchen den gesamten Sauerstoff in der Wassersäule und es kommt zum Absterben und anaeroben Verhältnissen. Reduzierende Bedingungen können sich auch durch einen kurzzeitig eingeschränkten Wasseraustausch, Änderung der Physiochemie des Wassers oder Sedimenteintrag einstellen. Die Entwicklung der euxinischen Phasen ist wichtig für die Erhaltung der Organik. Da organische Substanz in sauerstoffreicher Umgebung von Bakterien abgebaut wird, ist der schnelle Wechsel der Redoxbedingungen entscheidend. Hohe Sedimentationsraten tragen ebenfalls dazu bei, die Organik schnell zu bedecken und den Kontakt zu den zersetzenden Bakterien zu unterbinden.

Da die Grafitschiefer nach Frank et al. (1990) ein proterozoisches Alter aufweisen, sollte sich die Organik aus marinen Organismen, wie Algen und Plankton zusammengesetzt haben. Nach Hofmann (1992) zeichnet sich die Paläobiologie des Oberproterozoikums typischerweise durch verzweigte Stromatolithen aus. Mikrofossilien und weiter entwickelte Vesikel sind charakteristisch zwischen 0,9 und 0,7 Milliarden Jahre (Ga). Näher zum Kambrium treten Hartschalen-Organismen, Metazoen, Kalkalgen und Skelett-Protisten auf.

Die Primärproduktion der Organik liegt im Ablagerungsbecken der Zettlitzer Grafitschiefer bei über 90 % (siehe Kapitel 7.2 TOC – Karbonat – Schwefel – Beziehung) und wurde durch detritischen Eintrag verdünnt. Der hohe Gehalt an Kyanit in den Grafitschiefern weist darauf hin, dass es sich um einen Al-reichen Detritus (z.B. lateritischer Boden) handelte, der aus dem Hinterland über Flüsse ins Meer transportiert wurde. Das damalige Küstengebiet und Hinterland bestand aus den heutigen Albit-reichen Metasedimenten (Gneis und Glimmerschiefer) und der hohe Al-Gehalt kann durch die chemische Verwitterung des Feldspats erklärt werden.

Der im ehemaligen Bergbauggebiet überlagernde Quarzit wird als Einschüttung von reinem Küstensand interpretiert. Die relativ dünne, darauffolgende Schicht aus Metasedimenten (siehe Profil in Abb. 27 a) deutet auf eine kurzweilige Regression des Meeres hin, bevor sich wieder eine Karbonatplattform ausbildete und die hangenden Karbonate gebildet wurden.

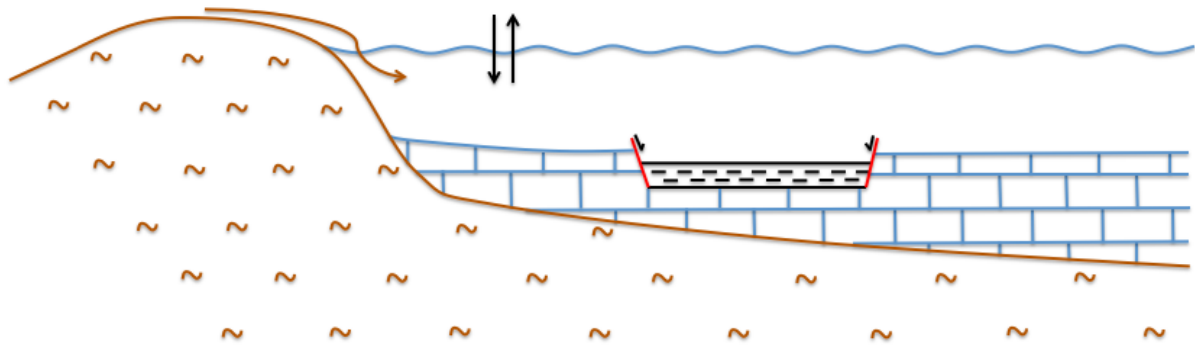


Abb. 51: Schematische Darstellung eines durch Störungen begrenzten Beckens in einer Karbonatplattform als Modell zur Entstehung der Zettlitzer Grafitschiefer.

Der Grafitschiefer im Bergbauggebiet unterscheidet sich vom Grafitlager nördlich der Thaya durch den unterschiedlichen Karbonat-Gehalt. Die Verdünnung der Organik erfolgte im nördlichen Grafit nicht durch den Detritus, sondern durch das Karbonat.

Nach der Ablagerung erfuhren die Sedimente eine metamorphe Überprägung, wobei die Pelite zu Gneis und Glimmerschiefer, die organisch-reichen Sedimente zu den Grafitschiefern und die Karbonate zu Kalzitmarmor umgewandelt wurden. Die amphibolitfazielle Metamorphose erfolgte nach Petrakakis (1997) im Zuge der variszischen Orogenese im Karbon. Untersuchungen an Grafit und nach dem Phengit-Barometer von Massonne & Schreyer (1987) ergaben PT-Bedingungen von $534 \pm 50 \text{ }^\circ\text{C}$ und 8 bis 12 kbar. Die postvariszische Schertektonik führte im Perm bis Oberkarbon schließlich zur lokalen Abschiebung der Zettlitzer Grafitschiefer und zur Intrusion von Pegmatiten in den Gneis (Fritz & Neubauer, 1993).

Die ermittelten PT-Bedingungen stimmen mit den publizierten Daten (z.B. Petrakakis, 1997) nicht überein. Schrauder et al. (1993) beschreibt für die Bunte Serie polymetamorphe Überprägungen mit einer variszischen Hauptmetamorphose ($700 - 800 \text{ }^\circ\text{C}$; 8 – 11 kbar) und einer folgenden retrograden Metamorphose bei $600 - 530 \text{ }^\circ\text{C}$ und 4 – 2,5 kbar. Der ermittelte Druck von 8 – 12 kbar stimmt demnach gut mit den PT-Bedingungen der Hauptmetamorphose überein, während die ermittelte Temperatur von $534 \pm 50 \text{ }^\circ\text{C}$ Bedingungen der nachfolgenden metamorphen Überprägung darstellen. Die Mineralparagenese der Nebengesteine deutet vor allem wegen des Skapolithes im Marmor auf deutlich höhere Temperaturen hin.

9 SCHLUSSFOLGERUNGEN

Die Grafitlagerstätte Zettlitz kann auf Grund der früheren wirtschaftlichen Bedeutung und der vorhandenen Ressourcen als bestes Beispiel des Grafitbezirks Bunte Serie (Weber, 1997) gesehen werden. Die einfache Zugänglichkeit zum ehemaligen Bergbaugebiet und die gute Aufschlussituation lassen die geologische Kartierung, Vermessung und Probenahme zu.

Die Grafitschiefer des Bergbaugebietes Zettlitz sind in einem durch Abschiebungen begrenzten Block aufgeschlossen und fallen mit 30° nach SW ein. Das Liegende wird durch konkordanten Kalzitmarmor und Gneis repräsentiert. Ein nicht abgebauter Hügel im SE des Abbaubereiches zeigt das Hangende mit Quarzit, Gneis, Glimmerschiefer und in den Gneis intrudierten Pegmatit. Die mikroskopische Untersuchung der Grafitschiefer mittels Polarisationsmikroskop und Rasterelektronenmikroskop zeigt Flinz-Grafit, Quarz und Feldspat (Orthoklas und Albit). Neben den bis zu 1 cm großen Kyanit-Kristallen und dünnen Pyrit-Lagen treten innerhalb der Matrix auch Gedrit, Phlogopit, Phengit, Dravit, Titanit und Zirkon auf. Rutil, Uraninit, Apatit, Xenotim, Monazit, Wolframit und Jarosit stellen weitere Akzessorien dar. Das Phengit-Thermometer schätzt einen Bildungsdruck zwischen 8 und 11 kbar. Der Gneis setzt sich aus Feldspat (vorwiegend Albit), Phlogopit, Tremolit, Rutil, Titanit und Zirkon zusammen. Im Pegmatit tritt neben der Hauptmassen aus Quarz und Feldspat dunkler Turmalin (Schörl) und Muskovit auf. Der Quarzit zeigt außer grobkörnigem Quarz noch dunkle Glimmer (Biotit). Im Kalzitarmor sind Kalzit, Phlogopit, Grafit-Flocken, Ca-reicher Skapolith (Mejonit) und Pyrit zu finden.

Die ramanspektroskopische Untersuchung des organischen Materials zeigt einen gut kristallisierten Grafit der Amphibolitfazies, der bei 534 °C (± 50 °C) gebildet wurde. Die LECO Analyse eines Profils durch den Bergbau führte zu TOC-, CaCO₃-, S- und Detritus-Gehalten. Das beprobte Profil erstreckt sich vom Liegenden im topografisch höheren Teil zum Hangenden im topografisch niedrigeren Teil des Bergbaus. Der durchschnittliche TOC-Gehalt liegt bei 30 % mit Höchstwerten von 61 %. Die CaCO₃-Werte sind größtenteils sehr gering. Die S-Gehalte liegen durchschnittlich bei 2 %. Es kann dabei kein Trend und keine Korrelation der untersuchten Werte erkannt werden. Die negative Korrelation von TOC und Detritus lässt auf einen Verdünnungseffekt der Organik durch den detritischen Eintrag schließen.

Geochemische Analysen (RFA und ICP-MS) zeigen, dass die chemische Zusammensetzung der Grafitschiefer der Zusammensetzung von gewöhnlichen Schwarzschiefern entspricht. Die biophilen Spurenelemente Mn, V, Co, Ni oder Mo sind nicht angereichert und nicht mit TOC korreliert. Hohe K₂O- und Al₂O₃-Gehalte deuten auf pelitische bis psammitische

Ausgangsgesteine hin. Durch das V/Cr Verhältnis können sapropelische Ablagerungsbedingungen angenommen werden. Das Ni/Co Verhältnis und die geringen S-Gehalte weisen auf ein oxisches Milieu hin.

