

MITTEILUNGEN

der

ÖSTERREICHISCHEN MINERALOGISCHEN  
GESELLSCHAFT

Nº 125

1976

# TÄTIGKEITSBERICHT ÜBER DAS VEREINSJAHR 1974

Im Vereinsjahr 1974 fanden folgende Vorträge statt:

28. 1.: J. Zemann (Wien): Mineralogie der Silikate: gestern - heute - morgen.

18. 3.: P. Wieden (Wien): Bericht über die Iran-Exkursion der ÖMG, Herbst 1973.

22. 4.: G. Hoschek (Innsbruck): Experimentelle und natürliche Mineralreaktionen in mergeligen Gesteinen.

29. 4.: G. Gottardi (Modena): Zeolithe.

20. 5.: M. Drovenik (Ljubljana): Schwefelisotopenuntersuchungen an Sulfid- und Sulfatmineralen einiger jugoslawischer Erzlagerstätten.

25.11.: V. Trommsdorff (Zürich): Die Metamorphose magnesiumreicher Gesteine in den Westalpen.

9.12.: H. Felber (Wien): Radiokohlenstoff Altersbestimmungen in Mineralogie und Geologie.

Zusätzlich wurden 2 Sammlerabende und 3 Tauschabende abgehalten. Die durchschnittliche Besucherzahl dieser Veranstaltungen lag bei 37 Personen. 24 Personen nahmen an der Gesellschaftsexkursion in das Salzkammergut teil.

Die Friedrich Becke-Medaille wurde an Herrn Prof. Dr. A. Pabst (Berkeley) verliehen. Die Universitätsprofessoren Angel (Graz), Clar (Wien), Chudoba (Göttingen) wurden zu Ehrenmitgliedern der ÖMG ernannt.

Die Abwicklung der geschäftlichen Angelegenheiten erfolgte in 4 Vorstandssitzungen.

gez. G. Niedermayr  
(Schriftführer)

# TÄTIGKEITSBERICHT ÜBER DAS VEREINSJAHR 1975

Im Vereinsjahr 1975 fanden folgende Vorträge statt:

13. 1.: Th.Hahn (Aachen): Kristallchemie der Zementminerale.
27. 1.: H.Wieseneder (Wien): Kontinentale Kruste im Bereich der Seychellen-Inseln.
21. 4.: H.G.Scharbert und J.Korkisch (Wien): Radioaktive Elemente in Granuliten.
5. 5.: H.Höller (Graz): Hydrothermale Umwandlungen in der Natur im Experiment.
14. 5.: W.Quellmalz (Dresden): Berühmte Mineralvorkommen der DDR - aus den Sammlungen des Staatlichen Museums für Mineralogie und Geologie zu Dresden.
26. 5.: N.Prinz (Albuquerque): Mineraleinschlüsse in Diamanten.
- 24.11.: E.Althaus (Karlsruhe): Mineralogisch-petrologische Aspekte zur Gewinnung geothermischer Energie.
- 15.12.: M. Fornaseri (Rom): Die Anwendung von Isotopen auf die Frage der Entstehung K-reicher Magmen.

Zusätzlich wurden 2 Sammlerabende, 2 Bestimmungsabende und 4 Tauschabende abgehalten. Die durchschnittliche Besucherzahl dieser Veranstaltungen lag bei 34 Personen. Außerdem wurden 2 Exkursionen durchgeführt. Die erste mit 6 Personen zu den Mineralvorkommen Brasiliens. Die zweite mit 33 Personen zu den Eisenspatlagerstätten des Semmeringgebietes.

Die Abwicklung der geschäftlichen Angelegenheiten erfolgte in 4 Vorstandssitzungen.

gez.G.Niedermayr  
(Schriftführer)

# ÜBER GROSSE KRISTALLE

Von G. Niedemayr (Wien)

In unserem allgemeinen Sprachgebrauch ist immer wieder vom Wachstum der Kristalle die Rede, und so mancher wird dies unwillkürlich mit dem Wachstum der Organismen vergleichen. Nun, Organismen wachsen bekanntlich durch Stoffwechselvorgänge – gewissermaßen von innen heraus. Demgegenüber versteht sich das Wachstum der Kristalle – der Definition nach feste Körper, deren Bausteine dreidimensional periodisch nach Art eines Raunggitters angeordnet sind – als Anlagerung von Materie an Kristallkeime bzw. bereits vorhandene Kristalle. Kristallkeime entstehen spontan, z. B. in übersättigten Lösungen und Dämpfen und in unterkühlten Schmelzen. Kristalle wachsen durch parallelschichtige Anlagerung von Substanz, solange die Stoffzufuhr bestehenbleibt, der entsprechende Raum zur Verfügung steht und die für das Weiterwachstum der Kristalle notwendigen Bildungsbedingungen (Druck, Temperatur, allenfalls auch Lösungsgenossen) andauern. Das Wachstum der Kristalle ist somit – zumindest theoretisch – nicht begrenzt, vorausgesetzt, daß die vorhin genannten Parameter unverändert bleiben. Aus diesem Grunde ist eine maximale Größe, die natürliche Einkristalle erreichen können, auch nicht genau anzugeben.

Viele mineralische Substanzen, vor allem jene der Erzlagerstätten, werden aus abbautechnischen Gründen hinsichtlich ihrer Größe meist nicht erfaßt und darüber hinaus bei der Aufbereitung in der Regel einer bis in den Feinstkornbereich gehenden Zerkleinerung unterworfen. Lediglich bei den Pegmatitmineralien hat man größere Kristalle öfter vermerkt; dies betrifft vor allem Edelsteine, die in großen Individuen naturgemäß besonderes Interesse hervorrufen.

Aus dem magmatischen Bildungsbereich sind uns im allgemeinen keine bemerkenswert großen Kristalle bekannt. Dies hat seine Gründe vor allem darin, daß sich die – oft spontan auskristallisierenden – Einzelkristalle einer Schmelze sehr rasch gegenseitig am Wachstum hindern, wobei dies in Ergußgesteinen häufiger der Fall ist, als in den Tiefengesteinen. In letzteren können daher auch bisweilen größere Kristalle und Kristallaggregate angetroffen werden (z. B. Zirkon und Diamant). Die in manchen Ergußgesteinen auftretenden Hohlraumfüllungen gehören nicht dem eigentlichen magmatischen Bildungsbereich an, haben aber des öfteren bemerkenswert große Einzelkristalle und große Mineralstufen geliefert. Ausgesprochen begünstigt wird das Größenwachstum bestimmter mineralischer Substanzen in der spätmagmatischen, pegmatitisch-pneumatolytischen Phase. Hier scheint die über einen längeren Zeitraum konstante Stoffzufuhr bei genügend räumlicher Ausdehnungsmöglichkeit der entsprechenden mineralischen Stoffe und günstigsten chemisch-physikalischen Bildungsbedingungen am ehesten gegeben. Die Gemengteile der Pegmatite bilden jedenfalls oft sehr große Kristalle. Im Prinzip ähnlich ist das Wachstum der hydrothermal-pneumatolytischen bzw. rein hydrothermalen Mineralparagenesen, wenn auch der mit abnehmender Temperatur immer wirksamere Temperaturgradient das Größenwachstum entscheidend bestimmt.

Aus dem sedimentären Zyklus sind bisweilen ebenfalls beachtliche Kristallgrößen bekanntgemacht worden (wie z. B. Gips, Schwefel oder die verschiedenen Salze).

Auch im Zuge der Gesteinsmetamorphose können erstaunlich große Kristalle entstehen. Bekanntestes Beispiel für diesen Kristallisationstyp ist der Granat, der manchmal als Porphyroblast, wie z. B. vom Sundfjord in Norwegen, bis zu 1 t Gewicht erreichen kann.

Im folgenden sollen einige Beispiele einen ungefähren Eindruck über das Größenwachstum im Mineralreich vermitteln.

