

SELTENE MINERALPARAGENESEN MIT γ -Ca₂SiO₄ UND REINHARDBRAUNSIT
IN Ca-REICHEN XENOLITHEN DES BELLERBERGS, LAACHER VULKANGEBIET

von

H.-M. Hamm, Bonn

Vortrag vor der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft
am 19. März 1984

Es sollen hier recht exotische Mineralparagenesen vorgestellt werden, die in calciumreichen Xenolithen auftreten, die in den basaltischen Gesteinen des Bellerbergs gefunden werden.

Der Bellerberg, ein kleiner gemischter Vulkan, liegt nördlich der Stadt Mayen in der Osteifel und gehört zum quartären Vulkangebiet des Laacher Sees (FRECHEN, 1976). Der Ettringer Bellerberg im eigentlichen Sinn bildet zusammen mit dem östlich gelegenen Kottenheimer Büden einen von Schweißschlacken aufgebauten Ringwall, der an zwei Stellen von ausfließenden Lavaströmen durchbrochen und zerstört wurde, einem 15 bis 25 m mächtigen Strom nach Süden, dem sog. "Mayener (Gruben-) Feld" und einem kürzeren, bis 60 m mächtigen nach Norden, dem "Winfeld". Das kleine "Ettringer Feld" im Westen, das sich an das "Mayener Feld" anschließt, wird häufig auch als selbständiger, durch einen Flankenausbruch entstandener Strom angesehen. Bei einem jüngeren Ausbruch bildete sich im Innern des Kraters noch ein kleiner zentraler Schlackenkegel.

Die Lava des Bellerbergs ist ein Leucittephrit. Sie ist gleichmäßig feinporös und läßt sich daher sehr gut als Werkstein bearbeiten. Besonders gut eignete sie sich zu Mühlsteinen. Schon vor 5000 Jahren wurden hier Reibsteine gewonnen und die Römer betrieben zum selben Zweck einen intensiven Abbau. Im Mittelalter wurden Mühlsteine aus der "Mayener Mühlsteinlava" den Rhein abwärts und über die Nordsee bis nach England gehandelt.

Die Lava ist sehr reich an Fremdgesteinseinschlüssen. Vor allem finden sich veränderte pelitische Sedimente und Metamorphite aus dem Untergrund sowie, oft angeschmolzene, Quarz- und Quarzfeldspateinschlüsse. Hinzu kommen calciumreiche Xenolithe, ehemals mergelige Kalksteine, die durch die Lava eine hochgradige Thermometamorphose erfuhren. Seit 20 Jahren werden auch die Schlacken in großem Umfang abgebaut. Auch in diesen werden, zwar selten, derartige Xenolithe gefunden.

Die Xenolithe erreichen Größen von wenigen Zentimetern bis über einen Meter Durchmesser. Im tephritischen Magma wurden sie dekarbonatisiert und einer hochgradigen Kontaktmetamorphose unterzogen. Das Auftreten von chlor- und sulfathaltigen, in den Xenolithen aus den Schlacken auch von fluor- und hydroxyhaltigen Mineralen zeigt zusätzlich eine intensive Kontaktmetasomatose unter dem Einfluß magmatischer Gase an. Später wurden sie in einer tieftemperaturierten Phase wieder rekarbonatisiert und hydrisch überprägt, was zur Bildung zahlreicher Sekundärminerale führte, die auf Klüften und Hohlräumen auch in idiomorphen Kriställchen aufsitzen und besonders das Interesse der Sammler wecken.

Auch die Fachwelt hat sich früh mit diesen Gesteinen befaßt. So beschreibt sie schon LACROIX (1893) in seinem Werk "Les enclaves des roches volcaniques". Er und SCHOTTLER (1898) fanden darin neben Calcit Wollastonit, Granat und Diopsid (SCHOTTLER, nach seiner Beschreibung der Kennzeichen eines unbestimmten Minerals, auch Gehlenit) sowie - in Kontaktzonen zur Lava - Augit, Nephelin und

Plagioklas. BRAUNS & BRAUNS (1926) folgerten aus der chemischen Analyse auch das Vorhandensein von Calciumhydroxid, das von JASMUND & HENTSCHEL (1964) dann auch nachgewiesen wurde.