Auf Basis aller Daten kann ein Genesemodell für die Zettlitzer Grafitschiefer erstellt werden. Die Ablagerung der Grafitschiefer erfolgte demnach unter vorwiegend oxidierenden Bedingungen in einem kleinen Becken einer Karbonatplattform. Die gut durchmischte, nährstoffreiche Wassersäule führt zu einer hohen organischen Primärproduktion (über 90 %), die durch Al-reichen, detritischen Eintrag verdünnt wurde. Die Erhaltung der Organik wurde durch kurze, euxinische Phasen gewährleistet, in denen sich die dünnen Pyritlagen in den Grafitschiefern gebildet haben. Die von Weber (1987) vermuteten hydrothermalen Prozesse konnten auf Grund fehlender Metallanreicherung nicht bestätigt werden.

Die proterozoischen Sedimente wurden während der variszischen Orogenese amphibolitfaziell überprägt. Die ermittelten PT-Bedingungen von 534 ± 50 °C und 7 – 11 kbar stellen dabei zwei verschiedene Metamorphosen dar. Der Druck repräsentiert die variszische Hauptmetamorphose. Bei der Temperatur muss davon ausgegangen werden, dass der Wert die nachfolgende, retrograde Metamorphose widerspiegelt. Die Metasedimente (Gneis und Glimmerschiefer), Kalzitmarmor, Quarzit und Grafitschiefer sind im Zuge der Metamorphosen aus ihren sedimentären Protolithen entstanden. Die postvariszische Extensionstektonik führte anschließend zur beobachteten geologischen Struktur der Zettlitzer Grafitschiefer.

9.1 Ausblick

Um das erstellte Genesemodell belegen zu können, ist eine flächendeckende geochemische Untersuchung der Grafitschiefer im Bergbauggebiet notwendig. Eine Analyse der Nebengesteine (Marmor, Metasedimente und Pegmatit) würde außerdem Aufschluss über deren chemische Zusammensetzung und Ablagerungsbedingungen geben.

Untersuchungen anderer Grafitlagerstätten in der Bunten Serie würden Erkenntnisse liefern, ob deren Ablagerung unter ähnlichen oder unterschiedlichen Bedingungen stattfand. Gleiche Bedingungen würden die Erstellung eines allgemein gültigen Genesemodells für die Bunte Serie erlauben.

Da das Alter der Protolithe noch nicht vollständig geklärt ist, kann vor allem aus U/Pb Verhältnissen in dem untersuchten Uraninit eine Altersbestimmung durchgeführt werden. Es muss jedoch überprüft werden, ob es sich um ein Bildungs- oder Metamorphosealter handelt.

Die Abschätzung der vorhandenen Ressourcen im Tagebau Zettlitz ist schwierig. Die tatsächliche Mächtigkeit des Grafitschiefers ist nur abschätzbar, da der liegende

Kalzitmarmor nicht in direktem Kontakt aufgeschlossen ist. Geoelektrische Methoden oder Bohrungen würden Aufschluss über die tatsächliche Schichtmächtigkeit und Ausdehnung des Grafites geben.

LITERATURVERZEICHNIS

- Bau, M. (1996): Controls on the fractionation of insovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 123, 323-333.
- Beran, A., Göd, R., Göttinger, M. Zemann, J. (1985): A scheelite mineralisation in calc-silicate rocks of the Moldanubikum (Bohemian Massif) in Austria. *Mineralogica Deposita*, 20, 16-22.
- Berger, W. H. (1979): Impact of deep-sea drilling on paleoceanography. In: Talwani et al. (Eds.): *Deep drilling results in the Atlantic Ocean: continental margins and paleoenvironments*. American Geophysical Union, 297-314.
- Berner, R.A. & Raiswell, R. (1983): Burial of organic carbon and pyrite sulfur in sediments over Phanerozoic time: a new theory. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47, 855-862, London.
- Berner, R. A. (1984): Sedimentary pyrite formation: an update. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, 605-615.
- Beyssac, O., Goffé, B., Chopin, C., Rouzaud, J. N. (2002): Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: a new geothermometer. *Journal of Metamorphic Geology*, 20, 859-871.
- Boschi, P. (2016): Bachelorarbeit an der Montanuniversität Leoben. In Vorbereitung.
- Cancado, L.G., Takai, K., Enoki, T., Endo, M., Kim, Y.A., Mizusaki, H., Speziali, N.L., Jorio, A., Pimenta, M.A. (2008): Measuring the degree of stacking order in graphite by Raman spectroscopy. *Carbon*, 46, 272-275.
- Creany, S. & Passey, Q. R. (1993): Recurring patterns of total organic carbon and source rock quality within a sequence stratigraphic framework. *AAPG Bulletin*, 77, 386-401.
- Deer, W. A., Howie, R. A., Zussman, J. (1992): *An Introduction to the Rock-Forming Minerals*. Second Edition, Addison Wesley Longman Limited, 696 S.
- Dill, H. (1986): Metallogenesis of early Palaeozoic graptolite shales from the Graefenthal Horst (northern Bavaria-Federal Republic of Germany). *Economic Geology*, 81, 889-903.

- Dumoulin, J. A., Slack, J. F., Whalen, M. T., Harris, A. G. (2011): Depositional setting and geochemistry of phosphorites and metalliferous black shales of the Carboniferous-Permian Lisburne Group, northern Alaska. U.S. Geological Survey Professional Paper, 1776-C, 64 S.
- Dypvik, H. (1984): Geochemical composition and depositional conditions of the Upper Jurassic and Lower Cretaceous Yorkshire clays, England. Geological Magazine, 121, 489-504.
- Ernst, W. (1970): Geochemical facies analysis. Elsevier, Amsterdam, 152 S.
- Finger, F. & Schubert, G. (2015): Die Böhmisches Masse in Österreich: Was gibt es Neues? Abhandlungen der geologischen Bundesanstalt, 64, 167-179, Wien.
- Finger, F. & Steyrer, H. P. (1995): A tectonic model for the eastern Variscides: indications from a chemical study of amphibolites in the south-eastern Bohemian Massif. Geologica Carpathica, 46, 137-150, Bratislava.
- Finger, F. & von Quadt, A. (1995): U/Pb ages of zircons from a plagiogranite-gneiss in the south-eastern Bohemian Massif, Austria – further evidence for an important early Paleozoic rifting episode in the eastern Variscides. Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen, 75, 265-270, Zürich.
- Frank, W., Hammer, S., Popp, F., Scharbert, S., Thöni, M. (1990): Isotopengeologische Neuergebnisse zur Entwicklungsgeschichte der Böhmisches Masse: Proterozoische Gesteinsserien und Variszische Hauptorogenese. Österreichische Beiträge zur Meteorologie und Geophysik, 3, 185-228.
- Frasl, G. (1970): Zur Metamorphose und Abgrenzung der Moravischen Zone im niederösterreichischen Waldviertel. Nachrichten der Deutschen Geologischen Gesellschaft, 2, 55-61, Tübingen.
- Friedl, G., Cooke, R. A., Finger, F., McNaughton, N. J., Fletcher, I. R. (2004): Pre-Variscan geological events in the Austrian part of the Bohemian Massif deduced from U-Pb zircon ages. International Journal of Earth Sciences, 93, 802-823, Berlin.
- Fritz, H. & Neubauer, F. (1993): Kinematics of crustal stacking and dispersion in the south-eastern Bohemian Massif. Geologische Rundschau, 82, 556-565.
- Fuchs, G. (1976): Zur Entwicklung der Böhmisches Masse. Jahrbuch der Geologischen Bundesanstalt, 119, 45-61, Wien.

- Fuchs, G. & Matura, A. (1980): Die Böhmisches Masse in Österreich. In: Oberhauser, R. (Hrsg.): Der geologische Aufbau Österreichs, 121-143, Wien – New York (Springer).
- GBA (1987): Geologische Karte der Republik Österreich 1:50.000. Kartenblatt 7: Gross-Siegharts. (Hrsg.): Geologische Bundesanstalt, Wien. Aufgenommen von Jenček, V.; Matějovská, O.; Thiele, O.
- Gebauer, D. & Friedl, G. (1994): A 1.38 Ga protolith age for the Dobra orthogneiss (Moldanubian Zone of the southern Bohemian Massif, NE-Austria): evidence from ion-microprobe (SHRIMP) dating of zircon. *Journal of the Czech Geological Society*, 39, 34-35, Prag.
- Gerdes, A. & Finger, F. (2005): Über die ältesten Zirkone Österreichs und neue Möglichkeiten in der Grundgebirgsforschung durch Einsatz moderner Laser-Ablation-ICP-MS Zirkonanalytik. *Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft*, 151, 44, Wien.
- Göd, R. (1989): A Contribution to the mineral potential of the southern Bohemian Massif (Austria). *Archiv für Lagerstättenforschung der Geologischen Bundesanstalt*, 11, 147-153.
- Goldmann, Ch. (2007): Grafitvorkommen in Niederösterreich – Geologie und Genese. *MEFOS*, 33, 16-24.
- Goldsmith, J R. & Newton, R. C. (1977): Scapolite-plagioclase stability at high pressures and temperatures in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{CaCO}_3 - \text{CaSO}_4$. *American Mineralogist*, 62, 1063-1081.
- Götzinger, M. A. (1987): Vermiculitvorkommen der Böhmisches Masse in Österreich und ihre Entstehung. *Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft*, 132, 135-156.
- Haskin, M. A. & Haskin, L. A. (1966): Rare earths in European shales; a redetermination. *Science*, 154, 507-509.
- Höck, V. (1999): Der geologische Bau des Grundgebirges. In: Steininger, F. F. (Hrsg.): *Erdgeschichte des Waldviertels*. 2. Auflage, Schriftenreihe des Waldviertler Heimatbundes, 38, 200 S., Horn.
- Hoefs, J. (1987): *Stable isotope geochemistry*. Springer, Berlin Heidelberg New York Tokyo, 208 S.