Die Kristalle der Edelmetalle Gold, Silber und Platin erreichen keine besonderen Größen, trotzdem ergeben Aggregate dieser Mineralien spektakuläre Gewichte. Platinnuggets aus dem Ural werden mit 9 kg und 11,5 kg Gewicht angegeben. Es dürfte sich dabei um die größten bekannten Platinaggregate handeln. Das Naturhistorische Museum in Wien zählt einen etwa 6,5 kg schweren Platin-Klumpen, ebenfalls aus dem Ural, zu seinen wertvollsten Beständen. Gediegen Silber wird von verschiedenen europäischen Fundorten in bis mehrere hundert Kilogramm schweren Massen genannt. Die größte derartige Silbermasse scheint aber aus dem südlichen Arizona zu stammen. Von dort wird über einen Klumpen von 1350 kg Gewicht berichtet. Größere Goldnuggets sind von verschiedenen Örtlichkeiten bekanntgemacht worden. So wird von den Goldquarzgängen Kaliforniens eine 36 kg schwere Berggoldmasse erwähnt, und eine Goldstufe von Hill End in New South Wales, Australien, wog 93 kg. In Australien, in den Dunotty Goldseifen in Victoria, wurde der "Welcome Stranger", ein 70,9 kg schweres Goldnugget gefunden; ein zweites Nugget wog 67,3 kg, und ein Nugget aus Chile soll sogar 153 kg erreicht haben. In neuerer Zeit werden ähnlich große Goldklumpen auch aus Ostsibirien erwähnt. Aber all diese Zahlen sind vergleichsweise bescheiden gegenüber einer 420 t schweren Kupfermasse von der Halbinsel Keweenaw am Lake Superior. Eisen wurde in bis 25 t schweren Massen von der Insel Disko, Grönland, beschrieben.

In allen bisher genannten Fällen handelt es sich allerdings um Aggregate und nicht um Kristalle im engeren Sinn. Hingegen erreichen Schwefel-Kristalle Größen bis 14 x 13 x 4 cm. Der größte Diamant - der Cullinan - wog 621,2 g; er stammt aus der berühmten Premier Diamond Mine bei Kimberley/Pretoria. Andere große Diamanten sind der Excelsior (Südafrika), Großmogul (Indien), Presidente Vargas (Brasilien) und Jonker (Südafrika). Der im Besitz des Smithsonian Institution in Washington befindliche Oppenheimer-Diamant mißt 5,1 x 5,1 cm und hat ein Gewicht von 253,7 ct. Er ist von ausgezeichneter Schleifqualität, gelb gefärbt und dürfte der größte heute noch existierende Diamantkristall sein. Aus der Sowjetunion wurden der Oktober mit 69,4 ct und der Mirny mit 56,1 ct beschrieben.

Unter den sulfidischen Mineralien erreichen vor allem Kristalle von Pyrit, Antimonit und Galenit beachtliche Dimensionen. Pyrite bis 23 cm Kantenlänge stammen von Rio Marina auf Elba und bis 50 cm große Kristalle sind von Xanthi in Griechenland bekannt. Der größte Pyrit aus einem österreichischen Vorkommen, und zwar aus der Magnesitlagerstätte von Oberdorf a/d Laming, ist mit 4,5 kg dagegen eher bescheiden. Ein weiterer großer Pyrit-Kristall mit 1,5 kg Gewicht wird aus einer alpinen Kluft des Ankogels beschrieben. Von der Insel Man werden Galenitwürfel mit 25 cm Kantenlänge erwähnt, und die prächtigen Antimonit-Kristalle von Ichinokawa auf der japanischen Insel Shikoku erreichen 60 cm Länge.

Steinsalzwürfel bis Kubikmetergröße wurden in Salzlagerstätten Deutschlands mehrfach beobachtet. Fluorite aus New Mexico erreichen bis 2 m Kantenlänge. Bis 2 kg schwere Fluoritoktaeder stammen aus alpinen Klüften des Gotthardmassivs.

Eines der am weitesten verbreiteten Mineralien, der Quarz, kommt ebenfalls in ungewöhnlich großen Kristallen vor. Aus dem Feldspatpegmatit von Hagendorf in Bayern sind bis 1 m lange Quarze bekannt, und Quarze mit beinahe 3 m Durchmesser werden aus Arizona und Kalifornien beschrieben. In Brasilien, dem klassischen Pegmatitland, sind Quarze von mehreren Tonnen Gewicht keine Seltenheit. Quarze von 7,5 m Umfang und bis zu 40 t werden aus Pegmatiten von Madagaskar genannt, und ein Quarz aus Kasachstan soll die Größe eines zweistöckigen Hauses erreicht haben. Sein Gewicht wurde auf 70 t geschätzt. Aus einem fehlerfreien Stein aus Brasilien wurde eine Rauchquarzkugel mit einem Durchmesser von etwa 40 cm und einem Gewicht von 48,4 kg geschliffen. Quarze aus alpinen Klüften sind hingegen bescheiden. So war der größte Rauchquarz aus der Kristallhöhle am Tiefengletscher 95 cm lang und 150 kg schwer, und die Kluft, die 1719 am Zinggenstock im Berner Oberland ausgebeutet wurde, soll einen Bergkristall von etwa 800 kg Gewicht enthalten haben. Österreichs größte Quarze stammen aus der Eiskögel-Nordwand. Der größte wog 618 kg; er ist zusammen mit einigen anderen Quarzen dieses Fundes im Haus der Natur in Salzburg ausgestellt. Eine Amethystmandel der Serra do Mar in Rio Grande do Sul hatte die Ausmaße 10 x 5 x 3 m, wog 35 t und war mit faustgroßen, aber auch größeren Amethystkristallen besetzt. Ein Opal aus Czerwenitz, ehemals Ungarn, von 600 g Gewicht galt lange Zeit als der größte bekannte Edelopal; er befindet sich in der Sammlung des Naturhistorischen Museums in Wien. Eine ungewöhnlich größere Edelopalstufe mit 6,25 kg Gewicht wurde aus Andamooka, Australien, angegeben, doch ist dabei das Muttergestein mit eingerechnet und erst kürzlich wurde über einen ca. 3,5 kg schweren Edelopal aus Coober Pedy, Südaustralien, berichtet, der damit sicher derzeit als der größte Edelopal gelten kann. Ein Spinell von Amity, New York, wog 26 kg. Korundkristalle von Transvaal werden bis 152 kg schwer und erreichen dabei 61 x 30 cm Größe. Ein fehlerfreier Saphir von Ratnapura, Ceylon, wird mit 1200 ct, das ist etwa weniger als 1/4 kg, angegeben. Der größte bekannte Sternsaphir, der Stern von Asien, wiegt 330 ct; er ist im Besitz der Smithsonian Institution in Washington. Als Pendant dazu ist aus der gleichen Sammlung der 138,7 ct schwere Sternrubin - der Rosser Reeves Star-Ruby - zu nennen. Columbit ist aus dem berühmten Pegmatitgebiet der Black Hills in South Dakota in 60 cm langen, 50 x 50 cm dicken und nahezu 1 t wiegenden Kristallen bekannt. Cuprit-Kristalle von Onganya in Südwest-Afrika, einer kleinen Kupferlagerstätte mit hauptsächlich Cuprit und Malachit, werden bis etwa 10 cm Größe angegeben.

Aus Hohlräumen von Ergußgesteinen auf Island werden Calcitrhoeder bis 6 x 2 m Größe erwähnt. Die bekannten gelblich bis braun gefärbten Calcitskalenoeeder von Joplin, Missouri, erreichen 85 cm Länge, und für die Riesencalcite aus dem Eisenbergwerk Gonzen, nördlich Sargans, werden Kantenlängen bis 100 cm angegeben.

Beachtliche Ausmaße erreichen auch manche Sulfate. So sind von El Teniente, einer Kupferlagerstätte in Chile, Gipskristalle bis 8 m Länge und 3 m Dicke bekannt. Gipse des sedimentären Milieus sind dagegen wesentlich kleiner.

Phosphate sind häufige Bestandteile von Pegmatiten und erreichen in diesem hydrothermal-pneumatolytischen Milieu oft beachtliche Dimensionen. So sind Amblygonit-Kristalle aus den Black Hills bis über 30 t schwer. Von dort werden auch Monazite mit etwa 15 x 29 x 28 cm Größe beschrieben. So manche an sich seltenen und im allgemeinen auch keine besonderen Größen aufweisenden Phosphate kommen vor allem in brasilianischen Fundstellen in großen Exemplaren vor. So konnten z. B. Herderite von verschiedenen Pegmatiten in Minas Gerais vom Verfasser in bis zu 8 cm messenden Kristallen beobachtet werden. Overit und Gordonit, zwei weitere Phosphate, sind mit Kristall-Größen bis 2 cm bereits Riesen ihrer Art. Der größte bekannte Phosphophyllit-Kristall mißt 7,6 x 5 cm und stammt aus der Erzlagerstätte von Potosi in Bolivien, Vivanit-Kristalle von Anoua, Kamerun, erreichen bis 1,5 m Länge, und Skorodite aus Tsumeb, Südwest-Afrika, werden bis zu 2 cm groß.

