

# Gesteinsbildend wichtige Karbonate und deren Nachweis mittels Färbmethoden

Autor(en): **Hügi, Th.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen  
= Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie**

Band (Jahr): **25 (1945)**

Heft 1

PDF erstellt am: **17.05.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-21008>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

# **Gesteinsbildend wichtige Karbonate und deren Nachweis mittels Färbmethoden**

Von *Th. Hügi* (Bern)

## **I. Allgemeines**

Im Mineralchemischen Laboratorium unseres Institutes lagen in letzter Zeit wiederholt Karbonatminerale oder deren gesteinsmässige Assoziationen zur Untersuchung vor. Es zeigte sich, dass abgesehen von chemisch-analytischen Methoden vielfach sogenannte *Färbmethoden*, wie sie eine Reihe von Autoren in neuerer Zeit im mineralogischen Schrifttum beschrieben haben, verhältnismässig schnell und ohne besondere apparative Einrichtungen zu befriedigenden Resultaten führen. Es sei im folgenden über die an einer Versuchsserie gemachten Erfahrungen mit Färbmethoden berichtet. Für die Auswahl der hierzu verwendeten Karbonatminerale und Gesteine waren nachstehend skizzierte Gesichtspunkte massgebend. Womöglich sollte die chemische Zusammensetzung derselben oder zum mindesten einer analogen Probe des gleichen Vorkommens bekannt sein. Da unsere Institutssammlung nicht von allen gesteinsbildend wichtigen Karbonaten bereits analysiertes und für weitere Untersuchungen geeignetes Material besitzt, so mussten gezwungenermassen eine Reihe von Proben berücksichtigt werden, die wenigstens auf Grund ihrer Herkunft von einer Typlokalität oder aus andern Gründen in bezug auf die vorliegende Mineralart keine Zweifel aufkommen liessen. Soweit chemische Analysen für die Proben der Versuchsserie als verbindlich angesehen werden können, ist auf Seite 135 bis 137 auf die entsprechenden Analysennummern der Fig. 1 verwiesen worden.

Die Versuchsergebnisse finden sich in Abschnitt II jeweils im Anschluss an die Beschreibung entsprechender Arbeitsvorschriften tabellarisch zusammengefasst dargestellt. Ein in Abschnitt III besprochener *Färbanalysegang* gestattet die Bestimmung gesteinsbildend wichtiger Karbonate.

Dem Institutsdirektor, Herrn Prof. Dr. H. HUTTENLOCHER, möchte ich an dieser Stelle einmal für die Aufforderung, nach ein-

fachen Karbonatnachweisreaktionen zu suchen, sowie für das den Versuchen dargebrachte Interesse herzlich danken. Für Hinweise (Literaturnummern 5, 16, 25) und Gedankenaustausch bin ich Herrn Prof. Dr. J. CADISCH, der sich in anderm Zusammenhang schon früher mit der Karbonatfrage beschäftigt hat, zu aufrichtigem Dank verpflichtet. Der Genannte machte mich insbesondere auf den Dolomitnachweis nach HOLMES aufmerksam, eine Reaktion, die von CADISCH (1) zur Untersuchung dolomitischer Kalke der penninischen Trias verwendet worden ist.

## II. Versuchsergebnisse

Im Hinblick auf den im dritten Abschnitt (Seite 130) zu besprechenden Färbanalysengang erfolgt die Beschreibung der einzelnen Reaktionen in einer bestimmten Reihenfolge. Da die ausprobierten Methoden in zum Teil weniger zugänglichen Zeitschriften publiziert worden sind, schien es angezeigt, die zu handhabenden Arbeitsvorschriften ausführlich und originalgetreu wiederzugeben. Nach den gemachten Erfahrungen empfiehlt es sich, die Reagenslösungen für eine Versuchsserie jeweils frisch zuzubereiten. Die nach Ausführung einer Reaktion am Untersuchungsobjekt entstehenden Anfärbungen sind sofort auf ihre Farbqualität hin zu beurteilen. Mit Ausnahme der Reaktion 1 (siehe unten) entstehen keine über längere Zeit hin haltbare Farbtöne.

### a) Reaktion 1: Unterscheidung von Calcit und Dolomit nach RODGERS

Kürzlich überprüfte RODGERS (37) die verschiedenen Färbverfahren, welche zur Unterscheidung von Calcit und Dolomit durch LEMBERG (25), LINCK (26), STEIDTMANN (45), FAIRBANKS (7), MEYER (29), KRECH (21), HEEGER (12), HENBEST (13) und HOLMES (16) im Laufe der Jahre entwickelt worden sind. Durch Untersuchungen von HINDEN (14), MAHLER (27) und SPANGENBERG (44) wurde unter anderm das Verhalten heisser  $\text{CuSO}_4$ - und  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen gegenüber Karbonaten näher studiert, und HOLMES (16) ist das Bekanntwerden dieser Methoden im englischen Schrifttum zu verdanken. Nach den RODGERS'schen Erfahrungen befriedigen all die oben genannten Verfahren nicht. Ausgehend von den MAHLER'schen und SPANGENBERG'schen Untersuchungen, sowie auf den von ROSS (39) gemachten Erfahrungen aufbauend hat RODGERS die nachstehend im Originaltext wiedergegebene Methode entwickelt (37, p. 797—

798). Sie ermöglicht die einwandfreie Unterscheidung von Calcit und Dolomit an polierten Anschliffen (bzw. Dünnschliffen).

„The molar solution of  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  is prepared by adding 188 gms.  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , 255 gms.  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ , or 332 gms.  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  to 1000 gms. of  $\text{H}_2\text{O}$ . A strong solution of  $\text{NH}_4\text{OH}$  is also necessary. The specimen is immersed in the nitrate solution in such a way that the polished surface is not against the floor of the vessel. This can be done in a petrie dish with one corner of the specimen resting on a small glass plate; it is best to cover the dish to prevent evaporation. Care should be taken that no air bubbles adhere to the polished surface. Immersion should be for five to six hours at room temperature unless there is an excess of calcite. For specimen high in calcite, two and one-half to four hours is sufficient, depending on the purpose of study. When the specimen is removed from the nitrate solution, it is immersed without washing and before drying in the  $\text{NH}_4\text{OH}$ . A few seconds is enough, more does no harm. It is then washed and rubbed before drying, to remove the excess precipitate. The specimen is then ready for study.“

Durch die angestellten experimentellen Untersuchungen fand RODGERS, dass bei Einhalten der oben beschriebenen Versuchsbedingungen Calcit blau angefärbt wird, während Dolomit, Quarz und anderes, unlösliches Material nicht angefärbt werden. Wie nun aus den in Tabelle 2 zusammengestellten eigenen Versuchen hervorgeht, verhalten sich die untersuchten Mineralien Calcit und Aragonit einerseits und Dolomit, Ankerit, Siderit und Magnesit andererseits gegenüber molarer Kupfernitratlösung gleich. Die erstgenannten Mineralarten nehmen kräftige, blau bis blaugrünliche Farbtöne an, die auch bei längerem Aufbewahren des Präparates an Luft beständig bleiben. Die letzteren vier Mineralarten sowie Quarz bleiben jedoch unangefärbt.

Die für die verschiedenen Reaktionen verwendeten Mineral und Gesteinsarten, welche in den folgenden Tabellen der Versuchsergebnisse jeweils mit den Probennummern 1—17 figurieren, stammen von den in Tabelle 1 aufgeführten Lokalitäten.

Tabelle 1: Verzeichnis des Versuchsmaterials

- Probe 1 Aragonit, Sprudelstein von Karlsbad.  
 2 Aragonit(?) - Stalaktit, Fundort unbekannt (Lt. Untersuchung = Calcit).  
 3 Calcit, wasserklar aus Asbestkluft in Lherzolitserpentin von Selva bei Poschiavo (Graubünden).  
 4 Blauer Kalkspat, USA.  
 5 Grauer Kalkmarmor, Urweid bei Innertkirchen.  
 6 Weisses, feinkörniger Marmor, Carrara.  
 7 Weisses Kalkmarmor, Schaftelen, Gadmental.  
 8 Gelblicher Dolomit, zuckerkörnig, Binnental.

- 9 Grauer Dolomit des Anisien (bituminös, sandig und tonig) Stollen Serpiano (Tessin).
- 10 Hellgrauer, von schmalen weissen Spatadern durchsetzter Rötidolomit (Trias), km 1,5 Strasse Tamins-Flims.
- 11 Graublauer, von weissen, schmalen Spatadern durchsetzter Triasdolomit, Bergün.
- 12 Karbonatische Gangart, Grube Baicolliou bei Grimentz, Wallis (Lt. Untersuchung = eisenreicher, manganführender Dolomit).
- 13 Ankerit, Steiermark.
- 14 Spateisenstein, Wissen an der Sieg.
- 15 Siderit, Simplontunnel NP km 9294—9326.
- 16 Magnesit (Pinolit), Sunk bei Rottermann, Steiermark.
- 17 Magnesit, Kemmlen bei Andermatt.

Die mit dem RODGERS'schen Verfahren erzielten Ergebnisse werden durch Tabelle 2 dargestellt. Die Einwirkungsdauer der molaren Kupfernitratlösung auf der polierten Anschlifffläche betrug jeweils 5 Stunden.

Tabelle 2\*: Versuchsergebnisse nach Methode RODGERS (Reaktion 1)

| Probe     | Befund | Bemerkung                                                                                                  |
|-----------|--------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1         | +      | Anschliff einheitlich und kräftig blaugrün angefärbt                                                       |
| 3         | +      | „ „ „ „ „ „                                                                                                |
| 5         | +      | „ „ „ „ „ „                                                                                                |
| 7         | +      | „ „ „ „ „ „                                                                                                |
| 8         | —      | Auf Anschliff nur äußerst schwacher, blaugrünl. Farbanflug erkennbar                                       |
| 10        | —      | Nur Spatadern und Risse vereinzelt blaugrünl. Anflug zeigend                                               |
| 11        | —      | „ „ „ „ „ „                                                                                                |
| 12        | —      | Ursprünglich weisse, gelbliche bis braune Karbonatpartien sowie eingeschlossener Quarz bleiben unverändert |
| 13 bis 16 | —      | Die jeweilige Farbe der Probe erleidet durch Kupfernitratlösung keine Veränderung                          |

\*) Herrn W. LERGIER danke ich für die Mithilfe bei den experimentellen Untersuchungen.