Auf Klüften entdeckte bereits SANDBERGER (1845) nadelige Kristalle, die er für Gips hielt. Als erster erkannte VOM RATH (1873) in den klaren hexagonalen Nadelchen ein neues Mineral und nannte es "Chalcomorphit". Seine chemische Analyse ergab neben CaO , Al_2O_3 , SO_3 und H_2O auch SiO_2 als Hauptbestandteil (25,4 %). Sein Schüler LEHMANN (1874) konnte in ähnlichen Kristallen kein SiO_2 nachweisen und glaubte ein weiteres, neues Mineral vor sich zu haben, das er Ettringit nannte. Die Identität beider Minerale wurde von BRAUNS (1922) am Originalmaterial von VOM RATH nachgewiesen, dessen Analysenmaterial demnach durch ein Silikat (Afwillit?) verunreinigt gewesen sein muß.

Eine Besonderheit dieser Xenolithe wurde 1964 von HENTSCHEL und JASMUND & HENTSCHEL berichtet: in einzelnen Xenolithen treten Minerale auf, die für Zementklinker typische Phasen darstellen. Neben Larnit (Dem "Belit" des Zementklinkers) fand HENTSCHEL (1964) zum ersten Mal in der Natur Mayenit und Brownmillerit.

Seither ist durch systematische Untersuchungen, besonders durch die Arbeiten von HENTSCHEL, eine Fülle von weiteren, teils sehr seltenen Mineralen entdeckt worden (eine zusammenfassende Darstellung mit Literaturangaben zu den einzelnen Mineralen findet sich bei HENTSCHEL, 1983). Bei diesen Untersuchungen stellte sich auch heraus, daß einzelne, charakteristische Unterschiede zwischen den Mineralgesellschaften der Xenolithe aus den Lavaströmen und den Schlacken (im folgenden kurz als "Lava-" bzw. "Schlackenxenolithe" bezeichnet) bestehen.

Die Tabellen 1 bis 3 sollen einen Überblick über die Minerale geben, die bisher in den Xenolithen gefunden wurden. Es ist hier jetzt nicht der Platz, all diese Minerale vorzustellen und zu beschreiben. So sollen im folgenden nur einige Kommentare zu den Tabellen gegeben werden, wobei nur auf einzelne Minerale, vor allem der besonders ausgefallenen Paragenese der Schlackenxenolithe etwas näher eingegangen wird.

Tabelle 1 zeigt die Minerale, die sich während der Hochtemperaturmetamorphose und -metasomatose gebildet haben. Dabei ist einmal zwischen Lava- und Schlackenxenolithen unterschieden, zum andern zwischen Xenolithen mit und ohne Phasen, die auch in Zementklinkern auftreten ("Klinkerphasen").

Typisch für Xenolithe, die sozusagen "normale" thermometamorphe Mineralgesellschaften besitzen, ist das Auftreten von Wollastonit und vor allem von Gehlenit (Ge 75-80), daneben Granat (Grossular bis Andradit), besonders neben Wollastonit. Als extreme Seltenheit (je 1 Fund) wurden auch Spurrit und Combeit gefunden. Combeit ist bisher nur aus einem Nephelinit von Zaire als OH- und F-haltiges Silikat beschrieben (SAHAMA & HYTONEN, 1957), nach FISCHER & TILLMANS (1981) entspricht er hier aber ziemlich genau dem synthetisch bekannten $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$. Als Akzessorien finden sich Spinell und gelegentlich Magnetkies.

Die Xenolithe aus den Schlacken unterscheiden sich dadurch, daß zusammen mit Gehlenit Cuspidin auftritt, ein fluorhaltiges Calciumsilikat, das auch von anderen Vorkommen, in denen Fluor an der Kontaktmetamorphose beteiligt war, bekannt ist, z.B. von der Merwinit-Zone in Crestmore (BURNHAM, 1959). Aus den Lavaxenolithen sind F- und OH-haltige Phasen nicht bekannt.

In beiden Typen finden sich sehr selten cm-dicke, teils zu girlandenförmig aneinandergereihten, eiförmigen Einschlüssen aufgelöste Lagen von Diopsid-Grossular-Fels.