Unter den Silikaten finden sich einige Mineralspezies, die in einer Aufzählung von besonders großen Kristallen nicht fehlen dürfen. In erster Linie sind hier Turmaline, Berylle, Glimmer und Feldspäte zu nennen. Tiefrote Turmaline von Edelsteinqualität bis 40 x 10 cm Größe kommen im Pegmatitgebiet von Ribaué Alto Ligonha in Ostafrika vor. Bis 2,7 m lange Turmaline werden auch von Nueva, Kalifornien, und Schörl-Kristalle von 3 m Länge und 1 m Durchmesser von Östergötland beschrieben. Aus Kanada werden bis zu 7 kg schwere Zirkone angegeben, und der größte Epidot von der weltberühmten Fundstelle der Knappenwand im Untersulzbachtal soll 1 m lang gewesen sein.

Wahre Riesen im Mineralreich finden sich in der Beryllgruppe. Sicher einer der größten Beryll-Kristalle wurde aus Minas Gerais beschrieben; er wurde auf 200 t geschätzt. Berylle mit 30 bis zu 100 t aus Pegmatiten von South-Dakota sind dagegen vergleichsweise klein. Schleifwürdige Berylle sind naturgemäß viel kleiner, doch werden auch hier unglaubliche Kristallgrößen berichtet. Schon legendär ist der im Jahre 1910 am Marambaya in Minas Gerais gefundene 110,5 kg schwere Aquamarin-Kristall, der einige Jahre den Markt mit geschliffenen Steinen versorgt hat. Ein geschliffener Goldberyll brasilianischer Provenienz wiegt 2054 ct und ist im Besitz des schon erwähnten Smithsonian Institution in Washington. Armdicke Smaragde sollen in der Carnaíba-Mine in Brasilien vorgekommen sein, und der russische Thronschatz enthielt Smaragde aus dem Ural bis 13 cm Länge und 2,5 cm Dicke. Ein fast 1386 ct schwerer Smaragd aus dem Besitz des British Museum of Natural History war ein Geschenk Don Pedros I. von Brasilien an den Herzog von Devonshire, und ein Smaragd aus dem Ural soll über 2 kg Gewicht erreicht haben. Ein 5 kg schwerer Alexandrit von der gleichen Lagerstätte an der Takowaya wird sicher der größte seiner Art sein. Über größere Chrysoberylle - in Form der charakteristischen Durchkreuzungsdrillinge - gibt es verschiedene Berichte aus Brasilien.

Von den Schichtsilikaten erreichen vor allem die Glimmer besondere Ausmaße. Biotite von Arendal, Norwegen, bilden bis 1,8 x 2,7 m große und 0,6 m dicke Tafeln, und von Evje, ebenfalls Norwegen, sind tafelige Biotit-Kristalle mit 7 m Durchmesser bekannt. Muskovit-Kristalle von Madras erreichen bis 5 m<sup>2</sup> Flächengröße. Aus kanadischen Pegmatiten sind ebenfalls riesige Glimmer-Kristalle beschrieben worden. Bekannt ist ein Phlogopit-Kristall aus Ontario, der mit 11 m Länge und einem Durchmesser von 4,7 m etwa 90 t wog und damit wahrscheinlich als der größte Glimmer-Einzelkristall gelten kann.

Topas-Kristalle erreichen dagegen bei weitem nicht diese Dimensionen. Immerhin werden aber Topase von Iveland, Norwegen, bis 80 kg schwer, und das Museum of Natural History in New York besitzt sogar einen 270 kg schweren Topas-Kristall aus Minas Gerais, Brasilien. Das Naturhistorische Museum in Wien konnte kürzlich einen 117 kg schweren Kristall aus Minas Gerais erwerben. Der Kristall ist etwa 40 cm hoch, nahezu unbeschädigt und von guter Edelsteinqualität und damit der größte bekannte Edeltopas. Die berühmten blauen Topase aus dem Ural erreichten Gewichte bis 30 kg und zählen heute, auf Grund ihrer Ästhetik, zu den begehrtesten Objekten der Mineraliensammler. Geschliffene, mehr oder weniger intensiv gefärbte, meist blaue, Topase von besonderer Größe sind in vielen großen Museums-sammlungen der Welt zu sehen. Erwähnt sei hier ein blauer Topas aus Brasilien mit einem Gewicht von 3273 ct bei bester Edelsteinqualität.

In den Pegmatiten der Black Hills wurden, wie z. B. in der Etta Mine, Spodumen-Kristalle bis 90 t Gewicht gefunden. Derartige Kristalle werden bis 11 m lang und fast 1 m dick, wobei allerdings auch Kristalllängen bis 16 m berichtet werden. Die edlen Spodumenvarietäten Kunzit und Hiddinit erreichen allerdings nicht diese Ausmaße. Kunzite aus der Pala Mine bei San Diego in Kalifornien werden bis 90 cm, schleifwürdige Kristalle aber nur etwas über 20 cm lang. Ähnliche Kunzite von Edelsteinqualität wurden im vergangenen Jahrzehnt von der Urupuca-Mine, Minas Gerais, beschrieben - der größte derartige Kristall soll bei einer Länge von 31 cm 7,64 kg schwer sein. Unter anderem besitzt auch das Naturhistorische Museum in Wien zwei Exemplare von diesem Vorkommen, die mit 2 kg und 27 cm bzw. 1,5 kg und 22 cm Länge ebenfalls schon recht beachtliche Größen erreichen. Der größte geschliffene Kunzit, ebenfalls brasilianischer Provenienz, befindet sich im Besitz des Smithsonian Institution und hat ein Gewicht von 880 ct. In neuester Zeit sind den brasilianischen Kunziten gleichwertige Kristalle auch aus Afghanistan auf den internationalen Mineralienmarkt gelangt.

Wie viele andere Pegmatitminerale erreichen auch die Feldspäte gewaltige Ausmaße. Aus Norwegen werden Mikrokline mit bis zu 180 t Gewicht beschrieben. Kalifeldspäte von Moss in Norwegen werden mehr als 10 m lang. Ähnliche Berichte gibt es auch von anderen Pegmatiten der Erde.

Disthene aus der Schweiz werden bis 20 cm lang, und Diopside vom Schwarzenstein im Zillertal erreichen Größen bis 30 cm. Zillertaler Granatkristalle werden 8 cm groß, und aus den Adirondacks kennt man Kristalle bis 30 cm Größe. Die bis 1 t Gewicht erreichenden Granatporphyroblasten aus Norwegen wurden schon eingangs erwähnt. Der vor einigen Jahren unter dem Handelsnamen Tanzanit den internationalen Schmuckmarkt erobernde schleifwürdige Zoisit aus Tansanien kommt in bis fast 6 cm großen, klaren Kristallen vor. Ein geschliffener Zoisit von schöner kornblumenblauer Farbe wiegt 122,7 ct und ist damit der größte geschliffene Stein dieser Mineralspezies.

Diese Aufzählung ließe sich zweifellos noch weiter ergänzen. Ziel und Zweck war es, einen ungefähren Eindruck über die Größenverhältnisse im Mineralreich zu geben. Auch in Zukunft werden große und ungewöhnliche Kristalle gefunden werden, und man kann annehmen, daß so manche heute nur in unscheinbaren Kriställchen bekannten Mineralien irgendwo einmal in riesigen Exemplaren gefunden werden.

# INCLUSIONS IN DIAMONDS

Von Martin Prinz<sup>†)</sup>

Max-Planck-Institut für Kernphysik, Heidelberg, Germany

The purpose of this study of inclusions in diamonds is to learn more about the earth's upper mantle. The inclusions tell us about minerals which have formed at pressures of 40 kilobars or more, at temperatures of about 1200 ° C, otherwise they would not be present in the diamond which formed at these conditions. We need to know more about what kinds of inclusions are present, their compositions, whether they are equilibrated, and how they compare with mineral assemblages of xenoliths found in kimberlite pipes. So we look for "flawed" diamonds and study them with a petrographic microscope, x-ray diffraction, electron microprobe, and scanning electron microscope techniques. Without all of these methods it would not be possible to fully document the inclusions.