- Hofmann, H. J (1992): Summary: current status of Proterozoic Biostratigraphy. In: Schopf, J. W. & Klein, C. (Eds.): The Proterozoic Biosphere, A Multidisciplinary Study, Cambridge University Press, 513-514.
- Högelsberger, H. (1989): Die Marmore und Kalksilikatgesteine der Bunten Serie – Petrologische Untersuchungen und geologische Konsequenzen. Jahrbuch der Geologischen Bundesanstalt, 132, 213-230.
- Hohn, M. (2007): Grafitbergbau Mühldorf in NÖ. MEFOS, 33, 4-14.
- Holdaway, M. J. (1971): Stability of andalusite and the aluminum silicate phase diagram: American Journal of Science, 271, 97-131.
- Holzer, H. (1961): Geologische Beobachtungen an niederösterreichischen Graphitlagerstätten. Verhandlungen der Geologischen Bundesanstalt, 1, 90 S., Wien.
- Janda, I. (1959): Beitrag zur Geochemie des Graphites. Dissertation an der Universität Wien, 112 S.
- Janda, I. & Schroll, E. (1960): Geochemische Untersuchungen an Graphitgesteinen. Report International Geological Congress Part I, 40-53, Kopenhagen.
- Ketris, M. P. & Yudovich, Y. E. (2009): Estimations of Clarkes for carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals. International Journal of Coal Geology, 78, 135-148.
- Klötzli, U. S., Frank, W., Scharbert, S., Thöni, M. (2000): The evolution of the SE Bohemian Massif based on geochronological data: a review. Jahrbuch der Geologischen Bundesanstalt, 141, 377-394, Wien.
- Krenn, E. & Finger, F. (2010): Unusually Y-rich monazite-(Ce) with 6-14 wt. % Y_2O_3 in a granulite from the Bohemian Massif: implications for high temperature monazite growth from the monazite-xenotime miscibility gap thermometry. Mineralogical Magazine, 74/2, 217-225, London.
- Kwieceńska, B., Peterson, H. (2004): Graphite, semi-graphite, natural coke, and natural char classification – ICCP system. International Journal of Coal Geology, 57, 99-116.
- Lespade, P., Marchand, A., Couzi, M., Cruege, F. (1984): Caractérisation de matériaux carbonés par microspectrométrie Raman. Carbon, 22, 375-385.

- Lindner, M. & Finger, F. (2015): Die präkambrischen Orthogneise des Waldviertels und ihre Geochemie. *Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft*, 161, 13-142, Wien.
- Lünsdorf, N. K. (2015): Geothermometry by Raman spectroscopy of dispersed organic matter. PhD thesis, Universität Göttingen, 113 S.
- Lünsdorf, N. K. (2016): Raman spectroscopy of dispersed vitrinite – Methodical aspects and correlation with reflectance. *International Journal of Coal Geology*, 153, 75-88.
- Lünsdorf, N. K., Lünsdorf, J. O. (2014): Automated curve-fitting of Raman spectra by an iterative, randomized approach applied to carbonaceous matter and minerals. Abstract for the 11th GeoRaman International Conference, 15.-19. Juni, St. Louis, Missouri, USA.
- Lünsdorf, N. K., Dunkl, I., Schmidt, B. C., Rantitsch, G., Eynatten, H. von (2014): Towards a higher comparability of geothermometric data obtained by Raman spectroscopy of carbonaceous material. Part I: Evaluation of biasing factors. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 38, 73-94.
- Luque, F. J., Huizenga, J.-M., Crespo-Feo, E., Wada, H., Ortega, L., Barrenechea, J. F. (2014): Vein graphite deposits: geological settings, origin, and economic significance. *Miner Deposita*, 49, 261-277.
- Massonne, H.-J. & Schreyer, W. (1987): Phengite geobarometry based on the limiting assemblages with K-feldspar, phlogopite and quartz. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 96, 212-224.
- Massonne, H.-J. & Szpurka, Z. (1997): Thermodynamic properties of white micas on the basis of high-pressure experiments in the systems K_2O - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O and K_2O - FeO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O . *Lithos*, 41, 229-250.
- Matura, A. (2003): Zur tektonischen Gliederung der variszischen Metamorphite im Waldviertel Niederösterreichs. *Jahrbuch der Geologischen Bundesanstalt*, 143, 221-225, Wien.
- Morauf, W. & Jäger, E. (1982): Rb-Sr whole rock ages for the Bitesch Gneis, Moravikum. *Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen*, 62, 327-334, Zürich.
- Muller, P. J. & Suess, E. (1979): Productivity, sedimentation rate, and sedimentary organic matter in the oceans – I. Organic carbon preservations. *Deep Sea Research*, 26A, 1347-1362.

- Murray, R. W., Buchholtz Ten Brink, M. R., Jone, D. L., Gerlach, D. C., Price Russ III, G. (1990): Rare earth elements as indicators of different marine depositional environments in chert and shale. *Geology*, 18, 268-271.
- Murray, R. W., Buchholtz Ten Brink, M. R., Gerlach, D. C., Price Russ III, G., Jones, D. L. (1991): Rare earth, major, and trace elements in chert from the Franciscan Complex and Monterey Group, California: Assessing REE sources to fine-grained marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 1875-1895.
- Nance, R. D., Gutierrez-Alonso, G., Duncan Keppie, J., Linnemann, U., Murphy, J. B., Quesada, C., Strachan, R. A., Woodcock, N. H. (2013): Evolution of the Rheic Ocean. *Gondwana Research*, 17/2-3, 194-222, Beijing.
- O'Brien, P. J. (2000): The fundamental Variscan problem: high-temperature metamorphism at different depths and high-pressure metamorphism at different temperatures. In: Franke, W., Haak, V., Oncken, O., Tanner, D. (Eds): *Orogenic Processes: Quantification and Modelling in the Variscan Belt*. Geological Society of London, Special Publication, 179, 369-386, London.
- Pacltová, B. (1981): Die Bedeutung der Mikropaläobotanik und Paläopalynologie für die Kristallinuntersuchungen. *Zemny plin a nafta*, 26 (4), 550-560, Prag.
- Pašava, J., Hladíková, J., Dobeš, P. (1996): Origin of Proterozoic Metal-Rich Black Shales from the Bohemian Massif, Czech Republic. *Economic Geology*, 91, 63-79.
- Pedersen, T. F. & Calvert, S. E. (1990): Anoxia vs. Productivity: what controls the formation of organic carbon-rich sediments and sedimentary rocks? *AAPG Bulletin*, 74, 454-466.
- Petrakakis, K. (1988): Die Metamorphosebedingungen im südlichen Bereich der Bunten Serie. *Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft*, 133, 67-81.
- Petrakakis, K. (1997): Evolution of Moldanubian rocks in Austria: review and synthesis. *Journal of Metamorphic Geology*, 15, 203-222.
- Petrakakis, K. & Jawecki, C. (1995): High-grade metamorphism and retrogression of Moldanubian granulites, Austria. *European Journal of Mineralogy*, 7, 1183-1203.
- Pichlhöfer, R. (1985): Montangeologische Untersuchungen der Graphitlagerstätte Weinberg bei Amstall in NÖ. Diplomarbeit an der Montanuniversität Leoben, 135 S.
- Polegeg, S. (1987): Beurteilung von Graphitvorkommen im Waldviertel: Endbericht.

- Rantitsch, G., Lämmerer, W., Fisslthaler, E., Mitsche, S., Kaltenböck, H. (2016): On the discrimination of semi-graphite and graphite by Raman spectroscopy. *International Journal of Coal Geology*, 159, 48-56.
- Ricken, W. (1993): Sedimentation as a three-component system. *Organic Carbon, Carbonate, Noncarbonate. Lecture Notes in Earth Sciences*, 51, 211 S., Berlin.
- Rollinson, H. R. (1993): *Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation*. Longman, Edinburgh Gate, 352 S.
- Rudnick, R. L. & Gao, S. (2003): Composition of the Continental Crust. *Treatise on Geochemistry*, 3, 1-64.
- Schrauder, M., Beran, A., Hoernes, S., Richter, W. (1993): Constraints on the Origin and the Genesis of Graphite-Bearing Rocks From the Variegated Sequence of the Bohemian Massif (Austria). *Mineralogy and Petrology*, 49, 175-188.
- Slack, J. F., Selby, D., Dumoulin, J. A. (2015): Hydrothermal, Biogenic, and Seawater Components in Metalliferous Black Shales of the Brooks Range, Alaska: Syndimentary Metal Enrichment in a Carbonate Ramp Setting. *Economic Geology*, 110, 653-675.
- Stampfli, G. M., Hochard, C., Verard, C., Wilhelm, C., von Raumer, J. (2013): The formation of Pangea. *Tectonophysics*, 593, 1-19, Amsterdam.
- Steffan, J. (1944): *Die Grafitvorkommen des Waldviertels*. Dissertation an der Technischen Hochschule Wien, 80 S.
- Suess, F. E. (1903): Bau und Bild der Böhmisches Masse. In: Diener, C. (Hrsg.): *Bau und Bild Österreichs*. Tempsky-Freytag, 322 S., Wien.
- Suess, F. E. (1912): Die moravischen Fenster und ihre Beziehung zum Grundgebirge des Hohen Gesenke. *Denkschrift kk Akad Wiss math naturwiss Kl*, 83, 541-631.
- Tait, J. A., Bachtadse, V., Franke, W., Soffel, H. C. (1997): Geodynamic evolution of the European Variscian fold belt: palaeomagnetic and geological constraints. *Geologische Rundschau*, 86, 585-598, Stuttgart.
- Thiele, O. (1984): Zum Deckenbau und Achsenplan des Moldanubikums der Südlichen Böhmisches Masse (Österreich). *Jahrbuch der Geologischen Bundesanstalt*, 126/4, 513-523, Wien.