Als Xenolithe mit "Klinkerphasen" sind solch abgetrennt, die Mayenit und Brownmillerit und in der Regel auch eine Ca_2SiO_4 -Modifikation enthalten. In den Lavaxenolithen ist dies Larnit, $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, die metastabile Tieftemperaturform. Mayenit ist eine Cl-Mayenit, im Gegensatz zum Zementklinker, wo er als $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ in der Regel keine flüchtigen Bestandteile enthält. Das neue Mineral Jasmundit

Tab. 1: Minerale der Hochtemperaturmetamorphose und -metasomatose.

Lava

Schlacken

a) Xenolithe ohne "Klinkerphasen"

Wollastonit

Wollastonit

Granat

Granat

Gehlenit

Gehlenit

Spurrit $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{CO}_3$

Cuspidin $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$

Combeit $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$

Spinell

Spinell

Pyrrhotin (Magnetkies)

Diopsid

Diopsid

Grossular

Grossular

Titanit

b) Xenolithe mit "Klinkerphasen"

Gehlenit

Cuspidin

Ellestadit $\text{Ca}_5(\text{Si},\text{S})_3\text{O}_{12}(\text{F},\text{Cl},\text{OH})$

Mayenit $11\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2$

Mayenit (Si)

Brownmillerit $\text{Ca}_2(\text{Fe},\text{Al})_2\text{O}_5$

Brownmillerit

Larnit $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$

$\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$

Jasmondit $\text{Ca}_{22}(\text{SiO}_4)_8\text{O}_4\text{S}_2$

Reinhardtbraunsit $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{F},\text{OH})_2$

$4\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{MgCl}_2$

Periklas

Calcit ?

wurde bisher in zwei Einschlüssen gefunden. Sein Auftreten ist wohl wie das von Magnetkies ein Anzeichen dafür, daß in der Lava ein etwas geringerer Sauerstoffpartialdruck herrschte als in den Schlacken.

In den Schlackenxenolithen mit Klinkerphasen finden wir noch Gehlenit und Cuspidin. Hinzutritt fast regelmäßig, beinahe als Typmineral zu bezeichnen, ein Cl- und OH-haltiger Fluor-Ellestadit, ein Mineral mit Apatitstruktur, in dem PO_4^{3-} je zur Hälfte durch SO_4^{2-} und SiO_4^{4-} ersetzt ist. Ellestadit ist bisher von zwei anderen Lokalitäten bekannt geworden: Chlor-Ellestadit tritt in der Merwinit-Zone von Crestmore auf (McCONNEL, 1937) und Hydroxyl-Ellestadit zusammen mit Wollastonit, Diopsid u.a. im Skarn der Chichibu-Mine in Japan (HARADA et al., 1971).

Nach den vorliegenden Analysen enthält der Mayenit in den Schlackenxenolithen Si. In einem der Stücke sogar in derartigen Mengen (bis 18 Gew. %), daß es fraglich erscheint, ob man noch von Mayenit sprechen darf, oder vielmehr ein neues Mineral vorliegt. Es scheint sich aber nicht, wie der Gedanke nahe läge, um eine Art Mischbarkeit mit Grossular zu handeln, vielmehr läßt ein entsprechend erniedrigter Al- und ein gleichzeitig deutlich erhöhter Cl-Gehalt an einen Austausch $\text{Al}^{3+} \leftrightarrow (\text{SiCl})^{3+}$ denken.

Während beim Brownmillerit aus den Lavaxenolithen die Analyse recht gut der Zusammensetzung $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ entspricht, zeigt er hier teilweise extrem hohe Fe_2O_3 - und auch Mn_2O_3 -Gehalte.

Ein wichtiger Unterschied, soweit wir bis jetzt feststellen konnten, scheint darin zu liegen, daß in den Schlackenxenolithen als Ca_2SiO_4 -Phase nicht Larnit, sondern γ - Ca_2SiO_4 , die stabile Tieftemperaturform mit Olivinstruktur, auftritt. Diese Phase ist bisher nur als mikroskopische Pseudomorphose nach Bredigitt bzw. Larnit von zwei Lokalitäten beschrieben worden, Scawt Hill, Irland (TILLEY & VINCENT, 1948) und Marble Canyon, Texas (BRIDGE, 1966). Hier findet sie sich in groben, mm Größe erreichenden Kristallen, die oft als Wachstumszwilling nach (110) ausgebildet sind. Für Olivin, der selten zur Zwillingbildung neigt und dann in der Regel Durchkreuzungszwillinge nach (011) bildet, sind derartige Zwillinge einmal von DOSS (1886) aus syrischen Basalten beschrieben worden. Die grobe Struktur zusammen mit den deutlichen Wachstumszwillingen läßt mit Sicherheit darauf schließen, daß die γ - Ca_2SiO_4 -Kristalle hier keine Pseudomorphosen darstellen, sondern ursprünglich und selbständig gewachsen sind.