The diamonds were obtained in New York from diamond dealers and cutters. The inclusions are usually removed by burning the diamond at about 800 ° C until it is completely oxidized or vaporized. The diamonds leave no ash and the inclusions can be studied internally and externally. Sometimes the diamond is crushed, or the inclusion is analyzed in place within a cut diamond.

We find that inclusions in diamonds are usually present as single crystals in different parts of the diamond, and sometimes the minerals are in contact, but this is very rare. The inclusions may be of only one mineral, or several. Sometimes there are hundreds of crystals within a single diamond. The chemical composition of each mineral within the diamond is always the same, but varies from diamond to diamond. The similarity of the compositions of minerals as well as the compositions of coexisting minerals indicate that these are equilibrated mineral assemblages. It has previously been shown that the compositions of minerals within a diamond are the same as those of the rock originally surrounding the diamond. Therefore by studying mineral assemblages within diamonds we are really studying upper mantle mineral assemblages even though the rock is missing.

It was found that two types of assemblages, which are never mixed, are found within diamonds. One we have called the garnet lherzolite assemblage and the other the eclogite assemblage. The garnet lherzolite assemblage is a general name for a group of rocks which may also include dunite, harzburgite, websterite, etc. which have similar mineral compositions. It is not possible to determine the modal abundance of each mineral in the assemblage and the term garnet lherzolite is used because it is the most abundant rock type present as a xenolith.

The garnet lherzolite assemblage contains chrome-rich pyrope garnet (wine-red in color), chromian diopside, chromian enstatite, Cr-bearing olivine, and chromite. All the minerals are Mg-rich. Pyroxene crystals have been found which are partly diopside and partly enstatite, with a simple dividing plane, and these are interpreted as completely exsolved subcalcic diopsides. Some of the assemblages are similar to known xenolith assemblages, but the more Mg-rich assemblages are still unique to diamonds.

---

†) On leave from University of New Mexico, Albuquerque, New Mexico, U.S.A.

The eclogite assemblage contains mainly Cr-, Mg-poor pyrope garnet (honey-brown in color), and omphacitic pyroxene. It also contains kyanite, rutile, phlogopite, magnetite and sulfides. Kyanite is reported here for the first time as an inclusion in diamond. Phlogopite has an unusual composition and was difficult to analyze. Magnetite is intergrown with sulfides and is nearly pure magnetite with very few minor elements. Sanidine and a silicaphase were also found in some eclogite assemblage diamonds but it is still uncertain whether they are part of the primary mineral assemblage. Mineral compositions show a wide range of composition from diamond to diamond, and they are similar in composition to xenolithic diamondiferous and non-diamondiferous eclogite assemblages.

One unique feature of inclusions in diamonds is their morphology. The inclusions appear to have the outer morphology of the enclosing diamond although many of the forms are distorted. Octahedra are most easily recognized and they have been found as the dominant form for pyroxenes, garnets, and olivines. The internal structures of these minerals is normal. This remarkable phenomenon is difficult to explain but is thought to be the result of negative crystals of diamond imposing their morphology on the inclusions.

There is still much to be learned about the nature of the inclusion assemblages in diamond and their comparison with kimberlitic xenoliths. These inclusions appear to be a unique window into the earth's upper mantle.

# ÜBER FUNDE VON VIVIANIT UND PSEUDOMALACHIT AUS DEM BURGENLAND UND AUS NIEDERÖSTERREICH

Von Simone Huber und Peter A. Huber (Wr. Neustadt)

Im Mai 1975 erhielten wir von einem Bergmann aus Stadtschlaining ein ihm unbekanntes Mineral vom Antimonbergbau zur Bestimmung. Auf einem etwa faustgroßem Stück waren neben Antimonit kaum einen Millimeter große, graublau und rosettenförmig angeordnete Kristallaggregate aufgewachsen. Die röntgenographische Überprüfung des Materials erbrachte das Vorliegen von Vivianit,  $[\text{Fe}_3 \text{PO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , der unseres Wissens von Schlaining bisher noch nicht erwähnt wird (K. LEHNERT-THIEL 1967).

Ein weiterer interessanter Fund gelang uns auf den Halden des Kohlberges bei Pottschach, Niederösterreich. Hier erinnern am Südbang des Kohlberges (708 m) NW der Ortschaft Pottschach alte Pingen und bereits stark verwachsene Halden an eine ehemalige Bergbautätigkeit. Spangrüne Krusten und Überzüge auf weißem bis grauem, teilweise limonitisch durchädertem Derbyquarz des Haldenmaterials konnten röntgenographisch als Pseudomalachit (Phosphorochalcit),  $\text{Cu}_5 (\text{OH})_2 [\text{PO}_4]_2$ , erkannt werden. Daneben zeigen die Stücke außer etwas Chalkopyrit noch winzige Quarzkriställchen und Anflüge von Malachit und Azurit. Pseudomalachit wird aus den niederösterreichischen Eisenspatlagerstätten bisher nicht angegeben (A. SIGMUND 1937) und ist daher für diese Vorkommen als Neufund zu vermerken.

Die röntgenographische Überprüfung der beiden Funde wurde entgegenkommenderweise an der Mineralogisch-Petrographischen Abteilung des Naturhistorischen Museums in Wien durchgeführt.

## Literatur

- LEHNERT-THIEL, K. (1967): Ein Beitrag zur Paragenese und Generationsabfolge in der Antimonlagerstätte von Schlaining/Burgenland, Archiv f. Lagerstättenforschung in den Ostalpen 5, 16-31
- SIGMUND, A. (1937): Die Minerale Niederösterreich, 2. Auflage, 247 S., Wien Leipzig: Deuticke

# INTERESSANTER TONMINERALFUND IN DER KAOLINLAGERSTÄTTE MALLERSBACH, N. Ö.

Von P. Wieden (Wien)

Die Kaolinlagerstätte Mallersbach liegt in unmittelbarer Nähe des kleinen Ortes Mallersbach, etwa 12 km nordwestlich der Stadt Retz.

Das bis vor einem Jahr abgebaute Hauptvorkommen, auf einer Hochfläche (400 m SH) gelegen, besteht aus zwei Linsen. Neben diesen Vorkommen sind in der näheren Umgebung eine Reihe von kleineren bekannt, die nördlich bereits auf tschechischem Staatsgebiet ihre Fortsetzung finden. Die Kaoline bzw. Kaolintone von Znaim, Brenditz, Winau, Prmetice, Unanov und Plenkovice gehören zur gleichen Lagerstättenprovinz.

Das Ausgangsgestein für die Kaolinisierung ist ein heller, geschieferter, glimmerhältiger Orthogneis, der nach F. R. Sueß als "Bitterscher Gneis" bezeichnet wird. Dieser wird von einer kaledonischen synorogenetischen Intrusion abgeleitet, die stark tektonisch beansprucht wurde.

Der Rohkaolin besteht aus etwa 50 % Kaolinit, 1 - 3 % Mixed-Layer, 42 % Quarz und der Rest aus Feldspat, vorwiegend Orthoklas (Verhältnis Plagioklas zu Orthoklas etwa 1 : 6), Muskovit und Schwerminerale (Zirkon, Rutil, Anatas, Epidot und Pyrit).

Felduntersuchungen an den in den letzten Jahren des Abbaus weiträumigen Aufschlüssen der Grube ließen den Eindruck entstehen, daß die Kaolinisierung an ein Spaltensystem gebunden ist und von diesen Spalten die Umwandlung des Feldspates vor sich geht. Gleichzeitig konnte festgestellt werden, daß hell- bis tiefrot gefärbte Zonen von Eisenoxihydraten, wahrscheinlich durch Zersetzung und Oxidation des Pyrits entstanden, auftreten.

Weiters wurde eine bis dm-breite Einlagerung eines sehr plastischen gelben bis hellgrünen tonigen Materials, ebenfalls an das Spaltensystem gebunden, festgestellt. Die röntgenographische Untersuchung und Elektronenbeugungsaufnahmen ergaben, daß es sich um Montmorillonit (quellendes Tonmineral, dioktaedrisch, monoklin, vereinfachte Formel  $(Al_2)(OH)_2[Si_4O_{10}] \cdot xH_2O$ ) handelt. Die Feststellung von Montmorillonit in der Lagerstätte Mallersbach ist besonders im Zusammenhang mit genetischen Fragen von Interesse.