#### b) Reaktion 2a: Nachweis von Aragonit nach MEIGEN

Seinerzeit fand MEIGEN (28, Seite 35) auf Grund eingehender Versuche, daß sich bei entsprechender Behandlung Kalkspat und Aragonit leicht mit Kobaltnitratlösung unterscheiden lassen. Hierzu wird die fein zerriebene Substanz mit einer nicht zu konzentrierten Lösung von Kobaltnitrat einige Minuten lang gekocht. Färbt sich die Substanz dabei lila, so handelt es sich bei dem untersuchten Mineralpulver um Aragonit. Im Falle von Kalkspat bleibt das Mineralpulver unverändert oder wird hellblau. Der Unterschied in der Färbung ist ohne weiteres in der Lösung zu sehen, wird aber beim Abfiltrieren und Auswaschen noch deutlicher. Zweckmässig wird soviel Kobaltnitrat an-

gewendet, daß die Lösung auch nach dem Kochen noch rot gefärbt ist. Die Konzentration kann im übrigen in sehr weiten Grenzen schwanken. Die gleiche Reaktion wie Aragonit geben gefälltes Barium- und Strontiumkarbonat, Witherit und Strontianit, sowie künstlich gefälltes (basisches) Magnesiumkarbonat. Natürlicher Magnesit und Dolomit sind nach halbstündigem Kochen mit Kobaltnitratlösung ganz schwach blau gefärbt, jedoch bedeutend heller als Kalkspat.

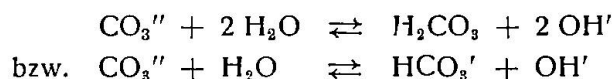
In Tabelle 3 sind einige mit der MEIGEN'schen Reaktion erhaltenen Resultate zusammengestellt. Die fein zerriebene Probe wurde mit 5%iger Kobaltlösung einige Minuten gekocht.

Tabelle 3: Versuchsergebnisse nach Methode MEIGEN (Reaktion 2a)

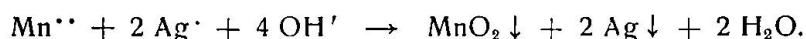
| Probe | Befund | Bemerkung                            |
|-------|--------|--------------------------------------|
| 1     | +      | Färbung deutlich lilarot             |
| 2     | —      | Probe erleidet keine Farbveränderung |
| 3     | —      | „ „ „ „                              |
| 4     | —      | „ „ „ „                              |
| 5     | —      | „ „ „ „                              |
| 8     | —      | „ „ „ „                              |
| 13    | —      | „ „ „ „                              |
| 15    | —      | „ „ „ „                              |
| 16    | —      | „ „ „ „                              |
| 17    | —      | „ „ „ „                              |

### c) Reaktion 2b: Nachweis von Aragonit nach LEITMEIER-FEIGL

Die von LEITMEIER und FEIGL (24) beschriebene Methode zur Unterscheidung von Calcit und Aragonit hat gegenüber der MEIGEN'schen Probe den Vorteil der Anwendbarkeit auf Dünnschliffe (Wegfall des Kochens!). In der Kälte reagiert eine entsprechend hergestellte, Mangan-, Silber- und Hydroxylionen enthaltende Lösung mit Aragonit, Calcit und andern Karbonaten gemäss der verschiedenen Löslichkeit ungleich schnell. D. h. zufolge der ungleichen Löslichkeit der Karbonate stellen sich die Gleichgewichte wie



verschieden schnell ein. Im Prinzip entsteht dann gemäss der Ionen-gleichung und entsprechend der jeweiligen Konzentration an OH'-Ionen sofort oder erst nach einem längeren Zeitintervall ein Niederschlag, dessen graue bzw. schwarze Farbe von abgeschiedenem  $\text{MnO}_2$  (Braunstein) und elementarem Silber stammt. Die entsprechende Reaktionsgleichung lautet:



Weitere Einzelheiten über den Reaktionsmechanismus finden sich in der Originalarbeit sowie in der dort zitierten Literatur.

Die Vorschrift zur Herstellung der Reagenslösung lautet (Lit. cit. S. 449): „In eine Mangansulfatlösung von 11,8 g  $\text{MnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  in 100 cm<sup>3</sup> Wasser wird festes  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  eingetragen, aufgeköcht, erkalten lassen und vom Ungelösten abfiltriert; hierauf werden ein bis zwei Tropfen einer verdünnten NaOH-Lösung zugesetzt und der gebildete Niederschlag nach 1 bis 2 Stunden abfiltriert. Die Lösung ist in braunen Flaschen aufbewahrt haltbar.“ Ausführung der Reaktion 2b: Das zu untersuchende Mineralpulver wird in einem Reagensglas oder besser auf einer Tüpfelplatte bei gewöhnlicher Temperatur mit einigen Tropfen der Reagenslösung übergossen. Nach Erfahrungen der Autoren färbt sich hierbei Aragonit fast sofort grau und wird sehr bald schwarz, während Calcit erst nach ca. 10 Minuten sich ganz schwach anzu-färben beginnt und erst nach einer Stunde tiefer grau wird. Strontianit und Witherit verhalten sich wie Aragonit. Auf Grund der eingehenden Untersuchungen (Lit. cit. Tab. 1) resultierte nachstehende Reihenfolge der Reaktionsgeschwindigkeit: Aragonit, Strontianit, Witherit; dann Zinkspat; Cerussit, Ankerit; Dolomit; Calcit; Siderit, kristalliner Magnesit; reiner Gelmagnesit. Die Methode ist sinngemäß auch auf ungedeckte Dünnschliffe und Handstücke anwendbar. Bei Schliffen erwies sich eine Einwirkungszeit von 30 Minuten als geeignet. Die Befunde ausgeführter Versuche sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Die mit Reaktionslösung 2b behandelten Splitter bzw. Pulver wiesen nach den angegebenen Zeitintervallen folgende Farbtöne auf.

Tabelle 4: Versuchsergebnisse nach Methode LEITMEIER-FEIGL  
(Reaktion 2b)

| Probe | Befund | Bemerkung                  |                                     |
|-------|--------|----------------------------|-------------------------------------|
| 1     | +      | <i>sofort:</i> grauschwarz | <i>nach 1,5 h:</i> intensiv schwarz |
| 2     | —      | keine Farbänderung         | grauschwarz                         |
| 3     | —      | „ „                        | „                                   |
| 4     | —      | „ „                        | „                                   |
| 5     | —      | „ „                        | „                                   |
| 6     | —      | „ „                        | „                                   |
| 7     | —      | „ „                        | „                                   |
| 8     | —      | „ „                        | leicht grauschwarz                  |
| 12    | —      | „ „                        | „ „                                 |
| 13    | —      | „ „                        | „ „                                 |
| 14    | —      | „ „                        | z. T. bräunlich                     |
| 16    | —      | „ „                        | leicht grauschwarz                  |

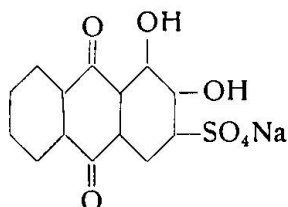
In kleineren Zeitintervallen wurden nachstehende Farbänderungen beobachtet:

- 1 sofort: grauschwarz; nach 15'', 1' dunkler; nach 2' bereits schwarz
- 2 sofort und nach 15'', 1' und 2' unverändert
- 6 sofort und nach 15'', 1' und 2' unverändert.

d) Reaktion 3: Nachweis von Dolomit, Ankerit  
und Siderit nach SCHWARZ

Ausgehend von Fragen des praktischen Bergbaues und der Aufbereitungstechnik hat SCHWARZ (41, 42) nach eingehenden Versuchen über Unterscheidungsmöglichkeiten von Siderit und Ankerit sowie später über eine solche von Magnesit und Dolomit berichtet. Die angewandte Methodik stützt sich auf verschiedene Angreifbarkeit der Karbonate durch Salzsäure einerseits und auf das unterschiedliche Verhalten von Metallsalzen bzw. Metalloxyden andererseits gegenüber bestimmten Farbstoffen.

Ein geeignetes Reagens erhält man durch Auflösen von 1 g alizarinsulfosaurem Natrium,



in 1000 cm<sup>3</sup> n/10 bis n/15 HCl (tiefgelbe Lösung). Am besten werden zur Untersuchung feingeschliffene, aber nicht polierte Karbonatproben verwendet; unter Umständen genügen auch rohe Handstücke oder Körnerproben (nicht unter 2 mm Durchmesser). Die Durchführung der Reaktion 3 geht wie folgt vor sich. Ein beliebiger Teil der Farbstofflösung wird zusammen mit der Mineralprobe eine Zeitlang — es werden 10—15" angegeben; Handstücke und Schliffe wären allgemein so lange zu behandeln, bis unter Aufschäumen CO<sub>2</sub> aus den Karbonaten entweicht — in einer Porzellanschale gekocht. Nach dem Herausnehmen lässt man die Probe abtropfen, vermeidet jedes Waschen und unnötige Berühren sowie Abtrocknen mit Tuch oder Filterpapier. Auf diese Weise behandelt zeigt der Ankerit eine dunkle, braunviolette Mischfarbe, während der Siderit seine gelblich-braune Farbe nur geringfügig mit violetter Farbton ändert. Gleich nach dem Anfärben sind die Unterschiede am deut-

Tabelle 5: Versuchsergebnisse nach Methode SCHWARZ (Reaktion 3)

| Probe | Befund | Bemerkung                                 |
|-------|--------|-------------------------------------------|
| 1     | +      | Stark braunrot angefärbt                  |
| 3     | +      | Stark braunrot bis violett gefärbt        |
| 5     | +      | Stark braunviolett gefärbt                |
| 8     | +      | Braunviolett, etwas heller als Probe 5    |
| 12    | +      | Einheitlich blauviolett gefärbt           |
| 13    | +      | Schwach violett (unpolierter Splitter)    |
| 14    | —      | Durch anhaftende Lösung ockergelb gefärbt |
| 15    | —      | " " " " "                                 |
| 16    | —      | Weiß, nur auf Rissen ockergelb            |
| 17    | —      | " " " " "                                 |

lichsten. Schon nach kurzer Aufbewahrungszeit der Proben an Luft tritt wieder eine Veränderung des durch die Reaktion entstandenen Farbtones ein. Später fand SCHWARZ (42), dass entsprechend behandelter Calcit dunkelviolettblau, Dolomit dagegen violett wird. Reiner Magnesit behält, abgesehen von Gelmagnesit, der sich hellviolett anfärbt, seine ursprüngliche Mineralfarbe. Die nach diesem Verfahren erhaltenen Resultate finden sich in Tabelle 5 zusammengestellt. Die Splitter oder grösseren Bruchstücke der Proben wurden mit in n/10 HCl gelöstem alizarinsulfosaurem Natrium 10—15 Minuten in Porzellanschälchen auf Wasserbad behandelt und laut Arbeitsvorschrift weiter untersucht.