- Thinschmidt, A. (2007): Forschungsprojekt: Neubearbeitung der Mineralvorkommen Niederösterreichs. MEFOS-Programm 2007: IV – V, Wien.
- Tyson, R. V. (1987): The genesis and palynofacies characteristics of marine petroleum source rocks. In: Brooks, J. R. V. & Fleet, A. J. (Eds.): Marine petroleum source rocks. Geological Society Special Publication, 26, 47-68.
- Wagner, S. (2009): Geochemische Charakteristik sulfidführender Mineralisationen der Böhmisches Masse mit besonderer Berücksichtigung der Isotopengeochemie. Magisterarbeit an der Universität Wien, 60 S.
- Wasson, J. & Kallemeyen, G. (1988): Compositions of chondrites. Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 325, 535-544.
- Weber, A. (1987): Die geologischen Grundlagen des Grafitbergbaues in Niederösterreich. In: Kusternig, A. (Ed.): Bergbau in Niederösterreich. NÖ Schriften, 10, 369-387, Wien.
- Weber, L. (Hrsg.) (1997): Handbuch der Lagerstätten der Erze, Industriemineralien und Energierohstoffe. Archiv für Lagerstättenforschung der Geologischen Bundesanstalt, 19, 607 S., Wien.
- Weiß, A. (1987): Zur Geschichte der niederösterreichischen Grafitbergbaue. In: Kusternig, A. (Ed.): Bergbau in Niederösterreich. NÖ Schriften, 10, 389-407, Wien.
- Wignall, P. B. (1994): Black Shales: Oxford Monographs on Geology and Geophysics, 30, 127 S.
- Williams, L. A. & Reimers, C. (1983): Role of bacterial mats in oxygen-deficient marine basins and coastal upwelling regimes: preliminary report. Geology, 11, 267-269.
- Winchester, J. A., Pharaoh, T. C., Verniers, J. (2002): Palaeozoic amalgamation of central Europe. An introduction and synthesis of new results from recent geological and geophysical investigations. In: Winchester, J. A., Pharaoh, T. C., Verniers, J. (Eds.): Palaeozoic Amalgamation of Central Europe. Geological Society of London, Special Publication, 201, 1-18, London.
- Ziegler, P. A. (1986): Geodynamic model for the Palaeozoic crustal consolidation of Western and Central Europe. Tectonophysics, 126, 303-328, Amsterdam.

Zirkl, E. J. (1961): Vorläufiger Bericht über die mineralogischen Untersuchungen einiger Graphitvorkommen aus dem niederösterreichischen Waldviertel. Verhandlungen der Geologischen Bundesanstalt, 1, 99 S.

WEBSEITEN

www.austrianmap.at (Stand: 21.03.2016)

www.droneproject.at (Stand: Mai 2016)

Anhang A Geologische Karte des Grafitbergbaus Zettlitz

Befindet sich am Ende der Arbeit

Anhang B Probenkarte des Grafitbergbaus Zettlitz

Befindet sich am Ende der Arbeit

Anhang C Probenliste

Die Liste zeigt die Koordinaten (Latitude und Longitude) der einzelnen Probenlokalitäten, die Gesteinsbezeichnung, sowie die jeweils durchgeführten Untersuchungen. GrS = Grafit-schiefer; GS = Glimmerschiefer; Gn = Gneis; Qu = Quarzit; M = Marmor; Peg = Pegmatit. DS = Dünnschliff; RS = Ramanspektroskopie; AAS = Atomabsorptionsspektroskopie; LECO = LECO Analyse; RFA = Röntgenfluoreszenzanalyse; ICP-MS = ICP-MS Analyse.

Proben-lokalität	Lat	Lon	Proben Nr.	Gestein	Methode					
1	48,82924698	15,56883202	ZE 01.1	GrS				LECO		
			ZE 01.2	GrS	DS			LECO		
			ZE 01.3	GrS				LECO		
			ZE 01.4	GrS						
2	48,828934	15,56922304	ZE 02.1	GrS		AAS	LECO			
3	48,82890601	15,56912103	ZE 03.1	GrS				LECO		
			ZE 03.2	GrS	DS			LECO		
			ZE 03.3	GrS		AAS		LECO		
			ZE 03.4	GS						
4	48,82925604	15,56876899	ZE 04.1	GrS				LECO		
			ZE 04.2	GrS		AAS	LECO	RFA	ICP-MS	
5	48,829206	15,56859598	ZE 05.1	GrS	DS		LECO			
6	48,82917196	15,56855801	ZE 06.1	GrS		AAS		LECO		
			ZE 06.2	GrS				LECO		
			ZE 06.3	GrS				LECO		
7	48,82913802	15,56850898	ZE 07.1	GrS		AAS	LECO	RFA	ICP-MS	
			ZE 07.2	GrS	DS			LECO		
			ZE 07.3	GrS				LECO		
			ZE 07.4	GrS	DS			LECO		
8	48,82909401	15,56832802	ZE 08.1	GrS				LECO		
			ZE 08.2	GrS	DS	AAS		LECO		
9	48,82908496	15,56831997	ZE 09.1	GrS				LECO		
10	48,82906702	15,56830597	ZE 10.1	GrS	DS	RS	AAS	LECO	RFA	ICP-MS
			ZE 10.2	GrS				LECO		
11	48,82901698	15,56807798	ZE 11.1	GrS		AAS		LECO		
			ZE 11.2	GrS	DS			LECO		
12	48,82901296	15,56804404	ZE 12.1	GrS				LECO		
			ZE 12.2	GrS				LECO		

13	48,828976	15,56795703	ZE 13.1 ZE 13.2 ZE 13.3	GrS GrS GrS	DS	LECO RFA ICP-MS LECO AAS LECO
14	48,82648498	15,56845701	ZE 14.1	M		
15	48,82815097	15,56632801	ZE 15.1	Gn	DS	
16	48,82847602	15,56642298	ZE 16.1	Qu	DS	
17	48,82856696	15,567836	ZE 17.1 ZE 17.2	Qu + Gn Peg	DS DS	
18	48,828546	15,56834998	ZE 18.1 ZE 18.2	GrS GrS	DS	LECO LECO
19	48,82832699	15,568296	ZE 19.1	Peg		
20	48,82882504	15,56943996	ZE 20.1	Gn		
21	48,83042196	15,56978504	ZE 21.1	Gn	DS	
22	48,82784796	15,57295298	ZE 22.1	Gn		
23	48,83325898	15,56724499	ZE 23.1	Qu		
24	48,82939601	15,568038	ZE 24.1	GrS		LECO
25	48,82714396	15,56939403	ZE 25.1	M		
26	48,82594401	15,57104702	ZE 26.1	M	DS	
27	48,829078	15,56548102	ZE 27.1	M		
28	48,83288297	15,563249	ZE 28.1	M	DS	
29	48,83467301	15,56893302	ZE 29.1	GrS	DS	AAS LECO RFA ICP-MS
			ZE 2014 ZE 2016	GrS GrS	DS DS	

Anhang D Ergebnisse und Auswertung der EDX Analysen

Probe Mineral	ZE 10.1 Kfs	ZE 18.1 Kfs	ZE 21.1 Kfs	ZE 2014 Kfs	ZE 2014 Kfs	ZE 10.1 Plg	ZE 11.1 Plg	ZE 21.1 Plg	ZE 2014 Plg
F				0,09		0,04			
Na ₂ O	1,36	1,19		1,93	1,16	9,48	10,89	11,58	9,82
Al ₂ O ₃	18,54	19,13	19,02	18,52	18,77	22,43	20,25	20,26	25,15
SiO ₂	62,33	64,62	64,05	64,96	63,66	59,92	62,51	68,50	64,51
K ₂ O	18,50	13,19	12,24	16,33	14,41			0,14	
CaO	0,39					4,13	1,73	0,27	5,37
FeO	0,07	0,23							
Σ₁	101,19	98,36	95,31	101,83	98,00	96,00	95,38	100,75	104,85
O	8	8	8	8	8	8	8	8	8
F				0,01	0,00	0,01			
Na	0,12	0,11		0,17	0,11	0,85	0,98	0,97	0,81
Al	1,02	1,04	1,06	1,00	1,04	1,22	1,10	1,04	1,26
Si	2,92	2,99	3,02	2,97	2,98	2,77	2,89	2,97	2,73
K	1,10	0,78	0,74	0,95	0,86			0,01	
Ca	0,02					0,20	0,09	0,01	0,24
Fe ²⁺	0,00	0,01							
ApF	5,19	4,93	4,82	5,10	4,98	5,05	5,05	5,00	5,04

Probe	ZE 05.1	ZE 10.1	ZE 2014	ZE 11.1	ZE 10.1	ZE 13.1	ZE 28.1	ZE 21.1	ZE 10.1	ZE 29.1	ZE 29.1
Mineral	Ky	Ky	Ky	Syl	Phi	Phi	Phi	Phi	Mus	Mus	Mus
F					1,0	0,7	2,2		0,0		
Na ₂ O				0,7	0,4	0,4	0,3			0,2	0,1
MgO					24,0	27,8	25,4	21,7	3,3	3,4	4,2
Al ₂ O ₃	62,2	64,1	61,4		17,8	19,8	11,9	12,6	28,0	28,9	28,0
SiO ₂	35,4	36,1	35,8		39,3	44,2	39,8	42,4	49,4	50,2	55,0
Cl				15,9	0,2						
K ₂ O				21,4	11,8	9,1	10,0	6,7	9,8	10,9	8,2
TiO ₂					2,1	1,3	0,7	1,6			0,2
FeO					1,2	0,5	4,0	9,0	0,8	0,7	2,1
Σ₁	97,6	100,2	97,3	38,0	97,7	103,7	94,4	94,0	91,3	94,2	97,8
O	5	5	5	2	22	22	22	22	22	22	22
F					0,4	0,3	1,0		0,0		
Na				0,1	0,1	0,1	0,1			0,0	0,0
Mg					4,9	5,2	5,4	4,6	0,7	0,7	0,8
Al	2,0	2,0	2,0		2,9	2,9	2,0	2,1	4,5	4,6	4,2
Si	1,0	1,0	1,0		5,4	5,6	5,7	6,1	6,8	6,7	7,0
Cl				1,3	0,0						
K				1,3	2,1	1,5	1,8	1,2	1,7	1,9	1,3
Ti					0,2	0,1	0,1	0,2			0,0
Fe ²⁺					0,1	0,0	0,5	1,1	0,1	0,1	0,2
ApF	3,0	3,0	3,0	2,7	16,2	15,7	16,7	15,3	13,8	13,9	13,6