Eine weitere Phase, die wahrscheinlich für die Deutung der Bildungsbedingungen dieser Xenolithe eine wichtige Rolle spielen wird, ist Reinhardbraunsit. Er ist das natürliche Äquivalent des synthetisch schon lange bekannten "Calcio-Chondrodits" und wurde hier zum ersten Mal nachgewiesen (HAMM & HENTSCHEL, 1983). Auch er tritt zum Teil in groben, bis 3 mm Durchmesser erreichenden Kristallen auf. Reaktionssäume von Reinhardbraunsit um Kristalle von γ - Ca_2SiO_4 beweisen, daß er sich zumindest zum Teil auf Kosten dieses Materials gebildet hat (dies ist übrigens das einzige Reaktionsverhältnis, das für die kontaktmetamorphe Phase in der Geschichte der Xenolithe im mikroskopischen Bild sicher nachzuweisen ist). In einigen Xenolithen sind in einzelnen Partien die groben Reinhardbraunsitkristalle rekristallisiert, zu kleinen Kristallen von 30 bis 300 μm Durchmesser, die häufig einfache oder multiple Rekristallisationszwillingsbildung nach (001) zeigen. Solche Rekristallisationserscheinungen sind auch an anderen Mineralen, besonders häufig am Cuspidin, zu beobachten. Sie sind ein Hinweis darauf, daß nach der Thermometasomatose die Xenolithe auch einem gewissen Stress ausgesetzt waren, dem eine Temperatur bei etwas niedrigeren, aber immer noch hohen Temperaturen folgte.

Ein weiteres, neues Mineral der ungefähren Zusammensetzung $4\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{MgCl}_2$, im Dünnschliff isotrop erscheinend und sehr einem Granat oder Mayenit ähnelnd, ist nur mit der Mikrosonde bestimmt worden. Es konnte bisher noch nicht rein gewonnen werden und befindet sich in Bearbeitung.

Vor kurzem wurde auch in je einem Xenolithen Monticellit bzw. Spurrit neben Ellestadit röntgenographisch nachgewiesen. Da aber über die Paragenese der beiden Minerale noch nichts Genaueres bekannt ist, vor allem keine Dünnschliffe vorliegen, wurden sie hier nicht weiter berücksichtigt. Außer diesem einen Nachweis von Monticellit wurden bisher in den Schlackenxenolithen mit Klinkerphasen keine der bekannten, hochtemperierten Ca-Mg-Silikate gefunden, sondern immer freies MgO als Periklas. Dies ist auch zu erwarten bei einem Ca/Si-Verhältnis > 2 , wenn das System völlig durchreagiert hat. Gehlenit und Cuspidin sind bisher nicht neben γ -Ca₂SiO₄ und Reinhardbraunsit beobachtet worden. In Xenolithen, die sowohl Cuspidin als auch Reinhardbraunsit enthalten, wurde Cuspidin stets nahe dem Kontakt zur anhängenden Schlackenschicht gefunden, Reinhardbraunsit mehr im Innern des Gesteins. Da Cuspidin ein etwas höheres Si/Ca-Verhältnis aufweist, deutet dies vielleicht auch darauf hin, daß bei der Metasomatose mit den leichtflüchtigen Bestandteilen auch Si aus dem Magma in die Xenolithe eingewandert ist.

Schließlich ist in Tab. 1 am Ende noch Calcit aufgeführt und mit einem Fragezeichen versehen. Die Xenolithe sind später mehr oder weniger vollständig hydratisiert und rekarbonatisiert worden, so daß bis jetzt nicht sicher gesagt werden kann, ob bei einzelnen Paragenesen, soweit Calcit auftritt, dieser aus der hochtemperierten Phase übernommen oder tieftermal neugebildet wurde. Zumindest in dem besterhaltenen Xenolithen mit der Reinhardbraunsitparagenese zeigt das Dünnschliffbild, daß Calcit wohl nicht mehr an der Paragenese beteiligt war, die Dekarbonatisierung also vollständig verlief.