#### e) Reaktion 4: Ankeritnachweis nach KIRCHBERG

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Anreicherungs-möglichkeit deutscher Eisenerze ist im Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf durch KIRCHBERG (17, 18) ein Ätzverfahren zur Ermittlung des Ankerites entwickelt worden. In Anlehnung an NIGGLI (31, Seite 77) und ROSENBUSCH-MÜGGE (38, Seite 217) wird Ankerit als Calcium-Eisen-(Mangan)-Magnesium-Karbonat verstanden, dessen Fe-Gehalt allgemein über 5% liegen soll; allgemeine Formel:  $\text{CaCO}_3 \cdot (\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg}) \text{CO}_3$ . Die Leistungsfähigkeit des neuen Verfahrens wird durch das den Arbeiten beigegebene Bildmaterial eindrücklich veranschaulicht. Es gelang, in Anschliffen von Abbau-stufen des steirischen Erzberges eisenreichen und eisenarmen Ankerit einerseits und Kalkspat bzw. Dolomit andererseits in ihrer gegen-seitigen Verwachsungsart zu erkennen.

Im einzelnen lautet die von KIRCHBERG (17) mitgeteilte Arbeitsvorschrift folgendermaßen. Das zu untersuchende Handstück, dessen Größe sich lediglich nach den vorhandenen Ätzgefäßen richtet, wird mittels einer normalen, groben Schmirgelscheibe, wie sie zum Werkzeugschärfen dient, möglichst eben angeschliffen. Eine weitere Schliffbehandlung mit feinem Schmirgel oder gar Politur erübrigt sich, wenn man nicht mikroskopische Untersuchungen anstellen will. Eventuell leistet schon eine staubfreie Bruchfläche gute Dienste. Die vorbereitete Schlifffläche wird 2 Minuten mit 10%iger, wässriger Flusssäure in Platinschale bzw. in paraffinierter Porzellanschale geätzt. Die so geätzte Fläche wird in fließendem Wasser gründlich abgespült und mit einem Tuch getrocknet und anschliessend 1 Minute lang mit weissem oder gelbem Schwefelammonium sulfidiert, wobei Ankerit je nach seinem Eisengehalt mehr oder weniger schwarz hervortritt. Der Schwefelammonium-Überschuss wird durch gründliches Wässern entfernt, die Schlifffläche abgetrocknet und 5 Minuten in 10%iger Kupfersulfatlösung gekupfert. Anschliessend wird der neuerdings abgewaschene und getrocknete Schliff nochmals mit Schwefelammonium 1 Minute sulfidiert. In manchen Fällen reicht das einmalige Kupfern zur Erzielung einer dauerhaften Färbung nicht ganz aus. Es empfiehlt sich dann, den ganzen Arbeitsgang zu wiederholen. Die Sulfidierungsdauer ist in allen Verfahrensstufen bedeutungslos, wenn nur die angegebene Mindestzeit nicht

unterschritten wird. Ein öfteres Erneuern der Lösungen, vor allem der Schwefelammonium- und Kupfersulfatlösungen, ist notwendig.

Die sich bei der Ausführung dieses Ätzverfahrens abspielenden Vorgänge sind verwickelt. Auf Grund eingehender Versuche hat KIRCHBERG (17) gefunden, dass Flussäure alle Späte angreift, aber Schwarzfärbung nur bei gleichzeitiger Anwesenheit des Elementes Eisen bzw. Mangan zusammen mit Calcium oder Magnesium eintritt. Eisenspat und Manganspat werden, sofern nicht erhebliche Calciummengen darin enthalten sind, nicht angefärbt. Nach KIRCHBERG ist anzunehmen, dass sich beim Ätzen Ca- und Mg-haltiger Karbonate mit Flussäure auf der Ätzfläche sehr schnell ein Film von  $\text{CaF}_2$  und  $\text{MgF}_2$  bildet, der auch in überschüssiger, wässriger Flussäure unlöslich bleibt. Enthalten die Karbonate Eisen in molekularer Beimischung, so wird das ebenfalls gebildete, an und für sich in Wasser und Flussäure lösliche Eisenfluorid von den unlöslichen Erdalkali-fluoriden festgehalten, ohne die Fähigkeit zu verlieren, mit geeigneten Lösungen unter Bildung neuer Verbindungen zu reagieren.

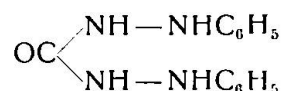
Mit diesem Ätzverfahren gelang es an Erzstufen Siderit einerseits, und Ankerit von 5 %, 10 % bzw. 15 % und mehr Fe auf Grund des hell bis mittelgrauen, dunkel bis schwarzgrauen bzw. tief-schwarzen Aussehens andererseits, zu unterscheiden. Infolge kapillar auf Rissen festhaftender Eisenfluoridlösungen können besonders bei Spateisenstein (Siderit) auf Spalten und Korngrenzen gelegentlich relativ starke Anfärbungen auftreten. Diese verblassen jedoch bald zu grünlichgrau und sind leicht von der typischen Ankeritfärbung zu unterscheiden. Die mit unserer Versuchsreihe erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengestellt worden.

Tabelle 6: Versuchsergebnisse nach Methode KIRCHBERG (Reaktion 4)

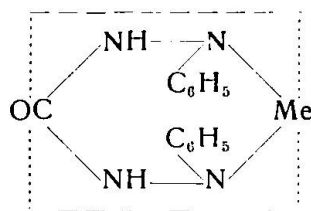
| Probe | Befund | Bemerkung                                                                                          |
|-------|--------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1     | —      | Keine Anfärbung                                                                                    |
| 3     | —      | Anschlifffläche z. T. schmutzig-weißgrau                                                           |
| 5     | —      | „ „ „ „                                                                                            |
| 6     | —      | Unverändert, abgesehen von dunkelgrauem Anflug an Peripherie                                       |
| 7     | —      | Unverändert, auf Spaltflächen schwarz                                                              |
| 10    | —      | Ursprüngliche Mineralfarbe unverändert                                                             |
| 11    | —      | „ „ „                                                                                              |
| 12    | —/+    | Auf Rissen u. deren Umgebung grauschwarz, sonst unverändert                                        |
| 13    | +      | Deutlich grauschwarz, abgesehen von vereinzelt Partien des Anschliffes, die nicht verändert wurden |
| 14    | —      | Ursprüngliche Mineralfarbe unverändert                                                             |
| 15    | —      | „ „ „                                                                                              |
| 16    | —      | „ „ „                                                                                              |

### f) Reaktion 5: Unterscheidung von Dolomit und Magnesit nach FEIGL-LEITMEIER

FEIGL und LEITMEIER (9) benutzten das Harnstoffderivat Diphenylcarbазид



das befähigt ist, mit den Elementen der II. Hauptgruppe des periodischen Systems (Hg, Cd, Zn, Mg) gefärbte Salze zu bilden, zum Magnesiumnachweis in der qualitativen chemischen Analyse und in Mineralien. Die dabei entstehende gefärbte Verbindung wäre als Innerkomplexsalz von nachstehender Koordinationsformel aufzufassen:



Die beiden Autoren zeigten, dass Magnesium mit Diphenylcarbазид wohl im Magnesit, nicht aber im Dolomit nachweisbar ist. In letzterem Mineral sowie in magnesiumhaltigen Kalken gelingt der Mg-Nachweis erst nach vorangegangenen Glühen. Diese Tatsache wurde mit den besonderen Bindungsverhältnissen der  $\text{MgCO}_3$ - und  $\text{CaCO}_3$ -Moleküle im Dolomit zu erklären versucht.

Für Reagensdarstellung und Ausführung der Reaktion gelten folgende Vorschriften. „In einem Reagensglas wird eine geringe Menge (1–2 g) des Carbазides bis zu halber Höhe mit Alkohol übergossen und in der Wärme aufgelöst, bis alles gelöst ist. Dann gibt man ca. 3 cm<sup>3</sup> einer 25%igen NaOH- oder KOH-Lösung hinzu, wobei durch Bildung des Natrium-Salzes des Diphenylcarbазides eine rote Farbe entsteht. Nun gibt man ein erbsengroßes Stück des Minerals, das untersucht werden soll, oder etwas grobes Pulver in ein Reagensglas, überschüttet mit ca. 5 cm<sup>3</sup> der Lösung und kocht 2–3 Minuten. Die rote Flüssigkeit wird abgegossen und der Bodenkörper so lange mit heißem Wasser gekocht, bis die Flüssigkeit vollkommen farblos ist. Dies tritt meist schon nach zweimaligem Kochen ein, kann manchmal auch schon mit kaltem Wasser ausgeführt werden, wenn die Probe negativ war. Alle Magnesite ergaben rotviolette Anfärbung, die bald stärker, bald schwächer erfolgt. Ist das Mineral gefärbt, so empfiehlt es sich nur mit Pulver zu arbeiten. Ungefärbt bleibt die Probe bei Dolomit.“ Ausserdem reagieren Calcit, Aragonit, Mesitinspat und gewisse ebenfalls von FEIGL und LEITMEIER geprüfte Mg-Silikate mit Diphenylcarbазид nicht. Näheres mag den Tabellen der Originalarbeit entnommen werden. Tabelle 7 gibt die Resultate unserer Versuchsreihe.

Die Durchführung der Versuche geschah mit der nach FEIGL-LEITMEIER hergestellten Reaktionslösung an Splitter- und gleichzeitig anfallendem Pulvermaterial (ca. 1 mm Durchmesser) in kleinem Bechergläschen. Kochdauer 2—3 Minuten. Nach ein- bis zweimaligem Dekantieren und einmaligem Aufkochen mit heissem destilliertem Wasser wurde die überstehende Flüssigkeit im Becherglas meist farblos, und die Farbbeurteilung der Probe konnte vor sich gehen.