Probe	ZE 21.1	ZE 21.1	ZE 21.1	ZE 21.1	ZE 21.1	ZE 21.1	ZE 21.1	ZE 21.1	ZE 29.1	ZE 29.1	ZE 29.1
Mineral	Tre	Tre	Tre	Tre	Tre	Tre	Tre	Tre	Ged	Ged	Ged
Na ₂ O	1,3	0,4	0,7	0,5	1,2	0,5	0,7	0,2	0,3	0,3	0,4
MgO	20,8	17,2	21,3	20,3	18,2	19,9	17,6	17,0	6,2	7,0	12,8
Al ₂ O ₃	1,8	0,2	1,0	0,7	0,4	0,5	0,3	0,3	9,8	8,8	9,7
SiO ₂	57,3	54,5	59,2	56,9	54,0	53,4	52,9	53,8	48,0	50,1	55,4
K ₂ O									0,2	0,3	0,2
CaO	12,0	13,4	14,0	13,8	11,7	13,2	12,3	13,6	2,9	3,1	3,1
TiO ₂										0,4	0,1
FeO	5,6	12,7	7,7	7,1	10,8	7,0	11,3	8,5	21,6	20,5	12,5
Σ₁	98,8	98,4	104,0	99,4	96,4	94,5	95,1	93,3	88,9	90,5	94,2
O	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23
Na	0,3	0,1	0,2	0,1	0,3	0,1	0,2	0,0	0,1	0,1	0,1
Mg	4,3	3,7	4,2	4,2	3,9	4,3	3,9	3,8	1,5	1,6	2,7
Al	0,3	0,0	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	1,8	1,6	1,6
Si	7,9	7,8	7,8	7,9	7,8	7,8	7,8	8,0	7,7	7,8	7,9
K									0,0	0,1	0,0
Ca	1,8	2,1	2,0	2,0	1,8	2,1	1,9	2,2	0,5	0,5	0,5
Ti										0,1	0,0
Fe ²⁺	0,6	1,5	0,8	0,8	1,3	0,9	1,4	1,0	2,9	2,7	1,5
ApF	15,2	15,2	15,2	15,2	15,3	15,2	15,3	15,0	14,5	14,4	14,4

Probe Mineral	ZE 10.1 Kln	ZE 21.1 Ttn	ZE 2014 Zrn	ZE 05.1 Zrn	ZE 05.1 Zrn	ZE 10.1 Zrn	ZE 10.1 Zrn	ZE 13.1 Zrn	ZE 21.1 Zrn
F		0,14							
MgO	0,48								
Al ₂ O ₃	38,95	0,67		0,76					
SiO ₂	51,26	26,30	28,63	32,79	29,00	23,71	32,22	28,74	31,56
K ₂ O	0,27								
CaO		30,16	1,42	1,11	1,00	0,60			
TiO ₂		43,77							
FeO			3,94			0,95			
ZrO ₂			65,09	43,28	65,53	53,66	67,07	57,63	66,44
HfO ₂							6,62		
PbO									0,24
ThO ₂				0,06	0,29	0,11		0,15	
UO ₂			1,17		0,76	0,52	0,82	0,22	
Σ₁	90,96	101,04	100,25	78,00	96,58	79,55	106,73	86,74	98,24
O	14	9	4	4	4	4	4	4	4
F		0,03							
Mg	0,06								
Al	3,73	0,05		0,03					
Si	4,17	1,56	0,91	1,19	0,94	0,93	0,96	1,01	0,99
K	0,03								
Ca		1,91	0,05	0,04	0,03	0,03			
Ti		1,95							
Fe ²⁺			0,10			0,031			
Zr			1,01	0,77	1,04	1,03	0,98	0,99	1,01
Hf							0,06		
Pb									0,002
Th				0,000	0,002	0,001		0,001	
U			0,01		0,005	0,005	0,005	0,002	
ApF	7,98	5,49	2,08	2,03	2,02	2,03	2,00	2,00	2,00

Probe Mineral	ZE 28.1 Skp	ZE 28.1 Skp	ZE 28.1 Skp	ZE 2014 Drv	ZE 2014 Drv	ZE 2014 Drv	ZE 2014 Drv
Na ₂ O	2,15	2,52	3,35	2,39	2,83	0,83	2,48
MgO		0,06	0,17	12,10	12,85	3,87	10,84
Al ₂ O ₃	27,07	23,94	25,39	35,11	40,33	12,60	32,56
SiO ₂	47,79	36,66	43,54	39,77	43,08	81,79	36,47
SO ₃			0,03				
Cl	0,29	0,17	0,59				
K ₂ O		0,22	0,36	0,07			
CaO	26,87	22,56	22,54	1,02	1,09		0,93
TiO ₂				0,43			0,52
MnO	0,17						
FeO	0,36	0,11	0,02	0,09			0,43
B ₂ O ₃				11,62	12,81	13,65	10,73
Σ₁	104,70	86,24	95,99	102,60	112,99	112,74	94,96
O	51	51	51	30	30	30	30
Na	1,21	1,75	2,06	0,69	0,74	0,20	0,78
Mg		0,03	0,08	2,70	2,60	0,73	2,62
Al	9,30	10,08	9,51	6,19	6,45	1,89	6,22
Si	13,93	13,10	13,84	5,95	5,85	10,41	5,91
S			0,01				
Cl	0,14	0,10	0,32				

K		0,10	0,15	0,13			
Ca	8,39	8,64	7,68	0,16	0,16		0,16
Ti				0,05			0,06
Mn	0,04						
Fe ²⁺	0,09	0,03	0,01	0,01			0,06
B				3,00	3,00	3,00	3,00
ApF	33,10	33,83	33,65	18,88	18,80	16,24	18,81

Probe Mineral	ZE 05.1 Rt	ZE 10.1 Rt	ZE 13.1 Rt	ZE 18.1 Rt	ZE 29.1 Rt	ZE 10.3 Ur
TiO ₂	98,78	105,83	101,51	99,42	100,78	
V ₂ O ₅			0,34	1,69	0,53	
Cr ₂ O ₃					0,24	
FeO				0,3		
Nb ₂ O ₅				0,19		
PbO						9,51
ThO ₂						4,11
UO ₂						85,25
Σ₁	98,78	105,83	101,85	101,60	101,55	98,87
O	2	2	2	2	2	2
Ti	1,00	1,00	1,00	0,98	0,99	
V			0,003	0,01	0,01	
Cr					0,002	
Fe				0,003		
Nb				0,001		
Pb						0,12
Th						0,04
U						0,90
ApF	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,06

Probe Mineral	ZE 11.1 Ap	ZE 10.1 Xe	ZE 05.1 Xe	ZE 2014 Mnz	ZE 10.1 Mnz
F	1,02				
Al ₂ O ₃			0,75		
P ₂ O ₅	38,71	34,08	35,97	28,79	33,01
Cl	3,81				
CaO	56,58				
Y ₂ O ₃		39,50	44,90		
La ₂ O ₃				17,95	16,90
Ce ₂ O ₃				31,18	30,05
Nd ₂ O ₃				13,30	11,05
Sm ₂ O ₃					4,40
Gd ₂ O ₃		2,37			
Dy ₂ O ₃		5,57			
Ho ₂ O ₃		1,92	1,13		
Er ₂ O ₃		5,41	3,82		
Yb ₂ O ₃		5,93	6,71		
ThO ₂			0,38	3,57	2,76
UO ₂		1,69	3,84		
Σ₁	100,12	96,48	97,50	94,79	98,17
O	24	4	4	4	4
F	0,52				
Al			0,03		
P	5,28	1,01	1,01	1,01	1,06
Cl	1,04				

Ca	9,76				
Y		0,74	0,79		
La				0,27	0,24
Ce				0,47	0,42
Nd				0,20	0,15
Sm					0,06
Gd		0,03			
Dy		0,06			
Ho		0,02	0,01		
Er		0,06	0,04		
Yb		0,06	0,07		
Th			0,003	0,03	0,02
U		0,01	0,03		
ApF	16,60	1,99	1,98	1,98	1,95

Probe Mineral	ZE 10.1	ZE 10.1	ZE 10.1	ZE 13.1
	Jar	Jar	Jar	Jar
Na ₂ O			1,38	
Al ₂ O ₃		1,92	1,65	
SiO ₂	0,57	3,93		0,51
P ₂ O ₅	0,50	2,00	2,12	1,16
SO ₃	31,75	29,58	28,48	36,28
K ₂ O	7,85	7,94	6,04	9,29
TiO ₂	1,33			2,45
Fe ₂ O ₃	54,35	49,61	51,36	52,69
Σ₁	96,35	94,98	91,03	102,38
O	11,00	11,00	11,00	11,00
Na			0,22	
Al		0,17	0,16	
Si	0,04	0,30		0,04
P	0,03	0,13	0,15	0,07
S	1,85	1,71	1,75	1,94
K	0,78	0,78	0,63	0,85
Ti	0,08			0,13
Fe ³⁺	3,17	2,87	3,16	2,83
ApF	5,94	5,96	6,06	5,85

Probe Mineral	ZE 29.1	ZE 29.1	ZE 29.1	ZE 28.2
	Kal	Kal	Kal	Kal
MgO	0,03	3,28	0,06	0,94
CaO	71,15	67,43	71,78	70,40
MnO	0,22	0,02		
FeO	0,16	0,20	0,39	0,45
SrO	0,48	0,05	0,23	0,21
Σ₁	72,04	70,98	72,46	72,00
O	3,00	3,00	3,00	3,00
Mg	0,002	0,19	0,003	0,05
Ca	2,97	2,80	2,98	2,93
Mn	0,01			
Fe ²⁺	0,01	0,01	0,01	0,01
Sr	0,01		0,01	0,005
ApF	3,00	3,00	3,00	3,00