Die bisherige Aussicht, daß die Kaolinbildung durch Verwitterung ("weathering") erfolge, also einem reinen exogenen Vorgang zuzuschreiben ist, soll neu überdacht und soll auch in Richtung einer endogenen Bildung gesehen werden. Es wäre denkbar, daß sulfathältige bzw.  $CO_2$ -hältige Wässer im Zusammenhang mit niederhydrothermalen Vorgängen die Zersetzung des Muttergesteines bzw. die Bildung der Tonminerale bewirkt haben. Die Abfolge Kaolinit - Montmorillonit - Mixed-Layer kann durch Schwankungen des pH-Wertes und des Redoxpotentials erklärt werden.

## Literatur

- H. HOLZER UND P. WIEDEN, "Kaolin Deposits of Austria", Proceedings of Symposium I, XIII. International Geological Congress, Vol. 15 (1968)
- P. WIEDEN Der Kaolin von Mallersbach/N.Ö., Ger. Dtsch. Keram. Ges. 37 (1960) 10
- P. WIEDEN Kaolinlagerstätte Mallersbach, Mitt. d. Geol. Ges. (Wien) 57 (1964) 1

## 1. Einleitung

Portlandzement ist die für Bauzwecke meist verwandte Zementart. Zu seiner Herstellung geht man – im einfachsten Falle – von zwei verschiedenen natürlichen Rohstoffen aus: Einem kalkreichen, z. B. Kalkstein oder Kreide, und einem tonhaltigen, welcher im wesentlichen aus  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  besteht. Diese Rohstoffe werden gemahlen, gemischt und dann in Öfen mit kontinuierlichem Durchsatz langsam auf Temperaturen von etwa  $1400^\circ\text{C}$  erhitzt. Bei dieser Temperatur laufen die wichtigsten Reaktionen ab, wobei ein kleinerer Anteil des Materials als Schmelzphase vorliegt. Nach einer Verweilzeit von etwa 20 Minuten in dieser heißen Zone wird das Material relativ schnell abgekühlt, wobei die Schmelzphase kristallisiert. Als Endprodukt liegt dann der Zementklinker vor, der gemahlen und mit etwas Gips vermischt den handelsüblichen Zement bildet. Bringt man diesen Zement mit Wasser zusammen, so bilden sich aus dem Material Hydratphasen in Form kleiner Nadelchen, die sehr eng verfilzt sind und so die Festigkeit des Betons bewirken.

Je nach Werk und Rohstoffquellen können die chemische und die Phasenzusammensetzung des Klinkers in recht weiten Grenzen schwanken. Es gibt daneben weitere Zementsorten, insbesondere Spezialzemente, deren Zusammensetzung deutlich anders ist. Auffallend ist der hohe Kalkgehalt, dann folgen  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{MgO}$ . Alle weiteren Oxyde sind normalerweise nur mit Gehalten unter 1 bis 2 % vertreten. Die Oxyde liegen im Klinker fast ausschließlich nicht in reiner, sondern in gebundener Form vor, d. h. in Form von oxydischen Verbindungen. Diese Verbindungen nennen wir die Phasen oder die Minerale des Zementklinkers. Im einzelnen handelt es sich um das "Tricalciumsilikat",  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ , von den Zementchemikern auch "C<sub>3</sub>S" genannt, wobei C für CaO und S für  $\text{SiO}_2$  steht. Diese Phase wird auch Alit genannt. Dann folgt das "Dicalciumsilikat",  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , oder "C<sub>2</sub>S", auch Belit genannt. Diese Namensgebung stammt übrigens von Törnebohm (um 1900?), der die Minerale, die er unter dem Mikroskop sah, nach dem Alphabet Alit, Belit, Celit und Felit benannte. Nur die Namen Alit und Belit haben sich jedoch bis heute gehalten. Die dritte Phase ist das "Aluminat",  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  oder  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  oder "C<sub>3</sub>A", und schließlich folgt der "Ferrit", auch Aluminatferrit genannt,  $\text{Ca}_2\text{AlFeO}_{15}$  oder  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  oder "C<sub>4</sub>AF".

Dieses sind die Hauptgemengteile des Klinkers, die jedoch nie in reiner Form, sondern stets in Form von Mischkristallen mit kleinen oder größeren Gehalten an Fremdoxyden vorliegen. Die beiden Silikate entstehen im wesentlichen durch Festkörperreaktionen. Aluminat und Ferrit kristallisieren beim Abkühlen aus der Schmelzphase. Daneben können geringe Gehalte an CaO (Freikalk) und MgO (Periklas) auftreten sowie unter besonderen Bedingungen einige weitere Phasen.

Alit, Belit, Aluminat und Ferrit sind die kristallchemisch weitaus interessantesten Zementphasen. In diesem Vortrag möchte ich mich deshalb auf die Kristallchemie dieser vier Klinkerphasen beschränken; eine Einbeziehung der außerordentlich komplizierten und noch stark unbekanntenen Hydratphasen würde weit über den Rahmen des Vortrages hinausgehen.

Die Klinkerphasen weisen erhebliche Strukturdefekte und Inhomogenitäten auf, und zwar sowohl innerhalb eines Kristallkorns als auch auf größere Entfernungen in der Klinkermasse. Ursache hierfür ist, daß man aus wirtschaftlichen Erwägungen nicht beliebig fein mahlen und mischen kann, vor allem jedoch, daß man die Reaktionszeit bei der Höchsttemperatur möglichst kurz halten möchte, um Brennstoff zu sparen. Dies führt dazu, daß die Klinkerphasen letztlich abgeschreckte Ungleichgewichte darstellen. Die Kunst des Zementbrennens besteht entsprechend darin, die Schwankungen dieser Ungleichgewichte, quasi die Bandbreiten der Ungleichgewichte, möglichst schmal zu halten.

Zum Verständnis der Natur der Klinkerminerale führen zwei Wege:

- a) Man untersucht technische Zementklinker mit all ihren Ungleichgewichten und Zufälligkeiten, wobei man jedoch den Vorteil hat, direkt an dem interessierenden Produkt zu arbeiten. Man muß dabei jedoch den Nachteil in Kauf nehmen, daß eine große Zahl unbekannter und nicht zu beeinflussender Parameter die Interpretationen der Daten erschweren.
- b) Der zweite Weg zum Verständnis der Klinkerminerale führt über den Laboratoriumsversuch. Hier ist es möglich, die Zahl der Freiheitsgrade beliebig und nach Plan zu verändern, z. B. Chemismus und Temperatur genau vorzugeben. Vor allem jedoch kann man Gleichgewichte einstellen und somit zu reproduzierbaren Verhältnissen kommen. Über solche Untersuchungen an den Hauptgemengteilen des Klinkers möchte ich im folgenden berichten: Dabei werden auch eine Reihe von Untersuchungen zu Sprache kommen, die wir in unserem Institut durchgeführt haben, wobei unter "wir" das Team Woemann, Eysel und Hahn zu verstehen ist. Solche Laborversuche werden aus Gründen der Reaktionsgeschwindigkeit häufig bei höheren als den technischen Temperaturen durchgeführt werden, meist zwischen 1500 und 1600 ° C, wobei in den meisten Fällen reine Festkörperreaktionen, ohne Auftreten einer Schmelze, im Vordergrund stehen.

Wir wollen die Besprechung mit den beiden Aluminatphasen,  $C_4AF$  und  $C_3A$ , beginnen, um dann zu den beiden Silikatphasen, dem Belit und vor allem dem wesentlichsten Bestandteil des Klinkers, dem Alit, überzugehen.

## 2. Ferrit

Im Gegensatz zu den drei anderen Phasen, die alle nur geringe Mengen an Fremd-oxiden aufnehmen können, ist der Ferrit eine ausgesprochene Mischkristallphase  $[Ca_2(Fe_1Al)_2O_5]$

Bis zu 70 Mol. % des  $Fe^{3+}$  können durch Al ersetzt werden. Die entsprechende reine Al-Phase existiert jedoch nicht unter Normaldruck, wie ein Ausschnitt aus dem ternären System  $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$  zeigt, ist aber vor kurzem unter hohen Drucken (25 kb) synthetisiert worden.