Tabelle 7: Versuchsergebnisse nach Methode FEIGL-LEITMEIER  
(Reaktion 5)

| Probe | Befund | Bemerkung                                                                                             |
|-------|--------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1     | —      | Splitter weisen an einigen, eng begrenzten Stellen orange oder violette Flecken auf                   |
| 2     | —      | Ursprüngliche Mineralfarbe unverändert                                                                |
| 3     | —      | „ „ „                                                                                                 |
| 4     | —      | Blaue Eigenfarbe erlaubt keine eindeutige Beurteilung                                                 |
| 5     | —      | Splitter und Pulver zeigen keine Farbveränderung                                                      |
| 6     | —      | „ „ „ „ „ „                                                                                           |
| 7     | —      | „ „ „ „ „ „                                                                                           |
| 8     | —      | „ „ „ „ „ „                                                                                           |
| 9     | —      | Graue Eigenfarbe erlaubt keine eindeutige Beurteilung                                                 |
| 10    | —      | Splitter und Pulver zeigen keine Farbveränderung                                                      |
| 11    | —      | „ „ „ „ „ „                                                                                           |
| 12    | —      | „ „ „ „ „ „                                                                                           |
| 13    | —      | „ „ „ „ „ „                                                                                           |
| 14    | —      | „ „ „ „ „ „                                                                                           |
| 15    | —      | „ „ „ „ „ „                                                                                           |
| 16    | +      | Die rotviolette Anfärbung ist deutlich, wenn auch nicht auf der gesamten Splitteroberfläche erkennbar |
| 17    | +      | Analog 16                                                                                             |

#### g) Reaktion 6: Nachweis von Magnesium in Mineralien nach LEITMEIER-FEIGL

Zum Nachweis von Magnesium — auch neben viel Calcium — in Mineralien verwendet man nach LEITMEIER und FEIGL (23) mit Vorteil Nitrobenzolazoresorzin. Es konnte auf diese Weise beispielsweise in einer Lösung neben der 2000fachen Calciummenge noch 0,05 % Magnesium nachgewiesen werden. Etwa viermal empfindlicher ist p-Nitrobenzol-azo-a-Naphthol. Näheres über den Reaktionsmechanismus siehe in WENGER-DUCKERT, Réactifs pour l'analyse qualitative minérale, Seite 180 (Basel 1945).

Durch Lösen von 0,02 g Nitrobenzolazoresorzin in 100 cm<sup>3</sup> 2n-Natronlaugenlösung entsteht die gebrauchsfertige Reagenslösung. Der Magnesiumnachweis erfolgt mit 3—4 Tropfen der genannten Lösung. Alkaliüberschuss ist unerlässlich. Die Splitter oder das Pulver des zu untersuchenden Minerals bzw. deren Lösungen werden in einem Reagensglas mit der angegebenen Reagenslösungsmenge und Alkali (festes Na- oder KOH) kurz über der Bunsenflamme gekocht. Der entstehende Mg-Lack (Magnesium-

hydroxyd + Farbstoff) ist intensiv hellblau gefärbt. Diese Nachweisreaktion ist nur bei Abwesenheit von Ni, Co und Cd spezifisch, da die erwähnten drei Elemente ausserordentlich ähnliche Anfärbungen ergeben. Über die Behebung dieses Störungsfaktors wird in der Originalarbeit auf eine Dissertation von K. WEISSELBERG verwiesen (23, S. 328). Im allgemeinen bereitet der Mg-Nachweis in Karbonaten und Silikaten und andern Mineralien keine prinzipiellen Schwierigkeiten. Einzig der Mg-Nachweis neben sehr viel Fe, wie dies etwa in Sideriten, Ankeriten („Breunneriten“) der Fall ist, erfordert besondere Vorkehrungen (Lit. cit. S. 333). Man trennt das Magnesium vom Eisen dadurch, dass ersteres in eine lösliche, letzteres in eine unlösliche Verbindungsform übergeführt wird. Durch Glühen des Sideritpulvers in Platin- oder Porzellschale wird dieses nach dem Erkalten mit Salpetersäure durchfeuchtet und vorsichtig abgeraucht. Es befindet sich sowohl Magnesia als auch Eisen in der Oxydform. Man nimmt nun die Masse mit destilliertem Wasser auf und setzt Essigsäure zu oder nimmt sofort in verdünnter Essigsäure auf. Da MgO im Gegensatz zu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in verdünnter Essigsäure löslich ist, kann nach erfolgtem Filtrieren das Mg im Filtrat in der oben angegebenen Weise nachgewiesen werden.

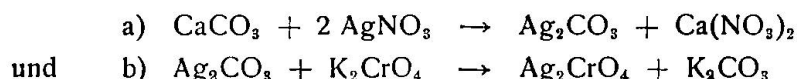
Die in Tabelle 8 zusammengestellten Versuchsergebnisse wurden folgendermassen erhalten. Das feine Mineralpulver wurde in ein Bechergläschen mit 10 cm<sup>3</sup> destilliertem Wasser gebracht, 3—4 rotulis NaOH und 3—4 Tropfen Reagenslösung zugesetzt und einige Minuten gekocht. Nach Filtrieren und eventuell Waschen mit NaOH-Lösung war die hellblaue Färbung des auf dem Filter verbleibenden Mineralpulvers bzw. des Mg-Niederschlages jeweils besonders deutlich zu erkennen.

Tabelle 8: Versuchsergebnisse nach Methode LEITMEIER-FEIGL  
(Reaktion 6)

| Probe | Befund | Bemerkung                                                                   |
|-------|--------|-----------------------------------------------------------------------------|
| 1     | —      | Keine Anfärbung                                                             |
| 2     | —      | „ „                                                                         |
| 3     | —      | „ „                                                                         |
| 4     | —      | „ „                                                                         |
| 5     | —      | Im allgemeinen keine Anfärbung. Vereinzelt kleine Körnchen schwach bläulich |
| 6     | —      | Analog 5                                                                    |
| 7     | —      | Keine Anfärbung                                                             |
| 8     | +      | Mineralpulver einheitlich hellblau angefärbt                                |
| 9     | +      | Zufolge grauer Eigenfarbe Blaufärbung schwer erkennbar                      |
| 10    | +      | Feines Pulver deutl. hellblau. Splitter über 0,5 mm Ø unveränd.             |
| 11    | +      | Mineralpulver hellblau angefärbt                                            |
| 12    | +      | „ „ „                                                                       |
| 13    | +      | Mg-Reaktion erst nach Abtrennung des Fe                                     |
| 14    | +      | „ „ „ „ „ „                                                                 |
| 15    | +      | „ „ „ „ „ „                                                                 |
| 16    | +      | Mineralpulver hellblau angefärbt                                            |
| 17    | +      | „ „ „                                                                       |

## h) Reaktion 7: Nachweis von Dolomit nach HOLMES

Nach HOLMES (16) und nach Versuchen von THUGUTT (47) kann der sogenannte Silberchromatetest zur Unterscheidung von Dolomit gegenüber Calcit und Aragonit benutzt werden. Unsere Versuche wurden nach der von HOLMES (Lit. cit.) beschriebenen Methodik vorgenommen. Die dem Test zugrunde liegenden Reaktionsgleichungen lauten:



Die im Original angegebene Arbeitsvorschrift lautet kurz zusammengefasst wie folgt. Die Mineralsplitter (bzw. Pulver) sind mit 10%iger Silbernitratlösung 3—4 Minuten auf 60—70° zu erwärmen. Das Probematerial wird hernach in einer kleinen Porzellanschale abgeklatscht und während 1 Minute mit gesättigter, etwa 20%iger Kaliumchromat- (bzw. Kaliumdichromat-) Lösung behandelt. Zum besseren Vergleich können jeweils einige Körnchen der Probe der Behandlung mit Reagenslösung entzogen werden.

Die Versuche ergaben, dass sich die Calcite, Marmore und der Aragonit unserer Versuchsserie sofort braun färbten. Einige Dolomitproben nahmen allmählich an vereinzelt Stellen bräunlich-rötliche Farbe an, während andere kaum verändert wurden. Ankerit, Siderit und Magnesit blieben durch die Reagenslösung unbeeinflusst. Einzelheiten mögen der nachfolgenden Tabelle 9 entnommen werden.

Tabelle 9: Versuchsergebnisse nach Methode HOLMES (Reaktion 7)

| Probe | Befund | Bemerkung                                                                  |
|-------|--------|----------------------------------------------------------------------------|
| 1     | +      | Probe sofort kräftig braunrot                                              |
| 2     | +      | Probe sofort relativ schwach rötlichbraun                                  |
| 3     | +      | Probe sofort braunrot                                                      |
| 4     | +      | „ „ „                                                                      |
| 5     | +      | „ „ „                                                                      |
| 6     | +      | „ „ „                                                                      |
| 7     | +      | Probe sofort kräftig braunrot                                              |
| 8     | —      | Probe etwas rötlich-braunrötlich                                           |
| 9     | —/+    | Probe stellenweise bräunlich                                               |
| 10    | —/+    | Einige Stellen der Probe deutlich braunrot                                 |
| 11    | —/+    | Blaugrauer Dolomit und weiße Spatadern stellenweise rötlich                |
| 12    | —      | Probe auf Rissen grau                                                      |
| 13    | —      | Probe wurde abgesehen von stellenweiser Grauschwarzfärbung nicht verändert |
| 14    | —      | Probe erlitt keine Veränderung                                             |
| 15    | —      | „ „ „ „                                                                    |
| 16    | —      | „ „ „ „                                                                    |

*Versuchsvariante:* Kaliumchromat wurde im Verhältnis 1:1 verdünnt. Proben 1, 3, 7 und 8 ergaben gleichen Befund. Nach nochmaliger Verdünnung 1:1 ergaben ferner Proben 10, 11 und 12 gleichen Befund.

i) Fossilnachweis in Sedimenten mittels Färbmethode nach DANGEARD

Schliesslich sei in diesem Zusammenhang auf eine Arbeit von DANGEARD (5) verwiesen, der Methylenblau benutzte, um in oolithischen Kalken den Fossilinhalt in geeigneter Weise sichtbar zu machen, was, nach den abgebildeten An- und Dünnschliffen zu schliessen, gut gelingt. Eine günstige Reagenslösung erhält man durch Lösen von Methylenblau in Wasser oder Alkohol. Damit wird die polierte Präparatenoberfläche nach erfolgter Trocknung mit absolutem Alkohol während 15—30 Minuten behandelt. Anschliessend folgen sorgfältiges Waschen und eventuell Entfernen des Farbstoffüberschusses durch verdünnte Säure.