Probe	ZE 10.1	ZE 18.1	ZE 18.1	ZE 18.1	ZE 2014	ZE 2014	ZE 2014	ZE 2014	ZE 2014	ZE 2014	ZE 2014
Mineral	Py	Py	Py	Py	Py	Py	Py	Py	Py	Py	Py
Si	0,2										
O					4,1	2,7					
S	50,5	49,8	51,9	44,4	49,2	50,2	50,7	45,8	50,0	50,7	51,1
Fe	50,3	49,1	47,6	44,2	46,6	47,5	45,5	44,9	46,6	44,2	41,9
Co	0,6	0,4		0,1	0,3		0,3		0,0	0,2	0,0
Ni	0,3	0,8	0,0	0,2	0,2		0,0	0,1	0,1	0,1	
As	0,4	0,7	0,5	0,1			0,5	0,3	0,3	0,5	0,4
Σ₁	102,1	100,7	100,1	89,0	96,1	97,6	96,9	90,9	97,0	95,7	93,5
Si	0,0										
O					0,3	0,2					
S	1,9	1,9	2,0	1,9	1,7	1,8	2,0	1,9	1,9	2,0	2,0
Fe	1,1	1,1	1,0	1,1	1,0	1,0	1,0	1,1	1,0	1,0	1,0
Co	0,0	0,0		0,0	0,0		0,0		0,0	0,0	0,0
Ni	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0		0,0	0,0	0,0	0,0	
As	0,0	0,0	0,0	0,0			0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ApF	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0

Probe	ZE 2014	ZE 2014	ZE 2014	ZE 2014	ZE 2014	ZE 2014	ZE 2014	ZE 2014	ZE 2014	ZE 2014	ZE 2014
Mineral	Py	Py	Py	Py	Py	Py	Py	Py	Py	Py	Py
S	50,2	50,8	51,1	51,2	51,4	51,0	51,3	50,0	50,0	50,7	50,2
Fe	45,2	46,2	44,2	44,8	43,7	48,2	43,1	43,3	42,3	42,8	44,1
Co	0,0	0,1	0,1		0,2	0,2	0,2				0,2
Ni	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,0		0,3			0,3
As	0,4	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,4	0,4	0,3	0,4
Σ₁	96,0	97,7	95,9	96,5	95,8	99,8	94,9	94,0	92,8	93,9	95,2
S	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	1,9	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Fe	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,1	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Co	0,0	0,0	0,0		0,0	0,0	0,0				0,0
Ni	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0		0,0			0,0
As	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ApF	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0

Anhang E Ergebnisse der LECO Analyse

Die Tabelle zeigt die gemessenen Gehalte von Gesamtkohlenstoff (C), Gesamtschwefel (S), organischem Kohlenstoff (TOC), Gesamtkarbonat (CaCO₃) und Detritus mit den Standardabweichungen (sd).

Probe	Gesamt-C [%]	sdw C	S [%]	sdw S	TOC [%]	CaCO ₃ [%]	Detritus [%]
ZE 01.1	23,3	0,3	2,95	0,23	23,7	0,0	76,3
ZE 01.2	29,1	0,4	0,23	0,02	28,8	2,7	68,5
ZE 01.3	19,5	0,5	0,86	0,08	19,6	0,0	80,4
ZE 02.1	20,1	0,9	0,02	0,01	20,3	0,0	79,7
ZE 03.1	24,7	0,5	0,03	0,01	21,1	29,9	49,0
ZE 03.2	24,7	0,9	0,06	0,01	24,4	2,5	73,2
ZE 03.3	54,6	0,9	0,01	0,01	52,7	15,6	31,7
ZE 04.1	17,7	0,8	0,30	0,02	17,8	0,0	82,2

ZE 04.2	19,8	0,1	0,59	0,02	18,9	6,9	74,2
ZE 05.1	37,4	0,3	0,04	0,00	36,4	9,1	54,5
ZE 06.1	37,7	0,6	0,09	0,01	37,8	0,0	62,2
ZE 06.2	27,8	0,3	0,11	0,00	27,5	2,3	70,2
ZE 06.3	23,7	0,4	0,44	0,04	23,9	0,0	76,1
ZE 07.1	25,2	0,7	0,46	0,01	25,4	0,0	74,6
ZE 07.2	29,3	0,8	8,79	0,52	29,7	0,0	70,3
ZE 07.3	28,6	0,3	0,19	0,03	28,8	0,0	71,2
ZE 07.4	32,6	0,4	0,99	0,22	31,1	12,4	56,5
ZE 08.1	49,4	0,9	0,66	0,02	49,5	0,0	50,5
ZE 08.2	31,8	0,5	0,38	0,03	31,2	4,9	63,9
ZE 09.1	27,4	0,2	0,61	0,02	27,3	0,9	71,8
ZE 10.1	60,9	2,0	0,25	0,04	61,0	0,0	39,0
ZE 10.2	26,5	0,3	0,85	0,03	26,6	0,0	73,4
ZE 11.1	50,3	1,0	0,56	0,00	49,6	5,4	44,9
ZE 11.2	34,2	0,8	1,37	0,08	34,5	0,0	65,5
ZE 12.1	27,6	0,4	2,99	0,13	26,7	7,1	66,2
ZE 12.2	23,2	0,9	17,79	0,34	22,6	5,0	72,4
ZE 13.1	33,7	0,8	3,31	0,48	34,0	0,0	66,0
ZE 13.2	19,3	0,6	10,55	0,39	19,4	0,0	80,6
ZE 13.3	16,9	0,2	1,28	0,14	16,2	5,8	78,0
ZE 18.1	19,0	0,3	8,31	0,90	18,7	2,6	78,7
ZE 18.2	53,0	0,7	0,62	0,02	52,2	6,0	41,8
ZE 29.1	17,6	0,2	0,01	0,01	9,3	69,6	21,1

Anhang F Ergebnisse der AAS Analyse

	Probe	Fe [%]	Mg [%]	Ni [ppm]	Cu [ppm]	Co [ppm]	V [ppm]
ungeglüht	ZE 06.1	/	/	/	/	/	/
	ZE 13.3	1,22	0,03	4,44	11,31	4,62	53,21
	ZE 04.2	2,22	0,00	1,20	5,19	1,77	15,72
	ZE 02.1	1,15	0,04	14,86	5,54	5,64	33,35
	ZE 07.1	0,50	0,02	1,59	2,82	2,39	40,02
	ZE 08.2	0,42	0,01	0,86	2,69	1,07	34,77
	ZE 11.1	0,89	0,01	0,74	6,15	0,58	35,61
	ZE 29.1	0,39	0,52	2,51	2,82	0,71	122,65
	ZE 03.3	2,50	0,15	13,03	7,55	24,51	22,53
	ZE 10.1	0,54	0,13	1,15	5,03	0,71	60,28
geglüht	ZE 06.1	0,55	0,03	5,99	10,78	0,85	147,11
	ZE 13.3	1,45	0,07	10,42	31,26	6,23	138,29
	ZE 04.2	2,16	0,03	5,01	13,98	2,91	27,28
	ZE 02.1	1,44	0,08	25,55	18,14	8,95	93,02
	ZE 07.1	0,65	0,27	7,90	19,25	4,65	257,04
	ZE 08.2	0,57	0,05	5,19	11,61	1,98	147,33
	ZE 11.1	1,77	0,05	7,79	24,73	1,20	107,39
	ZE 29.1	0,62	1,81	7,39	47,26	1,55	170,06
	ZE 03.3	4,35	0,38	45,76	74,58	78,68	87,22
	ZE 10.1	1,27	0,49	7,78	34,40	1,94	268,30

Anhang G Ergebnisse der AAS, RFA und ICP-MS Analysen

Die Zusammenfassung zeigt die in der Diskussion verwendeten Daten. Für die Hauptelemente wurden hauptsächlich die RFA Analysen, für die Spuren- und Seltenerdelemente die ICP-MS Daten verwendet.

	ZE 4.2						
	Zusammen- fassung	AAS		RFA		ICP-MS	
		geglüht	ungeglüht	geglüht	ungeglüht	geglüht	ungeglüht
g/100g [%]							
Na ₂ O	0,10			0,10			
MgO	0,07	0,05	0,00	0,07		0,06	0,06
Al ₂ O ₃	1,86			1,86		1,58	1,92
SiO ₂	72,71			72,71		52,08	63,79
P ₂ O ₅	0,06			0,06		0,03	0,03
SO ₃	0,00			<0,01		0,00	
K ₂ O	1,30			1,30		0,93	1,16
CaO	0,05			0,05	0,05	0,00	0,00
TiO ₂	0,27			0,27	0,28	0,19	0,23
MnO	0,00			<0,01	<0,01	0,00	0,00
Fe ₂ O ₃	2,49	3,09	3,18	2,49	2,39	2,35	2,87
GLV [%]	20,97			20,97		20,97	
Summe	99,88						
mg/kg [ppm]							
Sc	3,60			<10	3,60	0,00	0,00
V	23,00	27,28	15,72	23,00	19,10	18,10	22,60
Cr	4,00			<10	7,50	2,37	4,00
Co	2,10	2,91	1,77	<10	2,40	1,74	2,10
Ni	2,00	5,01	1,20	<10	2,00	0,00	0,00
Cu	3,00	13,98	5,19	<10	3,00	0,00	0,00
Zn	0,40			<10	0,40	0,00	<1
Ga	3,30			<10	2,50	2,77	3,30
Rb	28,00			18,00	22,70	22,92	28,00
Sr	79,00			79,00	16,00	10,26	12,01
Y	38,90			43,00	29,80	33,98	38,90
Zr	25,00			24,00	20,40	22,13	25,00
Nb	0,20			<10	1,10	0,24	0,20
Ba	195,00			193,00	162,00	162,01	195,00
La	15,50			18,00	13,50	12,80	15,50
Ce	34,10			37,00	19,10	28,06	34,10
Pb	0,00			<10	<0,01	0,96	0,00
Th	1,84			<30	6,80	1,90	1,84
Ge	0,00				1,40	0,00	
As	37,30				34,50	18,89	37,30
Se	0,00				3,10	0,00	
Br	0,00				<0,01	0,00	
Nb	0,00				1,10	0,00	
Mo	2,20				4,00	1,98	2,20
Ag	0,00				2,90	0,00	
Cd	0,50				<0,01	0,00	<0,5
Sn	2,00				<0,01	0,00	<2
Sb	0,00				<0,01	0,00	0,00
Te	0,00				<0,01	0,00	
I	0,00				18,10	0,00	
Cs	0,20				1,30	0,16	0,20
Nd	13,70				7,50	11,30	13,70