Die Mischkristallreihe bis etwa 70 % Aluminat ist dargestellt. Bei Koexistenz mit freiem CaO oder mit  $CaFe_2O_4$  reicht sie allerdings nur bis 50 Mol. % Aluminat. Da die Klinkerzusammensetzung normalerweise gerade an der Grenze des Auftretens von Freikalk liegt, finden wir im Klinker meist diesen 50 %-Grenzmischkristall mit der Formel  $Ca_2AlFeO_5$  oder  $C_4AF$ , der als Brownmillerit bekannt ist.

Bevor wir uns dem Einbau weiterer Fremdionen zuwenden, möchte ich noch etwas zur Kristallographie dieser Fe-Al-Mischkristallreihe sagen. Die Kristallstruktur die-

ser Mischkristallphase wurde am Beispiel des reinen Endglieds  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  von Bertaut und Mitarbeitern untersucht.

Die Struktur ist rhombisch-pseudotetragonal. Die Fe sitzen zur Hälfte in Sauerstoff-oktaedern, zur Hälfte in Tetraedern. Die Oktaeder bilden eine kantengemeinsame Schicht und die Tetraeder eine eckengemeinsame Schicht senkrecht b. Die Lücken zwischen diesen Schichten werden von Ca besetzt, die in dieser Struktur eine unregelmäßige Sauerstoffkoordination aufweisen. Interessant ist, daß die Struktur zwar primitiv (Pcmm), aber pseudo-innenzentriert (lbmm) ist. Durch eine geringe Verschiebung der Atome (Z auf genau 0 oder 1/2) wird die Innenzentrierung erreicht und genau dieser Übergang erfolgt bei Erhöhung der Temperatur.

Für die reine Fe-Phase erfolgt die Umwandlung bei  $430^\circ\text{C}$  und ist mit einer diskontinuierlichen Verschiebung der Röntgenlinien verknüpft. Bei  $700^\circ\text{C}$  knicken die Linien leicht ab, d. h., es tritt noch eine schwache displazive Umwandlung auf, deren Natur wir jedoch noch nicht kennen.

Die Differentialthermoanalyse zeigt beide Umwandlungen ebenfalls. Wird Fe durch Al ersetzt, so fallen beide Umwandlungstemperaturen, bis die Übergänge bei 30 % Al-Ersatz verschwinden. Entsprechend finden wir bei Zimmertemperatur in den Fe-reichen Mischkristallen die primitive, in den Al-reichen die innenzentrierte Struktur. Eine weitere strukturelle Diskontinuität liegt bei 50 % Al-Ersatz, d. h. bei der Zusammensetzung  $\text{CaFeAlO}_5$  vor, deren Natur bisher noch nicht aufgeklärt werden konnte.

Bisher wurde bei den Ferriten nur der Ersatz von Fe durch Al besprochen. Für die Zementchemie bedeutsam ist darüber hinaus auch der Einbau von  $\text{MgO}$  in die Ferrite. Wir haben folgende Einbaugrenzen gefunden:

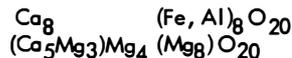


Der Einbautyp, untersucht mittels der sog. Freikalkkurve, erwies sich als recht kompliziert. Er hängt vom Al-Gehalt ab:

- a) Für  $0 \leq X \leq 0.48$ , d. h. niedrige Al-Gehalte:  
Einsatz von  $\text{Fe}^{3+}$  durch Mg und Einbau von Mg in Zwischengitterpositionen, entsprechend folgenden hypothetischen Endgliedern:



- b) Für  $0.50 \leq X \leq 0.52$ , wahrscheinlich bis 0.70, d. h. höhere Al-Gehalte:  
Hier tritt Mg gleichzeitig in drei Strukturpositionen ein: Ersatz von Ca, Ersatz von Fe/Al und Einbau in Zwischengitterplätze, entsprechend folgenden Endgliedern:



Hier haben wir ein erstes Beispiel eines komplizierten Einbautyps, wie er für Zementminerale, vor allem für den Alit, charakterisiert ist.

### 3. Aluminat

Noch vor zwei Jahren wäre über diese Phase kaum etwas Neues zu berichten gewesen; es lag damals nur eine alte - sehr unwahrscheinlich anmutende - Strukturbestimmung von Büsser und Eitel aus dem Jahre 1936 vor.

Inzwischen sind aber hier eine Reihe neuer und sehr interessanter Ergebnisse erzielt worden:

Eine sehr präzise Neubestimmung der Struktur wurde in London von Mondal durchgeführt, aber meines Wissens noch nicht publiziert. Die wesentlichen Charakteristika der Substanz sind:

- a)  $C_3A$  ist kubisch, mit  $a = 15.263 \text{ \AA}$  und Raumgruppe  $Pa\bar{3}$ .
- b) Die Phase zeigt keine Polymorphie.
- c) Die Struktur enthält  $Al_6O_{18}$ -Sechserringe, die durch Ca-Ionen zusammengehalten werden.
- d) Alle Calcium-Atome liegen in Sechserkoordination, aber die Ca-O-Bindungslängen sind sehr unterschiedlich.

Der zweite interessante Aspekt betrifft den Einbau von Na-Ionen, d. h. die Mischkristallbildung zwischen  $Ca_3Al_2O_6$  und " $Na_6Al_2O_6$ ". Hier haben in den letzten Jahren vor allem Arbeitsgruppen in Tokyo, Paris und London neue interessante Phasen gefunden ( $C_3A-Na_2O$ ).

Man findet, den kubischen Bereich bis 1.9 Gew. %  $Na_2O$ , eine rhombische Phase von 3.7 bis 4.6 %  $Na_2O$ , deren Struktur aus der kubischen Phase durch eine Drehung entlang  $[1\bar{1}0]$  entsteht. Anscheinend ohne Mischungslücke schließt sich eine monokline Form an, die im Bereich 4.6 bis 5.7 %  $Na_2O$  existiert und die wiederum eine Verzerrung der rhombischen Form darstellt.

Oberhalb der rhombischen und der monoklinen Phase "thront" noch eine metastabile tetragonale Phase, die durch schnelles Abschrecken erhalten werden kann.

### 4. Dicalciumsilikat, Belit

Wir gehen nun zu den Silikatphasen über und betrachten als erstes das Dicalciumsilikat, oder den Belit, kurz  $C_2S$  genannt. Diese Phase ist die zweithäufigste Klinkerkomponente und bei ihr wird eine mannigfaltige Mischkristallbildung beobachtet, ähnlich wie beim Tricalciumsilikat. Da die Mischkristallbildung des Disilikats strukturell noch nicht sehr genau untersucht ist, möchte ich auf eine detaillierte Besprechung verzichten, jedoch darauf hinweisen, daß die Stabilisierung der verschiedenen, gleich zu besprechenden, polymorphen Formen des  $C_2S$  ganz wesentlich vom Einbau bestimmter Fremdionen abhängt.

Beim Dicalciumsilikat hat die Polymorphie einen ausgeprägten Einfluß auf die Qualität des Zementklinkers. Ich möchte deshalb hier näher auf diesen Punkt eingehen. Es gibt 5 als sicher erkannte Modifikationen, plus eine Fülle von Spekulationen und Beobachtungen über weitere Formen - die Historie der  $C_2S$ -Polymorphie ist fast 40 Jahre alt und stellt eine faszinierende Geschichte dar.

Die Formen  $\alpha$ ,  $\alpha'$  und  $\gamma$  sind stabil,  $\beta$  wahrscheinlich metastabil. Alle 5 Strukturen sind verwandt, jedoch bilden  $\alpha'$ ,  $\beta$  und  $\alpha$  eine zusammengehörige Gruppe, von der

$\gamma$  deutlich abweicht. Die beiden  $\alpha'$ -Formen sind einander so ähnlich, daß ich sie im folgenden für unsere Zwecke als eine Modifikation behandeln möchte. Aufgrund der strukturellen Unterschiede von  $\alpha'$  und  $\gamma$  ist beim Abkühlen die Umwandlung  $\alpha' - \gamma$  so stark gehemmt, daß sie meist ganz oder teilweise unterbleibt und anstelle von  $\gamma$  die eng verwandte  $\beta$ -Struktur entsteht.