Tabelle 10: Zusammenfassung der Versuchsergebnisse  
(Reaktionen 1—7)

|             | Calcit                                        | Aragonit                                               | Dolomit                                                                                                                                               | Ankerit                                          | Siderit                                                               | Magnesit                  |
|-------------|-----------------------------------------------|--------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| Reaktion 1  | +<br>kräftig<br>blaugrün                      | +<br>kräftig<br>blaugrün                               | —<br>abgesehen von gelegentl. schwach blaugrünl. Anflügen an vereinzelt. Stellen der Probe keine Veränderung der ursprüngl. Mineralfarbe feststellbar | —                                                | —                                                                     | —                         |
| Reaktion 2a | —<br>keine<br>Anfärbung                       | +<br>lilarot                                           | —                                                                                                                                                     | —<br>keine Anfärbung                             | —                                                                     | —                         |
| Reaktion 2b | —<br>keine<br>Anfärbung                       | +<br>grauschwarz<br>später in<br>Schwarz<br>übergehend | —                                                                                                                                                     | —<br>keine Anfärbung                             | —                                                                     | —                         |
| Reaktion 3  | +<br>dunkelviolettblau bis<br>braunrot        | +<br>braunrot                                          | +<br>violett                                                                                                                                          | +<br>violett bis<br>braunviolette<br>Mischfarben | —<br>keine Anfärbung oder<br>durch Reaktionslösung<br>z. T. ockergelb | —                         |
| Reaktion 4  | —                                             | —<br>keine Anfärbung                                   | —                                                                                                                                                     | +<br>grauschwarz<br>bis schwarz                  | —<br>keine Anfärbung                                                  | —                         |
| Reaktion 5  | —                                             | —                                                      | —<br>keine Anfärbung                                                                                                                                  | —                                                | —                                                                     | +<br>rotviolett           |
| Reaktion 6  | —<br>(positiv bei<br>merklichem<br>Mg-Gehalt) | —                                                      | +<br>bei Anwesenheit von Mg<br>Mg-Niederschlag der<br>untersuchten Lösung<br>hellblau angefärbt                                                       | +<br>von Mg                                      | +<br>Mineralprobe                                                     | +<br>bzw.<br>Lösung hell- |
| Reaktion 7  | +<br>braunrot                                 | +<br>braunrot                                          | +/-<br>teils braunrot, teils<br>unverändert                                                                                                           | —<br>keine Anfärbung                             | —                                                                     | —                         |

In Tabelle 10 sind die mit den Färbmethoden erzielten Ergebnisse nochmals kurz zusammengefasst dargestellt. Für die 8 Reaktionstypen wurden die gemäss der geschilderten Arbeitsmethoden beobachteten Befunde (+ oder —) und die für die betreffende Mineralart charakteristische Anfärbung vermerkt.

### III. Färbanalysengang

Nach Durchführung der im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Färbversuche hielt ich es für zweckmässig, die von verschiedenen Autoren ausgearbeiteten Methoden zur Unterscheidung von zwei oder gelegentlich auch mehr Karbonatmineralien wenn möglich sinngemäss so zu kombinieren, dass ein Färbanalysengang resultiere. Das Ergebnis derartiger Versuche findet sich in Tabelle 11 zusammengefasst. Dieser Färbanalysengang dürfte in den Fällen, wo aus irgend einem Grund chemische Analyse, Lichtbrechungsmessungen oder röntgenographische Untersuchungen undurchführbar sind, mit Vorteil zur Ermittlung der Karbonatmineralien und der unter ihnen im Schliff oder Handstück herrschenden Verbandsverhältnisse verwendet werden. Man wird gut tun, soweit dies möglich ist, Untersuchungsschliffe (An- bzw. Dünnschliffe), deren Zerstörung zufolge Kochens im Laufe der Analyse zum Teil in Kauf genommen werden muss, neben einem Belegschliff bereit zu halten. Die auf dem Anschliff einer Gangartstufe erzeugten Farbunterschiede können, wie Ross (39, p. 8) gezeigt hat, zur besseren Sichtbarmachung der Mineralien in der photographischen Reproduktion benutzt werden.

Es zeigte sich, dass mit Kupfernitratlösung (Reaktion 1) nicht nur eine eindeutige Trennung von Calcit und Dolomit, sondern allgemein eine solche in Calcit/Aragonit einerseits und Dolomit/Ankerit/Siderit/Magnesit andererseits gelingt. Diese erste gruppenmässige Scheidung der Karbonate hat gegenüber der Reaktion 7 folgende Vorteile. 1. Die Reaktion geht in kalter Lösung (Zimmertemperatur) vor sich. 2. Die Reaktionsbefunde waren in allen von uns untersuchten Fällen eindeutig, was für Reaktion 7 nicht immer zutraf (vgl. Tab. 10). Zum Nachweis von Mg in den Mineralien Dolomit, Ankerit, Siderit und Magnesit leistet unabhängig vom Analysengang Reaktion 6 gute Dienste (sofern Ni, Co und Cd abwesend, vgl. S. 125). Wenn im allgemeinen der Ermittlung des spezifischen Gewichtes in mineraldiagnostischer Hinsicht bei Karbonaten keine grosse Bedeutung beizumessen ist, so könnte dies am ehesten als zusätzliches Unterschei-

dungsmerkmal zwischen Magnesit (spez. Gew. 2,96<sup>1</sup>) bzw. in der Regel um 3,0) und Siderit (spez. Gew. 3,78—3,89) herangezogen werden. Während Calcit und Aragonit gegenüber der Gruppe Dolomit-Ankerit-Siderit-Magnesit durch behandeln der Probe mit kalter Lösung erkennbar sind, muss zur weiteren Scheidung mit Reaktionslösung 2a bzw. 3 gekocht werden. Für Reaktion 2b liegen die Verhältnisse günstiger. Wohl nicht zufällig geht die Trennung gemäss Reaktion 3 in Dolomit/Ankerit (Symmetrieklasse C<sub>3i</sub>) einerseits und Siderit/Magnesit (Symmetrieklasse D<sub>3d</sub>) andererseits mittels salzsaurer Lösung von alizarinsulfosaurem Natrium entsprechend der Zugehörigkeit zu den beiden Symmetrieklassen. Die Unterscheidung Dolomit von Ankerit ist bei gewöhnlicher Temperatur durchführbar (Reaktion 4). Reaktion 5, die zur Erkennung von Magnesit und Siderit dient, erfordert erneut Erwärmen des Probegutes. Mittels Voruntersuchung (siehe Tabelle 11) können allenfalls die Metallatome der gesteinsbildend weniger wichtigen Karbonate nachgewiesen werden. Man bedient sich dabei mit Vorteil der mikrochemischen Methodik, wie sie z. B. von PARKER (32) und SHORT (43) beschrieben worden ist. In den weitaus meisten Fällen dürfte jedoch der Färbanalyse gang ausreichen, um die verschiedenen karbonatischen Sedimente und die in den Gangarten der Erzlagerstätten besonders häufig auftretenden

Tabelle 11: Nachweis gesteinsbildend wichtiger Karbonate

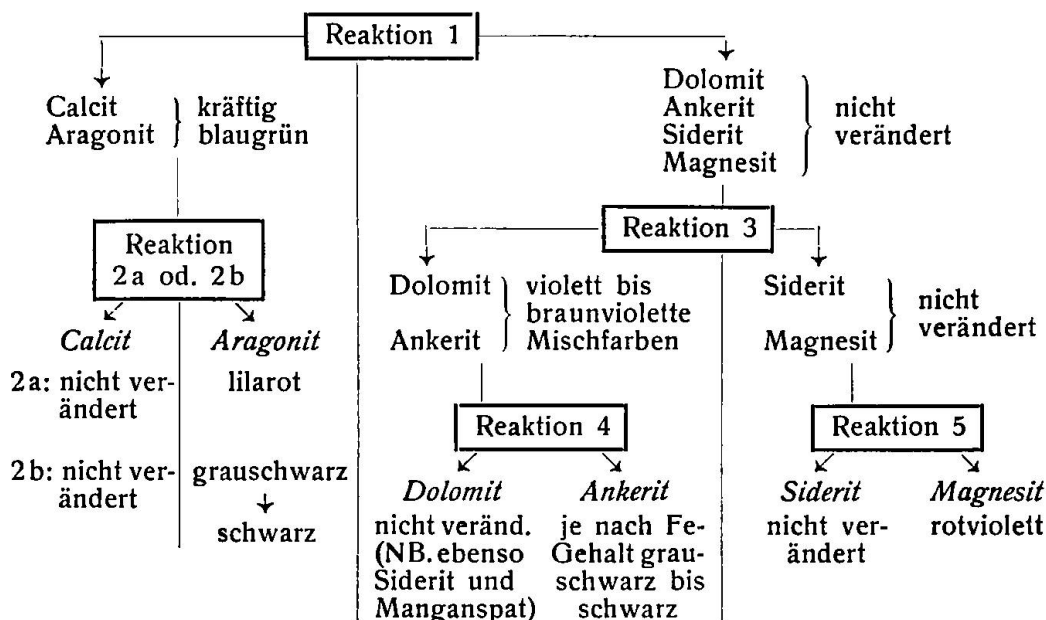
#### A. Voruntersuchung

- a) Allgemeine Reaktion auf Karbonate: Bei Behandlung einer Karbonatprobe z. B. mit Salzsäure (1:5) in Kälte oder beim Erwärmen Kohlensäureentwicklung.
- b) Die Metalle der gesteinsbildend weniger wichtigen Karbonate wie Zinkspat, Manganspat, Cerussit, Kobaltspat und Cadmiumspat sind z. B. durch die geläufigen mikrochemischen Reaktionen auf Zn, Mn, Pb, Co und Cd nachweisbar. Neben optischen Methoden wäre u. a. Flammenfarbe (gelblichgrün) und Bariumnachweis (als BaSO<sub>4</sub>) für Witherit typisch. Analoges gilt für Strontianit.
- c) Sind die unter b) genannten Karbonate gemäss durchgeführter Voruntersuchung abwesend, oder sind sie aus bestimmten minero-genetischen Verumständungen nicht zu erwarten, so kann nach B weiter bzw. allein untersucht werden.

<sup>1</sup>) Spez. Gew. nach MILNER (30).

## B. Färb analysengang

Erfasst die Mineralarten Calcit, Aragonit, Dolomit, Ankerit, Siderit und Magnesit (vgl. S. 128 + Fig. 1). Arbeitsvorschriften für Reaktionen 1—5 siehe Seite 115 bis 124.



den Karbonate zu diagnostizieren. Der vorgeschlagene Analysengang kann aber keinesfalls die meist langwierigen chemischen <sup>2)</sup>, optischen und röntgenographischen Untersuchungsmethoden, die zur vollständigen Beschreibung aller Mineralarten und Varietäten innerhalb der Karbonate unerlässlich bleiben, ersetzen. Über derartige Methoden und deren Ergebnisse berichten beispielsweise CAYEUX (2, 3), PETRASCHECK (33), PHILIPSBORN (34) sowie weitere dort erwähnte Literatur. Wie FAUST (8) kürzlich mitgeteilt hat, gelingt die Unterscheidung von Magnesit und Dolomit leicht nach Erhitzen des Probegutes im elektrischen Ofen bei etwa 550°, da aus ersterem Mineral Periklas entsteht, während letzteres unangegriffen bleibt. Leider waren mir die Hefte der Zeitschrift „Economic Geology“, die die in dem FAUST'schen Beitrage zitierten neuesten Arbeiten über Färbversuche an Karbonaten enthalten, nicht zugänglich.