Sm	2,88	<0,01	2,34	2,88
Yb	4,29	2,50	3,68	4,29
Hf	0,70	1,10	0,55	0,70
Ta	0,00	0,80	0,00	0,00
W	0,00	2,10	0,00	0,00
Hg	0,00	<0,01	0,00	
Tl	0,09	1,80	0,03	0,09
Bi	0,00	0,70	0,00	
U	4,46	3,50	3,86	4,46
Li	0,40		2,05	0,40
Be	0,30		0,16	0,30
Pr	3,50		2,85	3,50
Eu	0,13		0,10	0,13
Gd	3,18		2,71	3,18
Tb	0,65		0,55	0,65
Dy	4,87		4,19	4,87
Ho	1,17		1,02	1,17
Er	4,58		3,93	4,58
Tm	0,63		0,55	0,63
Lu	0,64		0,56	0,64

ZE 7.1							
	Zusammenfassung	AAS		RFA		ICP-MS	
		geglüht	ungeglüht	geglüht	ungeglüht	geglüht	ungeglüht
g/100g [%]							
Na2O	0,55			0,55			
MgO	0,59	0,45	0,04	0,59		0,61	0,64
Al2O3	13,00			13,00		12,16	12,15
SiO2	53,98			53,98		49,31	50,12
P2O5	0,05			0,05		0,03	0,02
SO3	0,00			<0,01		0,00	
K2O	3,74			3,74		3,47	3,67
CaO	0,12			0,12	0,09	0,00	0,00
TiO2	1,08			1,08	0,71	0,99	1,00
MnO	0,00			<0,01	<0,01	0,00	0,00
Fe2O3	0,74	0,92	0,71	0,74	0,56	0,76	0,76
GLV [%]	25,46			25,46		25,46	
Summe	99,31						
mg/kg [ppm]							
Sc	6,90			<10	6,90	0,00	0,00
V	330,00	257,04	40,02	330,00	203,90	267,82	107,00
Cr	79,00			79,00	64,50	79,76	82,00
Co	1,60	4,65	2,39	<10	1,60	3,28	3,50
Ni	1,50	7,90	1,59	<10	1,50	53,74	0,00
Cu	0,00	19,25	2,82	<10	<0,01	0,00	0,00
Zn	0,00			<10	<0,01	0,00	0,00
Ga	16,70			18,00	14,20	15,95	16,70
Rb	76,00			76,00	70,10	75,29	78,00
Sr	80,00			80,00	25,90	25,25	24,93
Y	56,80			55,00	40,60	55,09	56,80
Zr	161,00			166,00	140,60	154,30	161,00
Nb	16,80			20,00	14,40	16,47	16,80
Ba	384,00			362,00	313,40	351,83	384,00
La	72,70			72,00	31,50	64,10	72,70
Ce	144,00			101,00	79,70	125,90	144,00
Pb	3,93			<10	3,80	5,63	3,93
Th	22,46			<30	20,10	19,08	22,46

Ge	0,00	1,20	0,00	
As	3,90	3,90	2,83	3,90
Se	0,00	2,60	0,00	
Br	0,00	<0,01	0,00	
Nb	0,00	14,40	0,00	
Mo	5,60	5,90	4,40	5,60
Ag	0,00	3,30	0,00	
Cd	0,50	<0,01	0,10	<0,5
Sn	2,00	<0,01	0,15	<2
Sb	0,00	<0,01	0,00	0,00
Te	0,00	<0,01	0,00	
I	0,00	15,40	0,00	
Cs	0,50	3,90	0,60	0,50
Nd	56,50	32,30	51,43	56,50
Sm	9,87	6,30	9,05	9,87
Yb	4,74	3,10	5,10	4,74
Hf	4,50	3,10	4,47	4,50
Ta	0,76	1,20	0,96	0,76
W	0,60	3,70	0,67	0,60
Hg	0,00	<0,01	0,00	
Tl	0,19	2,30	0,19	0,19
Bi	0,00	0,10	0,00	
U	9,94	7,70	9,96	9,94
Li	0,40		1,19	0,40
Be	1,20		1,12	1,20
Pr	14,90		13,49	14,90
Eu	0,45		0,45	0,45
Gd	8,32		7,97	8,32
Tb	1,25		1,24	1,25
Dy	7,68		7,70	7,68
Ho	1,64		1,66	1,64
Er	5,46		5,50	5,46
Tm	0,73		0,75	0,73
Lu	0,72		0,76	0,72

ZE 10.1							
	Zusammenfassung	AAS		RFA		ICP-MS	
		geglüht	ungeglüht	geglüht	ungeglüht	geglüht	ungeglüht
g/100g [%]							
Na2O	0,55			0,55			
MgO	0,56	0,81	0,21	0,56		0,61	0,54
Al2O3	12,24			12,24		9,69	8,11
SiO2	24,45			24,45		17,72	15,21
P2O5	0,04			0,04		0,00	0,00
SO3	0,00			<0,01		0,00	
K2O	3,13			3,13		2,37	2,02
CaO	0,08			0,08	0,06	0,00	0,00
TiO2	0,51			0,51	0,22	0,40	0,31
MnO	0,00			<0,01	<0,01	0,00	
Fe2O3	0,79	0,77	1,82	0,79	0,85	0,72	0,66
GLV [%]	57,87			57,87		57,87	
Summe	100,22						
mg/kg [ppm]							
Sc	8,70			<10	8,70	0,00	0,00
V	190,00	268,30	60,28	190,00	112,70	138,40	117,30
Cr	64,00			64,00	41,60	61,93	62,00
Co	1,20	1,94	0,71	<10	1,20	0,00	0,00

Ni	0,90	7,78	1,15	<10	0,90	0,00	0,00
Cu	12,00	34,40	5,03	12,00	1,20	1,60	0,00
Zn	0,00			<10	<0,01	0,00	0,00
Ga	8,70			14,00	10,70	10,28	8,70
Rb	77,00			77,00	69,50	72,46	65,00
Sr	52,00			52,00	16,60	10,10	5,78
Y	11,40			17,00	10,80	11,46	11,40
Zr	45,00			59,00	47,80	30,33	45,00
Nb	3,90			<10	4,70	5,18	3,90
Ba	220,00			310,00	261,00	267,10	220,00
La	24,50			34,00	16,10	28,06	24,50
Ce	49,50			64,00	34,50	56,12	49,50
Pb	0,00			<10	<0,01	1,31	0,00
Th	5,26			<30	8,30	6,73	5,26
Ge	0,00				0,80	0,00	
As	4,20				5,30	2,11	4,20
Se	0,00				0,60	0,00	
Br	0,00				<0,01	0,00	
Nb	0,00				4,70	0,00	
Mo	3,10				5,40	4,13	3,10
Ag	0,00				3,20	0,00	
Cd	0,50				<0,01	0,01	<0,5
Sn	2,00				<0,01	0,00	<2
Sb	0,00				<0,01	0,00	0,00
Te	0,00				<0,01	0,00	
I	0,00				11,40	0,00	
Cs	0,60				2,10	0,84	0,60
Nd	18,70				11,60	20,90	18,70
Sm	3,15				4,10	3,54	3,15
Yb	0,95				1,50	0,92	0,95
Hf	1,40				0,20	1,05	1,40
Ta	0,00				0,20	0,00	0,00
W	0,10				2,40	0,08	0,10
Hg	0,00				<0,01	0,00	
Tl	0,14				1,60	0,13	0,14
Bi	0,00				<0,01	0,00	
U	3,58				3,50	4,01	3,58
Li	2,20					9,90	2,20
Be	0,50					0,55	0,50
Pr	4,80					5,43	4,80
Eu	0,19					0,21	0,19
Gd	2,32					2,65	2,32
Tb	0,33					0,35	0,33
Dy	1,79					1,92	1,79
Ho	0,35					0,36	0,35
Er	1,19					1,17	1,19
Tm	0,14					0,15	0,14
Lu	0,15					0,14	0,15

ZE 13.3							
g/100g [%]	Zusammen- fassung	AAS		RFA		ICP-MS	
		geglüht	ungeglüht	geglüht	ungeglüht	geglüht	ungeglüht
	Na2O	2,25		2,25			
	MgO	0,22	0,12	0,22		0,24	0,21
	Al2O3	13,99		13,99		15,40	13,32
	SiO2	54,07		54,07		55,65	48,10