Sehen wir uns nun die Strukturen der einzelnen Verbindungen an, die insgesamt isolierte  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder besitzen. In der Struktur der hexagonalen Hochtemperaturform zeigen alle Spitzen der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder in die gleiche Richtung, hier auf uns zu und die Ca befinden sich einmal auf Stäben in den Höhen 0 und 50, zum anderen alternieren sie mit den Tetraedern, jeweils in der c-Richtung senkrecht zur Zeichenebene.

Bei der zu tieferen Temperaturen anschließenden rhombischen  $\alpha'$ -Form erkennen wir nahezu das gleiche Bild, jedoch zeigen nicht mehr alle Tetraederspitzen auf uns zu: In der einen Kolonne zeigen sie nach unten, in der nächsten nach oben, usw.

Durch Deformation dieser Struktur, im wesentlichen durch ein Verkippen der Tetraeder, kommt man zur monoklinen  $\beta$ -Form.

Von diesen drei relativ eng verwandten Strukturen hebt sich die Struktur des  $\gamma$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  deutlich ab.

Diese Verwandtschaften und besonders die Dichteunterschiede ergeben sich auch aus den Zellvolumina.

Gezeigt ist die Volumenänderung in dem von Eysel und mir untersuchten System  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ - $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ . Wir wollen davon nur das reine Silikat betrachten:  $\beta$  und  $\alpha'$  haben praktisch gleiches Zellvolumen,  $\alpha$  weicht nur wenig davon ab,  $\gamma$  jedoch sehr stark. Die Umwandlung  $\beta - \gamma$  ist dementsprechend mit einer Volumenänderung von 12 % und dem von den Zementtechnikern gefürchteten "Zerrieseln" der Substanz verbunden.

Ähnliche Verwandtschaften zeigen die Modifikationen auch bezüglich ihres hydraulischen Verhaltens.  $\beta$  und stabilisiertes  $\alpha'$  binden mit Wasser schnell ab, vom  $\alpha$  wird ähnliches behauptet;  $\gamma$  verhält sich demgegenüber inert. Bei der Abkühlung des Zementklinkers nach dem Brennen kommt es also darauf an, das Entstehen der stabilen Tieftemperaturform  $\gamma$  zu verhindern und statt dessen eine der anderen Modifikationen zu erhalten, in der Regel das metastabile  $\beta$ , mit anderen Worten: Das Zerrieseln, die Umwandlung  $\beta - \gamma$ , muß unterdrückt werden. Die Stabilisierung von  $\beta$  war und ist Gegenstand von zahlreichen Untersuchungen. Drei wesentliche Faktoren sind heute offensichtlich:

- Die Keimbildung von  $\gamma$  ist eine Funktion der Korngröße. Nach Yannaquis wächst die Umwandlungswahrscheinlichkeit mit der Korngröße von  $\beta$ .
- Die Keimbildungswahrscheinlichkeit von  $\gamma$  hängt von der thermischen Vorgeschichte des Kristalls ab, insbesondere von Art und Zahl der Defekte.
- Durch bestimmte Fremdionen wird  $\beta$  stabilisiert.

Nach Schwiete, Krönert und Decker haben vor allem die sehr kleinen (kleiner als Si) und die sehr großen Ionen (größer als Ca) einen stabilisierenden Einfluß, nicht jedoch die mittelgroßen.  $\text{Fe}^{2+}$  beschleunigt sogar die Umwandlung.

## 5. Tricalciumsilikat, Alit

Wir kommen nun zur letzten und wichtigsten Klinkerkomponente, dem  $C_3S$  oder Alit, welches der Hauptträger der hydraulischen Aktivität des Zements ist. Diese Phase ist zugleich auch die komplizierteste, sowohl im Hinblick auf Polymorphie wie auf die Mischkristallbildung, d. h. den Einbau kleiner Mengen verschiedener Oxide (vor allem  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $FeO_3$  etc.) in die Struktur. Diese Mischkristalle, die sog. Alite, liegen im Klinker vor, und sie sind Gegenstand zahlreicher Untersuchungen der letzten 20 Jahre gewesen und werden es auch in den nächsten 20 Jahren noch sein.

Hier möchte ich zunächst die Kristallstruktur beschreiben und anschließend auf die Mischkristallbildung sowie die Stellung dieser Phase in einigen Mehrstoffsystemen eingehen. Die Struktur wurde 1952 von Jeffery bestimmt und 1960 nochmals von mir bearbeitet. Wegen der großen Schwierigkeit, geeignete Einkristalle herzustellen, konnten bisher keine genauen Strukturuntersuchungen durchgeführt werden. Die Substruktur ist rhomboedrisch mit Raumgruppe  $R\bar{3}m$  und den Achsen  $a = 7$  und  $c = 25$  Å. Die Struktur ist aus isolierten  $SiO_4$ -Tetraedern aufgebaut. Ein solches Tetraeder ist z. B. hier zu sehen mit 3 Sauerstoffen als Basis und einem als Spitze und dem Si als Zentralatom. Weiterhin haben wir als mittelgroße Kreise die Ca-Atome.

Die Ca sind von 6 Sauerstoffen umgeben, von denen 4 in der Ebene liegen und zwei davor bzw. dahinter. Die Ca-Koordination ist somit sechsfach, aber sehr unregelmäßig; es sind nämlich fünf Sauerstoffe auf der einen Seite des Ca dicht zusammengedrängt, auf der anderen Seite liegt nur ein O. Diese Anordnung ist sicherlich räumlich und energetisch sehr ungünstig und dürfte für das Stabilitätsverhalten und die hydraulische Aktivität der Verbindung mitverantwortlich sein. Hinzu kommt noch die inhomogene Packungsdichte der Atome in der Zelle. Im linken Teil sind die Atome sehr dicht, im rechten nur locker gepackt: Man erkennt hier eine Art Kanal (von oben nach unten), und es existieren drei Lücken, in die theoretisch Fremdatome eingebaut werden können: Zwei der mit Kreuzchen bezeichneten Lücken haben 6 Sauerstoffe als Nachbarn, nämlich die beiden O in der Zeichenebene und jeweils eins davor und dahinter. Die dritte Lücke ist von vier Sauerstoffen umgeben, in Form eines in einer Richtung stark gedehnten Tetraeders. Würde man diese Lücke mit einem Fremdatom besetzen, so bekäme man drei kantengemeinsame Tetraeder, was kristallchemisch sehr ungünstig und praktisch auszuschließen ist. Für die Besetzung mit Fremdionen kommen mithin nur die beiden 6-koordinierten, gleichartig gebauten Lücken in Frage. Insgesamt stehen in der Elementarzelle 18 sechs-koordinierte Lücken für Fremdionen zur Verfügung, von denen bei den bekannten Mischkristallen allerdings nur ein sehr kleiner Teil wirklich besetzt ist.

### Einbautypen

Beim Tricalciumsilikat sind die verschiedensten Mischkristall- bzw. Einbautypen gefunden worden. Es existiert die normale einfache Substitution, bei der ein Atom durch ein anderes gleicher Wertigkeit ersetzt wird, z. B.  $Ca^{2+}$  durch  $Mg^{2+}$  oder  $Si^{4+}$  durch  $Ge^{4+}$ . Komplizierter wird es, wenn die sich ersetzenden Bausteine ungleiche Wertigkeiten besitzen. Will man beispielsweise  $Ca^{2+}$  durch ein einwertiges Ion ersetzen, so kann man das auf zwei Arten tun: 1 Ca wird durch 1 Na ersetzt und der Ladungsausgleich erfolgt entweder dadurch, daß 1 weiteres Na in

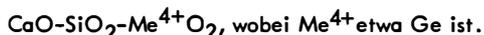
eine der Lücken sitzt oder dadurch, daß  $1/2$  O aus der Struktur herausfällt. Den kompliziertesten Fall haben wir bisher beim Al-Einbau gefunden. Die Al-Atome vertreten sowohl Si als auch Ca und besetzen darüber hinaus noch freie Lücken.

Nachdem wir die strukturelle Seite der Mischkristallbildung des Tricalciumsilikats kennengelernt haben, möchte ich jetzt etwas mehr auf die chemischen Aspekte eingehen.

Beginnen wir mit der einfachen Substitution des Calciums.