Einerseits wäre die Erfassung möglichst vieler Karbonate durch einen vereinfachten Analysengang erwünscht. Andererseits ergab eine Durchsicht wichtiger mineralogischer Lehr- und Handbücher, wie ungleich Mineralnamen gerade innerhalb der Karbonatgruppe definiert

<sup>2)</sup> Über ein vereinfachtes chemisches Verfahren zur Bestimmung von Kalk- und Magnesiumgehalt hat GYSIN (11) berichtet.

worden sind und gebraucht werden. Es mögen etwa die entsprechenden Abschnitte in den Werken von DANA (4), DOELTER (6), HINTZE (15), LACROIX (22), MILNER (30), NIGOLI (31), RAMDOHR-KLOCKMANN (20) und WINCHELL (48) miteinander verglichen werden. Wie der von STRUNZ (46) aufgestellten, unten wiedergegebenen Systematik der wasserfreien Karbonate ohne fremde Anionen zu entnehmen ist, erfasst der vorgeschlagene Färbanalysengang immerhin die wichtigsten von den noch gebräuchlichen Mineralarten. STRUNZ (Lit. cit. S. 116 ff.) unterscheidet nach Eliminierung einer Reihe ungenau definierter Mineralnamen folgende Mineralarten und zugehörige Varietäten.

### *Kalkspat-Dolomitgruppe*

1. **Kalkspatreihe.** Ditrigonal-skalenoedrisch  $D_{3d}^6$  mit vorherrschender Isomorphie.

|                                        |          |
|----------------------------------------|----------|
| Bitterspat (Magnesit), Gelmagnesit     | $MgCO_3$ |
| Zinkspat (Smithsonit)                  | $ZnCO_3$ |
| Kobaltspat (Kobaltit, Sphaerokobaltit) | $CoCO_3$ |
| Eisenspat (Siderit)                    | $FeCO_3$ |
| Manganspat (Rhodochrosit)              | $MnCO_3$ |
| Cadmiumspat (Otavit)                   | $CdCO_3$ |
| Kalkspat (Calcit), Gel-Calcit          | $CaCO_3$ |

Als Mischkristalle der Kalkspatreihe wurden beobachtet: Ferromagnesit (Mesitinspat); Ferrosmithsonit, Mangansmithsonit; Zinksiderit, Mangansiderit, Calciumsiderit; Zinkrhodochrosit, Ferrorhodo-chrosit, Kalkrhodochrosit, Zinkocalcit (?), Kobaltcalcit (?), Mangancalcit, Strontiumcalcit und Bariumcalcit. Vaterit (hex.) ist eine von Calcit und Aragonit verschiedene  $CaCO_3$ -Modifikation (primär bei Bildung von Gastropodenschalen; mit zunehmendem Alter in Aragonit und später in Calcit übergehend).

2. **Dolomitreihe.** Rhomboedrisch  $C_{3i}^2$ .

|         |                |
|---------|----------------|
| Dolomit | $CaMg[CO_3]_2$ |
| Ankerit | $CaFe[CO_3]_2$ |

Die Ankerite enthalten für Fe auch Mg und wenig Mn sowie in fester Lösung bis zu 20 Mol. %  $CaCO_3$ .

### *Aragonit-Barytocalcitgruppe*

**Aragonitreihe.** Rhombisch-bipyramidal  $D_{2h}^{16}$  Isomorph.

|             |          |
|-------------|----------|
| Aragonit    | $CaCO_3$ |
| Strontianit | $SrCO_3$ |
| Witherit    | $BaCO_3$ |
| Cerussit    | $PbCO_3$ |

Die verschiedenen Mischkristalle der Aragonitreihe (Bariumaragonit etc.) sowie die Glieder einer weiteren Reihe, nämlich Barytocalcit und Shortit, interessieren in diesem Zusammenhang nicht.

Zu den von STRUNZ ausgeschiedenen, besser nicht mehr zu verwendenden Mineralnamen gehören Braunspat (ist teils Ankerit, teils Dolomit), Breunnerit (= Mesitinspat) und Pinolit (= Magnesit). Giobertit und Pistomesit sind als Varietäten von Mesitinspat aufzufassen. Bei Giobertit dürfte es sich um einen Gel-Magnesit handeln, während für Pistomesit das Verhältnis  $Mg:Fe$  mit 1:1 angegeben wird.

In bezug auf chemische Zusammensetzung kommt den mittels Färb analysengang erkennbaren Mineralien Calcit, Aragonit, Dolomit, Ankerit, Siderit und Magnesit eine gewisse Variabilität zu, die am besten der Fig. 1 zu entnehmen ist. In dieser Dreiecksdarstellung sind eine Anzahl Karbonatanalysen in Abhängig-

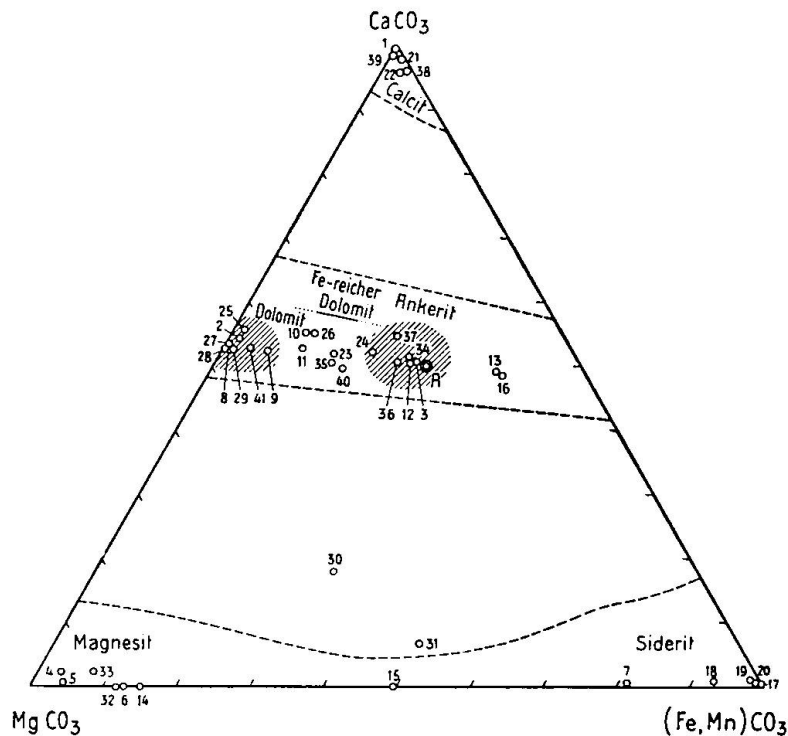


Fig. 1

#### Legende zu Figur 1.

Die Analysen Nr. 1—7 stammen aus Lit. 40, diejenigen der Nummern 8—20 aus Lit. 31 (Seite 77) und Nummern 21—38 entsprechen den Analysen 282—299 in Lit. 35 (Seite 96). Die Analyse Nr. 41 ist der Dissertation FRAUENFELDER entnommen (siehe hierzu Seite 135, Fussnote 3). Die Analysenresultate zu Nummer 39 und 40 finden sich auf Seite 135. Mineralnamen gemäss Originalarbeiten.

A n a l y s e N r.

- 1 Calcit vom Kollermichelsteinbruch bei Mariatrost.
- 2 Dolomitspat vom Sunk bei Trieben.
- 3 Ankerit vom Erzberg.
- 4 Magnesit vom Sunk.
- 5 Magnesit von der Jassing bei St. Michael.
- 6 Breunnerit vom Ochsenkogel (Gleinalm).
- 7 Siderit von Gollard.
- 8 Dolomit.
- 9 Dolomit.
- 10 Dolomit bis Ankerit mit 35 %  $\text{MgCO}_3$ , 55 %  $\text{CaCO}_3$  und 10 %  $\text{FeCO}_3$ .  
Die  $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{CO}_3$ -Werte der Ankerite Nr. 11, 12, 13 und 16 variieren  
zwischen 10,7—40 %.
- 11 Ankerit.
- 12 Ankerit.
- 13 Ankerit.
- 14 Magnesit bis Breunnerit.
- 15 Mesitinspat.
- 16 Ankerit.
- 17 Manganosiderit.
- 18 Oligonspat.
- 19 Rhodochrosit.
- 20 Siderit.
- 21 Calcit vom Simplontunnel.
- 22 Calcit von Centrale Piottino, Rodi-Morasco (Tessin).
- 23 Dolomit vom Simplontunnel.
- 24 Dolomit vom Simplontunnel.
- 25 Dolomit von Imfeld, Binnental (Wallis).
- 26 Dolomit von Fiesch (Wallis).
- 27 Dolomit von Imfeld.
- 28 Dolomit von Imfeld.
- 29 Dolomit von Scaleglia bei Disentis (Graubünden).
- 30 Breunnerit vom Parpaner Rothorn (Graubünden).
- 31 Breunnerit vom Parpaner Rothorn (Graubünden).
- 32 Breunnerit, St. Gotthard.
- 33 Magnesit von Loderio, Bleniotal (Tessin).
- 34 Ankerit vom Simplontunnel.
- 35 Ankerit vom Parpaner Rothorn (Graubünden).
- 36 Ankerit vom Parpaner Rothorn (Graubünden).
- 37 Ankerit vom Parpaner Rothorn (Graubünden).
- 38 Manganocalcit vom Parpaner Rothorn (Graubünden).
- 39 Calcit aus Asbestkluft in Lherzolitserpentin von Selva bei Poschiavo (Graubünden). Identisch mit Probe 3 der Tabelle 1.
- 40 Eisenreicher, manganführender Dolomit, Grube Baicolliou bei Grimentz (Wallis), identisch mit Probe 12 der Tabelle 1.
- 41 Dolomit des Anisien (etwas bituminös-sandig und tonig), Stollen Serpiano (Tessin); entspricht Probe 9 der Tabelle 1.