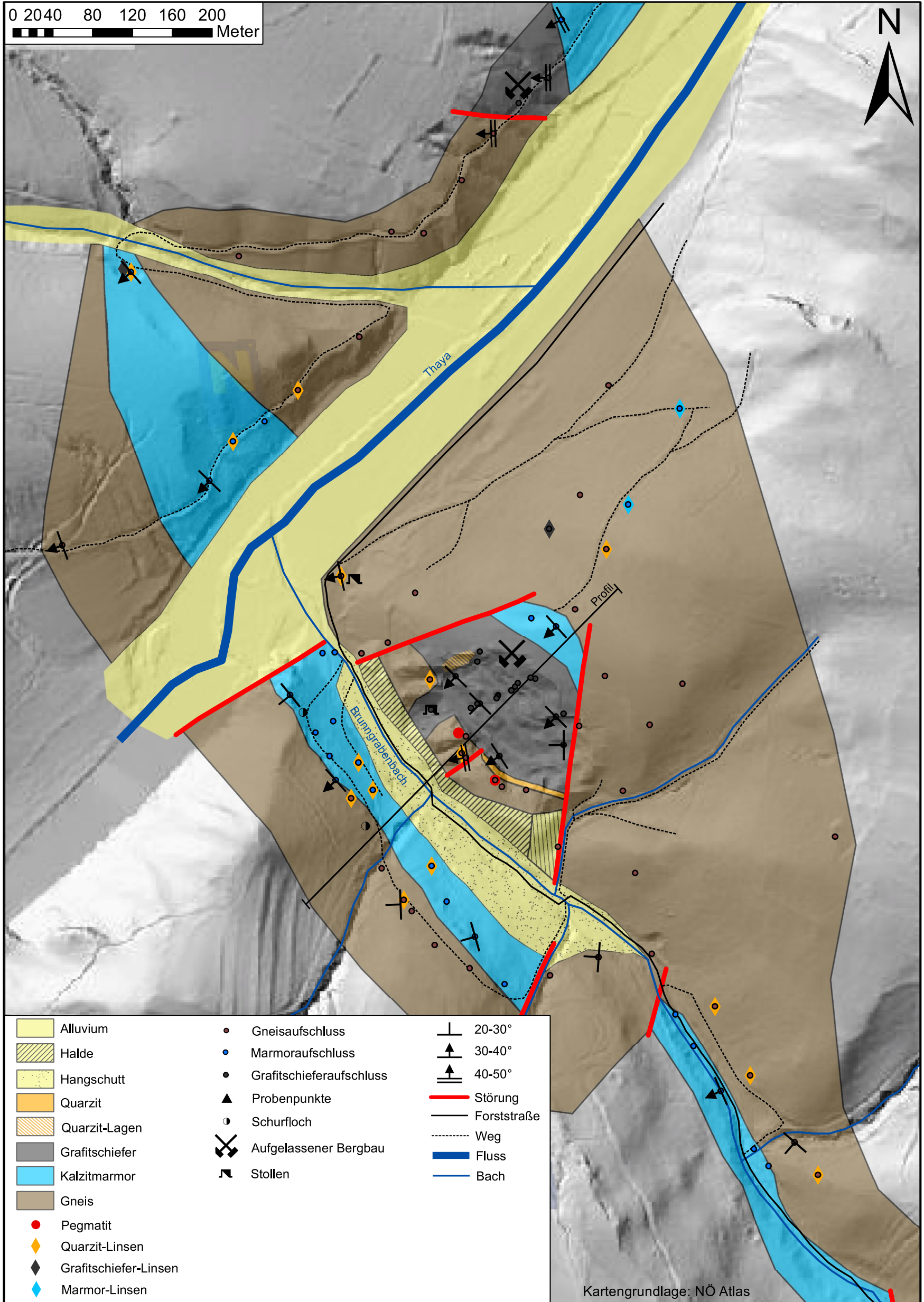
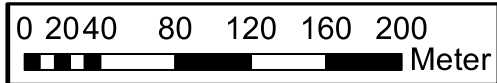
P2O5	0,07			0,07		0,07	0,05
SO3	0,00					0,00	
K2O	7,60			7,60		8,26	7,08
CaO	0,48			0,48	0,37	0,49	0,36
TiO2	0,69			0,69	0,44	0,72	0,63
MnO	0,00				<0,01	0,00	0,00
Fe2O3	1,82	2,07	1,74	1,82	1,51	2,11	1,81
GLV [%]	18,61			18,61		18,61	
Summe	99,80						
mg/kg [ppm]							
Sc	4,30			<10	4,30	0,00	0,00
V	150,00	138,29	53,21	150,00	108,20		
Cr	31,00			31,00	33,30	39,07	32,00
Co	5,20	6,23	4,62	<10	2,60	5,94	5,20
Ni	4,50	10,42	4,44	<10	4,50		0,00
Cu	36,00	31,26	11,31	36,00	20,50	41,26	33,10
Zn	0,00			<10	0,00		0,00
Ga	12,20			12,00	10,50	14,57	12,20
Rb	163,00			163,00	142,40	179,06	157,00
Sr	154,00			154,00	75,20	105,42	86,58
Y	47,30			48,00	29,40	59,82	47,30
Zr	137,00			141,00	114,50	173,36	137,00
Nb	7,50			12,00	6,90	9,52	7,50
Ba	687,00			680,00	556,00	822,85	687,00
La	65,90			63,00	31,90	83,18	65,90
Ce	128,10			111,00	76,30	160,50	128,10
Pb	0,30			<10	0,40	6,27	0,30
Th	11,71			<30	15,80	12,66	11,71
Ge	0,00				1,40	0,00	
As	5,30				3,30	4,80	5,30
Se	0,00				1,00	0,00	
Br	0,00				<0,01	0,00	
Nb	0,00				6,90	0,00	
Mo	4,10				5,10	4,23	4,10
Ag	0,00				5,00	0,00	
Cd	<0,5				<0,01	0,07	<0,5
Sn	<2				<0,01	0,00	<2
Sb	0,00				<0,01	0,03	
Te	0,00				<0,01	0,00	
I	0,00				20,70	0,00	
Cs	1,30				9,90	1,55	1,30
Nd	49,90				28,50	61,45	49,90
Sm	8,47				6,00	10,41	8,47
Yb	4,21				1,10	5,35	4,21
Hf	3,80				3,80	4,48	3,80
Ta	0,00				0,90	0,02	0,00
W	0,30				4,30	0,49	0,30
Hg	0,00				<0,01	0,00	
Tl	0,51				2,00	0,57	0,51
Bi	0,00				0,30	0,00	
U	5,72				5,40	7,36	5,72
Li	0,80					2,93	0,80
Be	1,90					2,20	1,90
Pr	13,50					16,36	13,50
Eu	0,65					0,77	0,65
Gd	6,95					8,42	6,95
Tb	1,06					1,29	1,06
Dy	6,44					7,84	6,44
Ho	1,36					1,68	1,36

Er	4,54	5,84	4,54
Tm	0,63	0,80	0,63
Lu	0,63	0,80	0,63

ZE 29.1							
	Zusammenfassung	AAS		RFA		ICP-MS	
		geglüht	ungeglüht	geglüht	ungeglüht	geglüht	ungeglüht
g/100g [%]							
Na2O	0,06			0,06			
MgO	1,96	2,99	0,87	1,96		2,23	2,39
Al2O3	5,86			5,86		6,21	6,57
SiO2	14,65			14,65		14,55	15,10
P2O5	0,03			0,03		0,01	0,00
SO3	0,06			0,06		0,00	
K2O	2,00			2,00		2,05	2,17
CaO	35,54			35,54	53,58	37,28	40,19
TiO2	0,36			0,36	0,26	0,36	0,35
MnO	0,02			0,02	0,02	0,02	0,02
Fe2O3	0,56	0,89	0,56	0,56	0,64	0,68	0,69
GLV [%]	38,52			38,52		38,52	
Summe	99,62						
mg/kg [ppm]							
Sc	14,00			14,00	16,90	0,00	0,00
V	169,00	170,06	122,65	169,00	132,40	154,38	161,40
Cr	39,00			39,00	41,70	43,04	44,00
Co	3,00	1,55	0,71	<10	3,00	0,80	0,80
Ni	3,80	7,39	2,51	<10	3,80	2,03	0,00
Cu	2,10	47,26	0,71	<10	2,10	0,00	0,00
Zn	6,50			<10	6,50	9,84	0,00
Ga	10,30			<10	8,60	9,65	10,30
Rb	62,00			62,00	59,80	68,24	74,00
Sr	761,00			761,00	542,70	730,26	791,94
Y	15,80			17,00	8,00	16,17	15,80
Zr	66,00			62,00	39,80	50,41	66,00
Nb	5,20			<10	4,00	5,23	5,20
Ba	370,00			327,00	273,00	339,37	370,00
La	18,30			14,00	1,80	18,44	18,30
Ce	36,20			25,00	18,90	35,90	36,20
Pb	4,57			<10	1,30	4,52	4,57
Th	5,22			<30	20,60	5,14	5,22
Ge	0,00				-0,30	0,00	
As	0,00				4,70	0,00	
Se	0,00				0,10	0,00	
Br	0,00				0,10	0,00	
Nb	0,00				4,00	0,00	
Mo	0,10				1,80	0,25	0,10
Ag	0,00				7,80	0,00	
Cd	0,50				<0,01	0,02	<0,5
Sn	2,00				<0,01	0,38	<2
Sb	0,00				<0,01	0,00	0,00
Te	0,00				<0,01	0,00	
I	0,00				29,30	0,00	
Cs	1,70				5,50	1,48	1,70
Nd	14,80				7,50	15,25	14,80
Sm	2,66				5,10	2,80	2,66
Yb	1,45				<0,01	1,55	1,45
Hf	1,60				2,40	1,48	1,60

Ta	0,00	1,50	0,00	0,00
W	1,30	3,90	1,48	1,30
Hg	0,00	<0,01	0,00	
Tl	0,50	3,70	0,06	0,50
Bi	0,00	1,90	0,00	
U	3,12	5,50	3,08	3,12
Li	3,30		5,04	3,30
Be	0,70		0,61	0,70
Pr	3,80		4,00	3,80
Eu	0,58		0,57	0,58
Gd	2,29		2,38	2,29
Tb	0,36		0,36	0,36
Dy	2,13		2,21	2,13
Ho	0,44		0,47	0,44
Er	1,58		1,59	1,58
Tm	0,21		0,22	0,21
Lu	0,24		0,24	0,24

Anhang A: Geologische Karte des Grafitbergbaus Zettlitz



Alluvium	Gneisaufschluss	20-30°
Halde	Marmor-aufschluss	30-40°
Hangschutt	Grafit-schiefer-aufschluss	40-50°
Quarzit	Probenpunkte	Störung
Quarzit-Lagen	Schurflloch	Forststraße
Grafit-schiefer	Aufgelassener Bergbau	Weg
Kalzitmarmor	Stollen	Fluss
Gneis		Bach
Pegmatit		
Quarzit-Linsen		
Grafit-schiefer-Linsen		
Marmor-Linsen		

Kartengrundlage: NÖ Atlas

Anhang B: Probenkarte des Grafitbergbaus Zettlitz