Die Xenolithe besitzen ein sehr unruhiges Gefüge, das im Handstück-, aber auch schon im Dünnschliffbereich stark wechselt. Relativ grobkörnige Bereiche können von sehr feinkörnigen oder, vor allem beim Auftreten von Ellestadit, porphyrischen abrupt abgelöst werden. Gelegentlich sind die Gesteine lagig (die ehemalige Sedimenttextur nachzeichnend?), häufiger zonar gebaut, manchmal mehr oder weniger konzentrisch, öfter unregelmäßig, wobei ganz oder nahezu monomineralische Zonen auftreten können. In den meisten Xenolithen sind jedoch die Struktur und der Hochtemperaturmineralbestand mehr oder weniger vollständig durch Hydratisierung und Rekarbonatisierung verwischt. Auch in den besterhaltenen sind immer wieder größere Zonen und Partien hiervon betroffen. Der Verdacht liegt nahe, daß sich in diesen Fällen bei der Kontaktmetasomatose Phasen gebildet haben, die für eine spätere Umbildung besonders anfällig waren und sich zur Zeit nicht mehr rekonstruieren lassen.

Die Minerale, die sich bei der tieftemperierten, hydrischen Oberprägung und Rekarbonatisierung gebildet haben, zeigt die Tabelle 2. Dabei ist angegeben, wie weit sie in den Lava- oder Schlackenxenolithen, bzw. in beiden gefunden worden sind. Zum Teil dürfte dies hierlich nur eine Frage der Fundstatistik sein: Viele sind sehr selten, manche nur aus einem einzigen Brocken bekannt. Ähnliches mag für die unten abgetrennte Gruppe mit der Angabe "nur aufgewachsen" gelten. Vielleicht wurden sie teilweise nur noch nicht im Gestein nachgewiesen.

Es ist eine überwältigende Fülle, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann. Einige sind vom Bellerberg zum ersten Mal beschrieben worden (der hierfür schon "klassische" Ettringit und Strätlingit), einige sind extrem selten, wie Willhendersonit, Jennit, Nordstrandit. Die wichtigsten sind in der Tabelle unterstrichen und einige sollen hier kurz herausgegriffen werden. Afwillit muß genannt werden, da er das Häufigste unter den Silikathydraten ist.

Der Hydrogranat ist Hauptbestandteil von mikroskopischen Pseudomorphosen nach Mayenit. Er ist besonders erwähnenswert, da in den Röntgendiagrammen der d₄₂₀-Reflex mit 2.78 Å nach SHOJI (1974) darauf hindeutet, daß hier mit 1:5 ein extrem kleines (SiO₄):(H₄O₄)-Verhältnis vorliegt, das kleinste bisher bekannte fand MASON (1957) in Tokatoka, Neuseeland, mit 1:2.

Der Chlorträger unter den hydrischen Phasen ist Hydrocalumit, der sich teilweise aus Mayenit gebildet hat.

Tab. 2: Minerale der tiefthermalen Hydratisierung und
Rekarbonatisierung.

	Lava	Schlacken
<u>Afwillit</u> $\text{Ca}_3(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	+	+
Tobermorite $\text{Ca}_5\text{H}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	+	+
Gismondin $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	+	+
Strätlingit $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	+	
<u>Hydrogranat</u> $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{3-p}(\text{H}_4\text{O}_4)_p$		+
<u>Hydrocalumit</u> $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{Cl},\text{OH})_2 \cdot 10-12 \text{H}_2\text{O}$	+	+
<u>Portlandit</u> $\text{Ca}(\text{OH})_2$	+	+
<u>Brucit</u> $\text{Mg}(\text{OH})_2$		+
Goethit FeOOH	+	+
Gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	+	+
<u>Ettringit</u> $\text{Ca}_6 \text{Al}(\text{OH})_6 \text{ }_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	+	+
<u>Thaumasit</u> $\text{Ca}_6(\text{Si}(\text{OH})_6)_2(\text{SO}_4)_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	+	+
<u>Calcit</u> CaCO_3	+	+
Aragonit CaCO_3	+	+
<u>Vaterit</u> CaCO_3	+	+
Dolomit $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$		+
<u>Fluorit</u> CaF_2		+
nur aufgewachsen:		
Chabasit $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	+	
Willhendersonit $\text{KCaAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{12} \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$	+	
Phillipsit $\text{KCaAl}_3\text{Si}_5\text{O}_{16} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	+	
Thomsonit $\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_5\text{O}_{20} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	+	
Levyn $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		+
Apophyllit $\text{KCa}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})_2\text{F} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$		+
Jennit $\text{Na}_2\text{Ca}_8\text{Si}_5\text{O}_{16}(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	+	
Nordstrandit $\text{Al}(\text{OH})_3$		+