keit von den drei Komponenten  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$  und  $(\text{Fe}, \text{Mn}) \text{CO}_3$  (Gew.%) verwertet worden. Über die Herkunft des Analysenmaterials gibt die Figurenlegende näher Aufschluss. Die eingetragenen Feldergrenzen isomorpher Mischung wurden aus einer Abhandlung von FORD (10) übernommen. Dieser Autor hat meines Wissens erstmals eine grosse Zahl von Karbonatmineralien in ihrer Abhängigkeit von den 3 oben genannten Komponenten dargestellt. Dass reine Glieder selten sind, zeigten u. a. auch REDLICH (36, S. 40, Fig. 1) und MÜGGE (38, S. 217, Fig. 28). Die die Analysen darstellenden Punkte fallen, wie dies aus den Arbeiten der vorhin genannten Autoren, sowie aus unserer Fig. 1 hervorgeht, selten oder kaum genau mit den Dreieck-Ecken und -Seiten zusammen. Die Punkte halten sich aber, von wenigen Ausnahmen abgesehen, an die Felder isomorpher Mischung. Am kleinsten sind die Schwankungen in bezug auf Chemismus bei Calcit bzw. Aragonit. Über einen recht breiten Streifen verteilen sich die Analysen von Dolomit und Ankerit (vgl. Fig. 1). Von der Abgrenzung der beiden Mineralarten war schon Seite 121 die Rede. Probe 12 der Versuchsreihe, die analysiert wurde, gibt weiter unten (Seite 135) Veranlassung zu näheren diese Frage betreffenden Ausführungen. Als Siderite hätten etwa alle Vertreter der rechten Hälfte des Feldes isomorpher Mischbarkeit über der Basis des Dreiecks und als Magnesite die der entsprechenden linken Feldhälfte zu gelten. Verhältnismässig reine Siderite und Magnesite, d. h. Mineralien, die gemäss ihrer chemischen Zusammensetzung in Fig. 1 gegen eine der beiden untern Dreiecks-Ecken zu liegen kommen, sind mittels Färbanalysengang eindeutig erfassbar. Eher unsicher und zufällig dürften die Färbbefunde sein, wenn Ferromagnesitische Proben mit ca. je 50%  $\text{MgCO}_3$  und  $(\text{Fe}, \text{Mn}) \text{CO}_3$  (z. B. Analyse 15 der Fig. 1) zur Untersuchung vorliegen. In solchen Fällen kann die Färbanalyse versagen; eine eindeutige Entscheidung zwischen Siderit und Magnesit ist ohne nähere Untersuchungen unmöglich. Vielleicht können weitere chemische und minerogenetische Versuche und Betrachtungen an der Mischungsreihe  $\text{MgCO}_3 - (\text{Fe}, \text{Mn}) \text{CO}_3$  zur besseren Präzisierung der in Frage kommenden Mineralarten führen.

Abschliessend sollen die mit den untersuchten Karbonatmineralien und Gesteinen erhaltenen Resultate besprochen und einiges zur Anwendbarkeit der Methode gesagt werden.

Der Aragonit von Karlsbad (Probe 1, Nummern der Proben laut Legende Seite 116) zeigt immer die für dieses Mineral typischen Reaktionen, während die als Aragonit-Stalaktit bezeichnete Probe 2 auf Grund der Untersuchung Calcit ist.

Die verschiedenen Calcite und Marmore (Proben 3—7) verhalten sich durchwegs wie verhältnismässig reine Kalkkarbonate. Eine seinerzeit an Probe 3 durchgeführte Bestimmung ergab 55,13 % CaO entsprechend 98,5 %  $\text{CaCO}_3$  (= Analyse 39 in Fig. 1).

Durch frühere Untersuchungen<sup>3)</sup> ist die Dolomit-Natur der Proben 8—11 erwiesen. Die Dolomite von Binn, Serpiano, Bergün und Tamins kommen in ihrer chemischen Zusammensetzung reinem Dolomit recht nahe und dürften etwa den in Fussnote 3 vermerkten Analysen entsprechen. Im Zusammenhang mit unsern Versuchen wurde die Probe 12, eine karbonatische Gangart der Kupfer-Wismut-Lagerstätte Baicolliou bei Grimentz (Wallis), analysiert. Zur Analyse wurden eine Anzahl sorgfältig von Quarz und Erz befreite, rhomboedrisch entwickelte Kristalle einer Druse am Rande des Erzganges verwendet.

#### Analyse: Probe 12

|                  |                          |                   |        |                     |
|------------------|--------------------------|-------------------|--------|---------------------|
| HCl-Unlösliches  | 2,35 %                   |                   |        |                     |
| FeO              | 9,63                     |                   |        |                     |
| MnO              | 1,32                     |                   |        |                     |
| TiO <sub>2</sub> | Spur                     | FeCO <sub>3</sub> | 15,82  | Spez. Gewicht: 2,91 |
| MgO              | 15,14                    | MnCO <sub>3</sub> | 2,17   |                     |
| CaO              | 27,35                    | MgCO <sub>3</sub> | 32,26  |                     |
| CO <sub>2</sub>  | best. 44,26 (ber. 44,56) | CaCO <sub>3</sub> | 49,75  |                     |
|                  | 100,05                   |                   | 100,00 |                     |

Analytiker: TH. HÜGL.

Vergleichen wir die Befunde der Reaktionen 3 und 4 mit den Analysenergebnissen, so zeigen sich gewisse Unstimmigkeiten. Vor allem spricht der Reaktionsbefund 4 nicht eindeutig für Ankerit, was aber laut Chemismus bei Anwendung der KIRCHBERG'schen Nomenklatur (vgl. S. 121) der Fall sein sollte. Es taucht erneut die Frage nach der Grenzziehung zwischen Dolomit und Ankerit auf. Von LACROIX (22, p. 658) und DE KLERK-GOLDSCHMIDT (19) wurde als Ankeritformel  $\text{Ca}_2\text{MgFeC}_4\text{O}_{12}$  aufgestellt entsprechend 50,0 %  $\text{CaCO}_3$ , 21,0 %  $\text{MgCO}_3$  und 29,0 %  $\text{FeCO}_3$ . Punkt A in Fig. 1 würde diese nach LACROIX (Lit. cit.) häufig beobachtete Ankeritzusammensetzung

<sup>3)</sup> Probe 8 entspricht etwa den Analysen 25, 27 und 28 der Fig. 1. Probe 9 ist nach einer seinerzeit von L. HEZNER vorgenommenen Untersuchung ein normaler Dolomit (Analyse von A. FRAUENFELDER in *Eclogae Geol. Helv.* 14, Seite 264, 1916 mitgeteilt); in Fig. 1 = Analyse 41. Die den Proben 10 und 11 entsprechenden Analysen sind in Gutachten niedergelegt und sind zur Veröffentlichung in extenso nicht freigegeben worden.

repräsentieren. Nach Vornahme chemischer, physikalischer und röntgenographischer Untersuchungen an einer Reihe von Karbonaten hat SCHOKLITSCH (40) für die Ankeritreihe folgende Einteilung vorgeschlagen. Analog der Nomenklatur von LACROIX und DE KLERK-GOLDSCHMIDT (vgl. oben) bezeichnet SCHOKLITSCH Karbonate mit ca. 50 %  $\text{CaFeC}_2\text{O}_6$  als „Normalankerit“. Ankerite im weiteren Sinne sind Karbonate mit 33—66 %  $\text{CaFeC}_2\text{O}_6$ . Die eigentlichen Dolomite dagegen haben weniger als 10 %  $\text{CaFeC}_2\text{O}_6$ . Den Mineralnamen „Braunspat“, der nach STRUNZ (siehe Seite 132) vermieden werden sollte, reserviert SCHOKLITSCH für Karbonate mit 10—33 %  $\text{CaFeC}_2\text{O}_6$ . Mischungen mit über 66 %  $\text{CaFeC}_2\text{O}_6$  sind zur Zeit nicht bekannt. Die Karbonate der Ankeritreihe sind nach SCHOKLITSCH isomorphe Mischungen von  $x \text{ CaMgC}_2\text{O}_6$  (Dolomit) mit  $y \text{ CaFeC}_2\text{O}_6$  (wofür die Bezeichnung Eisendolomit in Erwägung zu ziehen ist). Nach dieser Nomenklatur würde die analysierte Probe 12 (siehe Seite 135) mit 35,98 %  $\text{Ca(Fe,Mn)C}_2\text{O}_6$  zu den Ankeriten im weiteren Sinne gehören. Eine nähere Betrachtung von Fig. 1 und der zugehörigen Legende zeigt, wie gerade im Dolomit-Ankeritfeld chemisch nur wenig voneinander abweichende Mineralien oft mit ungleichen Namen versehen worden sind. Wenn auch die Grenzziehung zwischen Dolomit und Ankerit bei 5 % Fe (etwa entsprechend 11 %  $\text{FeCO}_3$ ) klar ist, so erscheint dies insofern mangelhaft zu sein, als über die Grösse des  $\text{FeCO}_3$ -Wertes, der die Grenze bilden soll, diskutiert werden kann. Schon das wenige in Fig. 1 verwendete Analysenmaterial lässt deutlich zwei Felder erkennen, die durch ihren Punktreichtum auffallen. In Anlehnung an die weiter oben erwähnten Festlegungen von LACROIX, DE KLERK-GOLDSCHMIDT und SCHOKLITSCH scheint mir folgende Einteilung für die Bedürfnisse der Färbanalyse geeignet zu sein. Als Dolomitpat und Dolomitgestein hätte etwa alles zu gelten, was in bezug auf Chemismus dem linken, schraffierten Feld in Fig. 1 entspricht. Ankerite, die nach Reaktion 4 eindeutig positive Befunde ergeben, entsprechen häufig mehr oder weniger gut der durch Punkt A dargestellten Ankeritformel, d. h. die Analysenprojektionen fallen etwa mit dem rechten, schraffierten Feld in Fig. 1 zusammen. Besonders eisenreiche Ankerite (z. B. Analysen No. 13 und 16!) sind zwar nicht in das schraffierte Feld mit einbezogen, geben aber für Reaktion 4 positiven Befund. Eisenreiche Dolomite würden zwischen dem soeben charakterisierten Dolomit und Ankerit (= „Normalankerit“ nach SCHOKLITSCH) vermitteln. Unter den Begriff eisenreicher Dolomit fallen unreine Dolomite (vor allem Dolomitgesteine, zum Teil auch Mineralien), sowie „Braunspäte“

und ein Teil der Ankerite im weiteren Sinne — d. h. die eisenärmeren Vertreter nach SCHOKLITSCH. Eisenarme Ankerite im Sinne KIRCHBERG's (siehe Seite 121) sind, sofern sie färbanalytisch keinen einwandfreien Ankeritbefund ergeben, wie dies für Probe 12 zutraf, ebenfalls als eisenreiche Dolomite zu bezeichnen.

Probe 13 dagegen zeigt nach Reaktion 4 das für Ankerit typische Verhalten. Eine Analyse eines Erzbergankerites ist durch No. 3 in Fig. 1 dargestellt, die nur wenig von der durch Punkt A dargestellten, häufigen Ankeritzusammensetzung abweicht.