Der darstellende Punkt der Verbindung  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  liegt im binären System  $\text{CaO-SiO}_2$ , rechts unten steht das Oxyd eines zweiwertigen Metalls, und man kann sich jetzt überlegen, welche einfachen Substitutionsmöglichkeiten des Ca durch ein anderes zweiwertiges Atom möglich sind. Ersetzt man  $\text{Si}^{4+}$  durch  $\text{Me}^{2+}$ , so kann man zum Ladungsausgleich ein weiteres  $\text{Ca}^{2+}$  einbauen und kommt zur Formel  $\text{Ca}_4\text{MeO}_5$ , oder man läßt einen Sauerstoff weg und erhält  $\text{Ca}_3\text{MeO}_4$ . Man kann auch  $\text{Si}^{4+}$  durch zwei  $\text{Me}^{2+}$  ersetzen und kommt zum  $\text{Ca}_3\text{Me}_2\text{O}_5$ . Diese 3 Möglichkeiten wurden bisher noch nicht gefunden, was nicht bedeuten muß, daß sie nicht - etwa beim  $\text{BeO}$  - verwirklicht sind. Bisher kennen wir nur die Einbautypen von Mg und Zn, die an die Stelle von Ca treten mit der Endformel  $\text{Me}_3\text{SiO}_5$  bzw.  $\text{Mg}_3\text{SiO}_5$  und  $\text{Zn}_3\text{SiO}_5$ . Diese Verbindungen repräsentieren hypothetische Endmischkristalle, welche nicht existieren, die jedoch die Richtung der Mischkristallbildung angeben. Für jedes herausgenommene Ca wird ein Mg eingesetzt. Die Einbaugrenzen liegen für MgO bei 2 Gew. %, für ZnO bei 5 %.

Betrachten wir noch einen solchen einfachen Fall, nämlich



$\text{Ca}_3\text{GeO}_5$  hat die Struktur des  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ , und man kann Si schrittweise durch Ge ersetzen, d. h., es existiert eine unbegrenzte Mischkristallreihe. Dies ist der einzige bekannte Fall, in dem in  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  mehr als nur wenige % an anderen Ionen aufgenommen werden. Die Einbautypen der anderen vierwertigen Bausteine sind noch nicht bekannt.

Schließlich sei noch ein weiterer möglicher Substitutionstyp besprochen, der für den Einbau von  $\text{Me}^{3+}$ , besonders bedeutsam für  $\text{Al}^{3+}$ . Bei den 3-wertigen Fremdionen sind verschiedene Substitutionstypen verwirklicht.

Das dreiwertige Yttrium ist etwa gleich groß wie Ca und nach Toropov werden 2Y für 3Ca eingebaut, wobei eine Leerstelle entsteht, der Grenzmischkristall ist also " $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ ". Für den Einbau von dreiwertigem Eisen liegt der Grenzmischkristall " $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ " vor, wobei Fe sowohl für Ca als auch für Si eingebaut wird.

Nahezu den gleichen Einbautyp finden wir für Al, vorausgesetzt, daß die Probe "arm" an CaO ist. Bei CaO-Überschuß dagegen existiert ein Ca-reicher Endmischkristall  $\text{Ca}_3\text{Al}_{4/3}\text{O}_5$ , wobei 1 Al für Si und  $1/3$  Al in die zuvor in der Struktur gezeigten 6-koordinierten Lücken eingebaut wird. Bei intermediären CaO-Gehalten überlagern sich beide Typen und Al nimmt dann drei Positionen ein: Ca-Plätze, Si-Plätze und Lücken. An der Mischkristallbildung ist also nicht nur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sondern auch CaO beteiligt; während wir bei den bisherigen Einbautypen in diesen ternären Systemen immer nur Mischkristalle durch Linien beschrieben haben, tritt hier ein - schwarz markiertes - Feld auf, in Übereinstimmung mit den beiden freien Parametern CaO und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

All diese Substitutionstypen wurden in der sicherlich sinnvollen Annahme abgeleitet, daß das Sauerstoffgerüst der Struktur bei der Mischkristallbildung intakt bleibt. Für den Einbau von Natrium haben wir jedoch Anhaltspunkte dafür, daß dies nicht mehr der Fall ist.

Wir hatten hier ursprünglich die Substitution von zwei Na für ein Ca vermutet, wobei ein Na eine Lücke besetzen mußte. Wahrscheinlich wird jedoch ein Ca durch nur ein Na ersetzt und der Ladungsausgleich durch Herausnahme von Sauerstoff erreicht.

### Einbaugrenzen und Phasendiagramme

Nachdem ich bisher vorwiegend über die Einbautypen gesprochen habe, möchte ich jetzt noch einige Worte über die Einbaugrenzen und damit die Stellung der  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ -Mischkristalle in den entsprechenden Mehrstoffsystemen sagen.

Beginnen wir wieder beim einfachen Fall des Mg-Einbaus. Es können mit den  $\text{C}_3\text{S}$ -Mischkristallen CaO-, Dicalciumsilikat- und MgO-Mischkristalle koexistieren.  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  baut bis zu 2 Gew. % MgO ein. Beim  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Einbau existiert ein Mischkristallfeld im System CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Trägt man nach oben noch den MgO-Gehalt auf, so erweitert sich die Breite dieses Feldes von der MgO-freien Basis.

Betrachtet man nur die wichtigsten Klinkerkomponenten, so befindet man sich schon in einem Fünfstoffsystem: CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In diesem System stellt der Tricalciumsilikatmischkristall einen 4-dimensionalen Körper dar. Will man Teile von diesem anschaulich darstellen, so muß man die Zahl der Freiheitsgrade um eins reduzieren. Beispielsweise, indem man eine Komponente konstant hält. Im Hinblick auf den technischen Zementklinker, in dem stets ein geringer Kalküberschuß angestrebt wird, haben wir die Freiheitsgrade durch die Bedingung der Kalksättigung um eins reduziert und den folgenden Körper gefunden.

Es gibt sechs Modifikationen des Tricalciumsilikats, die einander sehr ähnlich sind und sich durch Einbau von Fremdiionen, d. h., Mischkristallbildung abschrecken lassen, und es treten dabei recht interessante Erscheinungen auf.

## 6. Diskussion

Hier möchte ich die Besprechung der Hauptklinkerphasen beenden. Obwohl wir heute über eine große Menge Beobachtungsmaterial und eine Reihe von Theorien verfügen, stehen wir bei der Bestimmung der Gleichgewichtszustände, wie sie in dem sehr komplizierten Mehrstoffsystem des Portlandzementklinkers auftreten, erst am Anfang. Aus meinem Vortrag ist - so hoffe ich - ersichtlich, daß auf synthetischem Wege (und nur so sind die Gleichgewichte zu ermitteln) bisher nur der Einbau von bis zu drei Fremdxyden in eine Komponente oder die Verteilung einer Komponente auf zwei bis drei Phasen bestimmt wurde und auch das häufig nur für eine Temperatur. Was wir aber benötigen, ist - überspitzt gesagt - die Verteilung aller Komponenten auf alle Phasen, und dies in einem Temperaturbereich von etwa 1000 ° bis 1600 ° C.

Die weitere, noch nicht allgemein geklärte Frage heißt: Welche Eigenschaften dieser Phasen sind für das Abbinden, d. h. die hydraulische Aktivität verantwortlich. Wenn überhaupt eine strukturelle Eigenschaft der Klinkerminerale hier zum Tra-

gen kommt, so muß es die sehr unregelmäßige Koordination des Ca sein, vor allem im  $C_3S$  und im  $B-C_2S$ , verbunden mit Defekten der Struktur und der Tatsache, daß beide Phasen metastabil sind und abgeschreckte Ungleichgewichte darstellen. Alle diese Faktoren bedingten natürlich eine Erhöhung der freien Energie, die Anlaß für die hydraulische Aktivität sein könnte.

Gefördert aus Mitteln des Verbandes der wissenschaftlichen Gesellschaften Österreichs

Impressum:

Eigentümer, Herausgeber und Verleger: Österreichische Mineralogische Gesellschaft

Verantwortlicher Redakteur: Prof. Dr. Heinz G. Scharbert, beide Mineralogisch-Petrographisches

Institut der Universität Wien, Dr. Karl Lueger-Ring 1, A-1010 Wien

Offsetdruck: Verband der wissenschaftlichen Gesellschaften Österreichs, Lindeng. 37, A-1070 Wien

Printed in Austria