Tab. 3: Minerale, die im Kontaktbereich vorkommen oder in Hohlräumen auskristallisiert ("sublimiert") sind (zum Vergleich ist angegeben, welche von ihnen auch im basaltischen Nebengestein auftreten).

	Xenolithe		Basalt
	Lava	Schlacken	
<u>Kontaktbereich</u>			
Feldspäte	+	+	+
Nephelin	+		+
Hauyn	+		+
Augit	+	+	+
Melilith	+		
Andradit	+	+	+
Perowskit	+		+
<u>sublimiert</u>			
Nephelin	+		+
Kalsilit	+		
Cancrinit		+	
Hauyn	+		+
Andradit	+	+	+
Rhönit		+	+
Apatit		+	+
Spinell	+	+	
Magnetit	+	+	+
Hämatit	+	+	+

Unter den sulfathaltigen Mineralen dominiert Ettringit. Er findet sich ubiquitär sowohl in den Lava- als auch in den Schlackenxenolithen. Auch wenn mit Ellestadit bisher nur in den Schlackenxenolithen eine sulfathaltige Phase der Hochtemperaturmetasomatose gefunden wurde, ist darum anzunehmen, daß auch in den Lavaxenolithen sich solche Phasen, wahrscheinlich Ca-Silikat- und vor allem Ca-Aluminatsulfate, gebildet hatten, die aber restlos umgebildet wurden. Auch für die Schlackenxenolithe ist neben Ellestadit die Bildung derartiger "verschwundener" Phasen in heute völlig zersetzten Bereichen zu vermuten. Ellestadit ist offensichtlich bevorzugt in Thaumazit umgebildet worden, teilweise und vollständige Pseudomorphosen konnten im Dünnschliff beobachtet werden.

Das ausschließliche Vorkommen von Brucit in den Schlackenxenolithen dürfte reell sein. Auch Periklas, aus dem er sich bildet und der nur reliktsch in Brucit beobachtet wird, wurde nur in diesen gefunden. Das Gleiche gilt wohl für das Auftreten von Fluorit und Apophyllit. Auch fluorhaltige Minerale der hochtemperierten Phase sind nur aus den Schlacken bekannt.

Der Vollständigkeit halber sind in Tabelle 3 noch Minerale aufgeführt, die entweder im Kontaktbereich zur Lava, bzw. zur anhängenden Schlackenkruste vorkommen, oder in Hohlräumen aufgewachsen sind, wo sie als aus einer relativ heißen Gasphase auskristallisiert ("sublimiert") angenommen werden.

Die Xenolithe weisen am Kontakt häufig eine zur Lava gelegentlich nur mm, zur Schlacke oft aber auch mehrere cm breite, helle, meist stark poröse ("schlackige") Übergangszone auf. Sie besteht im wesentlichen aus einer calcitisierten Matrix, in der Minerale wie Augit, Feldspäte, Andradit, seltener auch Melilith schwimmen. Schon BRAUNS & BRAUNS (1926) haben die Bildung dieser Minerale dem tephritischen Magma zugeschrieben. In den Hohlräumen dieser schlackigen Übergangszone, aber ebenso in Drusen besonders stark zersetzter Bereiche im Innern der Xenolithe - die Zersetzung dürfte sich in diesen Bereichen unter dem Einfluß magmatischer Gase mehr oder weniger direkt an die Dekarbonatisierung und Metasomatose angeschlossen haben - sind Minerale aufgewachsen, die sich aus einer heißen Gasphase gebildet haben. Die meisten dieser Minerale werden auch im basaltischen Nebengestein bzw. in dessen Hohlräumen beobachtet und daher in diesem Zusammenhang nicht als typisch für die Xenolithe angesehen.