Die von typischen Vorkommen stammenden Siderite und Magnesite haben in allen Fällen die für diese Mineralien bekannten Farbreaktionen ergeben.

Nach den gemachten Erfahrungen sollte es in den weitaus meisten Fällen gelingen, ein untersuchtes Karbonat unter Berücksichtigung der auf Seite 128 gemachten Vorbehalte einer der mittels des Färbanalysenganges auszuhaltenden Mineralart zuzuweisen. Am einfachsten dürfte sich die Namengebung dann gestalten, wenn gesteinsmässig assoziierte mono- oder polymineralische Karbonate zur Untersuchung vorliegen. In solchen Fällen gilt es vor allem zwischen Kalkstein, Calcitmarmor, Dolomitgestein, Dolomitmarmor und Aragonit zu unterscheiden. Bei Fehlen von Ankerit, Siderit und Magnesit aus irgend einem Grunde im Probegut vereinfacht sich der Färbanalysengang wie folgt. Nach Durchführung von Reaktion 1 genügt zur Unterscheidung von Calcit/Aragonit Reaktion 2a oder 2b. Fällt Reaktion 1 negativ aus, so leistet Reaktion 6 zum Mg-Nachweis im Dolomit gute Dienste. Der beschriebene Färbanalysengang möchte in erster Linie als rasches und in vielen Fällen durchaus zufriedenstellendes Verfahren zur Diagnose geologisch und lagerstättenkundlich wichtiger Karbonate gewertet und verwendet werden. In der bergbaulichen und aufbereitungstechnischen Praxis, wo die Natur der vorkommenden Karbonate durch chemische und andere Methoden bereits genau festgelegt worden ist, dürften Färbmethoden bei serienmässiger Überprüfung weiterer Proben des gleichen Vorkommens mit Vorteil benutzt werden. Auf die den besprochenen Methoden anhaftenden Mängel sowie auf Fehlermöglichkeiten bei Anwesenheit gewisser Elemente oder auf einige in bestimmten Fällen zur Vermeidung von Trugschlüssen zu treffende Vorsichtsmassnahmen wurde jeweils bei den Arbeitsvorschriften (Abschnitt II) hingewiesen. Es schien mir berechtigt, einmal die verschiedenen Farbreaktionen und die damit erreichbaren Resultate zusammenzufassen. Vielleicht finden

die Färbmethoden dadurch in der Geologie und Petrographie inskünftig vermehrten Anklang und in reicherem Masse Verwendung.

Mineralchemisches Laboratorium des Mineralogisch-Petrographischen Institutes der Universität Bern.

### Literaturverzeichnis

1. CADISCH J., Das Pontiskalk-Profil zwischen Briey-dessus und Vercorin bei Siders (Wallis). *Eclogae Geol. Helv.* **34**, 190—191 (1941).
2. CAYEUX L., Introduction à l'étude pétrographique des roches sédimentaires. Texte et atlas. *Mém. carte géol. dét. de la France*. Paris 1916.
3. — Les roches sédimentaires de France. Roches carbonatées (Calcaires et dolomies). Texte et atlas. Paris 1935.
4. DANA, Manual of Mineralogy. Revised by C. S. HURLBUT. New York 1941.
5. DANGEARD L., Etude des calcaires par coloration et décalcification. Application à l'étude des calcaires oolitiques. *Bull. Soc. géol. de France*, Notes et mémoires. 5<sup>ème</sup> série, t. 6, 237—245 (1936).
6. DOELTER C., Handbuch der Mineralchemie. Bd. I. Dresden und Leipzig 1912.
7. FAIRBANKS E. E., A Modification of LEMBERG's Staining Method. *Amer. Mineral.* **10**, 126—128 (1925).
8. FAUST G. T., The Differentiation of Magnesite from Dolomite in Concentrates and Tailings. *Econ. Geology* **39**, 142—151 (1944).
9. FEIGL F. und LEITMEIER H., Eine Reaktion zur Unterscheidung von Dolomit und Magnesit. *Centralbl. f. Min. etc. Abt. A*. Jg. 1928, 74—87.
10. FORD W. E., Studies in the Calcite Group. *Trans. Connecticut Acad. of Arts and Sciences*, **22**, 211—248 (1917).
11. GYSIN M., Sur un procédé d'analyse sommaire des calcaires et des dolomies. *Schweiz. Min. Petr. Mitt.* **21**, 173—176 (1941).
12. HEEGER W., Über die mikrochemische Untersuchung fein verteilter Karbonate im Gesteinsschliff. *Centralbl. f. Min. etc. Jg.* 1913, S. 44—51.
13. HENBEST L. G., *Jour. Paleo.* **5**, p. 362 (1931).
14. HINDEN F., Neue Reaktionen zur Unterscheidung von Calcit und Dolomit. *Verh. Naturf. Ges. Basel* **15**, Heft 2 (1903).
15. HINTZE C., Handbuch der Mineralogie. Erster Band, 3. Abt., 1. Hälfte. Berlin und Leipzig 1930.
16. HOLMES A., Petrographic Methods and Calculations. Part II. London 1921.
17. KIRCHBERG H., Die Bestimmung des Ankerites in Spateisenerzen. *Berg- und Hüttenmännische Monatshefte*, **88**, 73—77 (1940).
18. — Über Feinbauuntersuchungen an Eisenerzen. *Metall und Erz*, **38**, 361—365 (1941).
19. DE KLERK A. und GOLDSCHMIDT V., Calcit, Ankerit, Eisenspat regelmässig verwachsen vom Simplontunnel. *Tscherm. Min. Petr. Mitt.* **38**, 159—164 (1925).

20. KLOCKMANN, Lehrbuch der Mineralogie, herausg. v. P. RAMDOHR. Stuttgart 1942.
21. KRECH, K., Beitrag zur Kenntnis der oolithischen Gesteine des Muschelkalkes von Jena. Jahrb. d. k. preuss. geol. Landesanstalt für 1909, S. 59—133.
22. LACROIX A., Minéralogie de la France et de ses colonies. Tome III, Paris 1893.
23. LEITMEIER H. und FEIGL F., Der Nachweis von Magnesium in Mineralien. Tscherm. Min. Petr. Mitt. **40**, 325—334 (1930).
24. — Eine einfache Reaktion zur Unterscheidung von Calcit und Aragonit. Tscherm. Min. Petr. Mitt. **45**, 447—456 (1934).
25. LEMBERG J., Versch. Arbeiten über Färbmethoden in Z. Deutschen Geol. Ges. **24**, 187 (1872), **28**, 519 (1876), **39**, 489 (1887), **40**, 357 (1888), **42**, 737 (1890), **44**, 224 und 823 (1892).
26. LINCK G., Geognostisch-petrographische Beschreibung des Grauwackengebietes von Weiler bei Weissenburg. Abh. z. geol. Spez. Karte von Elsass-Lothringen, Bd. **3**, Heft 1, S. 1—71 (1884).
27. MAHLER O., Über das chemische Verhalten von Dolomit und Kalkspat. Diss. Freiburg i. Br. 1906.
28. MEIGEN W., Beiträge zur Kenntnis des kohlensauren Kalkes. Ber. Naturf. Ges. Freiburg i. B. **13**, 40—94 (1902).
29. MEYER O., Einiges über die mineralogische Natur des Dolomites. Z. Deutschen Geol. Ges. **31**, 445—452 (1879).
30. MILNER H. B., Sedimentary Petrography. Third Edit. London 1940.
31. NIGGLI P., Lehrbuch der Mineralogie. Zweite Aufl., Bd. II. Berlin 1926.
32. PARKER R. L., Systematische Übersicht mineraldiagnostisch wichtiger Mikroreaktionen. Schweiz. Min. Petr. Mitt. **21**, 139—160 (1941).
33. PETRASCHECK W., Die Magnesite und Siderite der Alpen. Vergleichende Lagerstättenstudien. Sitzungsber. Akad. der Wissensch. in Wien. Math.-naturwiss. Kl. Abt. I. **141**, 195—242 (1932).
34. VON PHILIPSBORN H., Über komplexe Karbonspäte. N. J. Min., Geol. u. Pal. Beilage Bd. **64**, Abt. A., 187—196 (1931).
35. DE QUERVAIN F. und FRIEDLÄNDER C., 1. Nachtrag zu Chemismus schweizerischer Gesteine. Beitr. z. Geol. Karte d. Schweiz. Geotechnische Serie, **20**. Liefg. Bern 1942.
36. REDLICH K. A., Die Bildung des Magnesites und sein natürliches Vorkommen. Fortschritte Min. Krist. u. Petr. **4**, 9—42 (1914).
37. RODGERS J., Distinction between Calcite and Dolomite on Polished Surfaces. American Jour. of Science **238**, 788—798 (1940).
38. ROSENBUSCH-MÜGGE, Mikroskopische Physiographie der petrographisch wichtigen Mineralien. Bd. I, 2. Hälfte. 5. Aufl. Stuttgart 1927.
39. ROSS C. S., Origin of the Copper Deposits of the Ducktown Type in the Southern Appalachian Region. Geol. Survey Prof. Paper 179, Washington 1935.

40. SCHOKLITSCH K., Beitrag zur Physiographie steirischer Karbonspäte (Gitterkonstanten, physikalische Angaben und chemische Zusammensetzung) Z. Krist. **90**, 433—445 (1935).
41. SCHWARZ F., Eine Unterscheidung von Siderit und Ankerit durch Anfärben. Z. prakt. Geologie, Jg. 37, 190—191 (1929).
42. — Färbe- und Ätzversuche an Magnesit und Dolomit. Berg- und Hüttenmännisches Jahrbuch **78**, 25—28 (1930).
43. SHORT M. N., Microscopic Determination of the Ore Minerals. Second Edit. Geol. Survey USA, Bulletin 914, Washington 1940.
44. SPANGENBERG K., Die künstliche Darstellung des Dolomites. Z. Krist. **52**, 529—567 (1913).
45. STEIDTMANN E., Origin of Dolomite as Disclosed by Stains and other Methods. Bull. Geol. Soc. Amer. **28**, 431—450 (1917).
46. STRUNZ H., Mineralogische Tabellen. Leipzig 1941.
47. THUGUTT ST. J., Über chromatische Reaktionen auf Calcit und Aragonit. Centralbl. für Min. etc., Jg. 1910, 786—790.
48. WINCHELL A. N., Elements of Optical Mineralogy. Second Edit. Part. II. New York 1927.

Eingegangen: 3. April 1945.