Dieser kurze Überblick über die Minerale der Ca-reichen Xenolithe des Bellerbergs hat versucht, einen Eindruck davon zu vermitteln, mit welcher exotischen Mineralparagenesen wir es hier zu tun haben. Damit stellen sich natürlich Fragen nach den Bedingungen, die gerade hier zu solch außergewöhnlichen Mineralbildungen führten, und nach den Vorgängen, die die komplizierte Geschichte der Gesteine bewirkten.

Sieht man einmal von den Fragen ab, die sich allein schon wegen der Bildung der Fülle von Sekundärmineralen stellen, dürften die wichtigsten die folgenden sein:

- Was waren die Ausgangsgesteine?
- Wie waren die Druck- und Temperaturbedingungen während der Kontaktmetamorphose?
- Was bedingte die Besonderheiten der Schlackenxenolithe? Und hier speziell: Warum bildete sich γ -Ca₂SiO₄ und nicht Larnit, wie in der Lava und in anderen Vorkommen?
- Warum finden wir hier und nur hier Reinhardbraunsit, obwohl er nach experimentellen Untersuchungen weite Stabilitätsbereiche haben sollte?
- Wie hat man sich schließlich die für die gelegentlich beobachtete Rekristallisation notwendige mechanische Beanspruchung und anschließende Temperung vorzustellen?

Diese Fragen sind noch weitgehend offen. Da wir uns erst im Stadium des Datensammelns befinden und das Material so vielfältig und verwirrend ist, fallen genetische Betrachtungen sehr schwer und sind vielleicht auch noch verfrüht. Trotzdem soll versucht werden, hier einige Überlegungen anzustellen, in welcher Richtung möglicherweise die Antworten zu suchen sind.

Als Ausgangsgesteine vermutete SCHOTTLER (1898) noch devonische Kalke. An den vorhandenen Aufschlüssen bilden unterdevonische Schiefer das Liegende der Lavaströme. Das Unterdevon ist jedoch nach Ansicht der Geologen in der Eifel wie allgemein im Rheinischen Schiefergebirge kalkfrei, womit diese Möglichkeit ausscheiden dürfte.

Nach AHRENS (1930) enthält die Lava an einer Stelle bis 2 m x 8 m große Fetzen und Schollen von rotgebrannten, tertiären Tonen. Die Lava hat somit auch tertiäre Schichten durchschlagen. AHRENS wie vorher schon BRAUNS & BRAUNS (1926) nahmen daher an, daß die Ausgangsgesteine untermiozäne Hydrobientkalke gewesen seien. Einzelne kleine Vorkommen, die möglicherweise inselartige Relikte einer früher zusammenhängenden Schicht dieser Kalke darstellen, sind noch in der Nähe vorhanden, das nächste in etwa 13 km Entfernung bei Ochtendung. Ein weiteres, in der Nähe von Koblenz zwischen Hatzenport und Metternich nahe der Mosel in etwa 20 km Entfernung, wurde 1907 von STEINMANN beschrieben, ist aber nicht mehr aufgeschlossen. Der Bellerberg könnte auf einer solchen relikthischen Insel aufsitzen.

Eine Probe des bei Ochtendung austreichenden Kalkes wurde von JASMUND & HENTSCHEL (1964) untersucht. Sie stellten ca. 10,5 Gew.% in Monochloressigsäure unlöslichen Rückstand fest, etwa je zur Hälfte aus Quarz und Tonmineralen (Kaolinit, Illit) bestehend. Das Verhältnis $(CaO+MgO)/(SiO_2+Al_2O_3+Fe_2O_3)$ (der "hydraulische Modul" der Zementchemie) für den Hydrobientkalk war etwa 5, für einige analysierte Xenolithe lag es hingegen zwischen 3 und 1. Die Ausgangsgesteine sollten demnach noch quarz- und tonreichere Mergel gewesen sein. Nicht auszuschließen ist freilich, daß auch ein Teil des Si, Al und Fe metasomatisch aus dem Magma zugeführt wurde. STEINMANN beschrieb das Hydrobientkalkvorkommen bei Koblenz als sehr uneinheitlich und fand bis zu 50 % unlöslichen Rückstand. Außerdem gab er an, daß die Mergel zum Teil auch reichlich Quarzgerölle und eckige Quarzbruchstücke enthielten. Auch in den Xenolithen finden sich nicht selten Einschlüsse von Quarz und Quarz-Feldspat.

Nehmen wir solche Kalke als Ausgangsgesteine an, so müssen sie praktisch an der Oberfläche, höchstens unter sehr geringer, vernachlässigbarer Bedeckung angestanden haben und erst beim Durchbruch in die Schmelze inkorporiert worden sein. Dies bedingt, daß wir mit sehr geringen Drucken zu rechnen haben. Bei diesen allgemein geringen Drucken und einer anzunehmenden intensiven Durchgasung durch flüchtige Bestandteile der Schmelze ist auch zu erwarten, daß bei der Dekarbonatisierung das freiwerdende CO_2 rasch entweichen konnte oder mehr oder weniger ausgespült wurde. Somit werden auch sehr geringe CO_2 -Partialdrucke geherrscht haben. Die Bedingungen ähnelten also in gewisser Weise dem Brennprozeß im Zementofen, wo eine relativ rasche Aufheizung unter Atmosphärendruck im offenen System stattfindet. In diesem Zusammenhang ist vielleicht interessant, daß MOORE (1976) in einer Untersuchung von Wandbelägen in Zementbrennöfen, wo sich in diesen die geringen Mengen freiwerdender flüchtiger Bestandteile sammeln, auch die Bildung von Ellestadit und verschiedenen Sulfaten zusammen mit Ca_2SiO_4 -Phasen, Gehlenit, Spurrit, Mayenit u.a. beschreibt.

Welche Temperaturen erreicht wurden, läßt sich kaum oder nur außerordentlich schwer abschätzen. Zum einen sind die Beziehungen zwischen den Einzelmineralen durch die intensive spätere Oberprägung derart verwischt, daß kaum Paragenesen vorhanden sind, aus denen sich experimentell abgestützte Reaktionstemperaturen ableiten lassen. Zum andern verlaufen die Kurven für Dekarbonatisierungsreaktionen bei den hier anzunehmenden sehr geringen Drucken und auch sehr geringem x_{CO_2} rasch zu relativ niedrigen Temperaturen. Einen Anhaltspunkt können vielleicht die Minerale Mayenit und Brownmillerit geben. Für Mayenit werden in der Regel Bildungstemperaturen > 7000 C angenommen (z.B. SHOJI, 1975). Mayenit und Brownmillerit wurden auch in der sog. "mottled zone" der Hatrum-Formation in Israel gefunden (GROSS, 1977), für die ein "combustion metamorphism" angenommen wird: lokale Aufheizungen durch Selbstentzündung bituminöser Kalke, die dort so-

gar bis zur Bildung von Matrurit, Ca_2SiO_5 , dem "Alit" im Zementklinker, führten. Für einige dort angenommene Mineralreaktionen haben MATTHEWS & KOLODNY (1978) Reaktionskurven berechnet. Die Kurven für die Bildung von Brownmillerit aus Calcit, Hämatit und Korund (ein freilich in der Natur recht unwahrscheinlicher Reaktionspartner) und von Larnit aus Spurrit und Wollastonit erreichen schon bei relativ niedrigen CO_2 -Drucken zwischen 10 und 20 atm hohe Temperaturen von $> 800^\circ \text{C}$. Doch ist nicht auszuschließen, vielmehr sogar wahrscheinlicher, daß sich zumindest ein Teil auch in den Xenolithen des Bellerbergs die Klinkerphasen, eventuell auch andere Minerale wie Gehlenit, nicht auf dem Umweg über schrittweise, "klassische" Dekarbonatisierungsreaktionen bildeten, sondern wie beim Brennen des Zementklinkers mehr oder weniger direkt aus den sedimentären Ausgangsphasen. Auch hierbei wird das Einsetzen der Reaktionen bei etwa 800°C angesetzt. Solche Mindesttemperaturen dürften daher realistisch sein, die basaltische Schmelze würde auch höhere erlauben.

Problematisch ist das Auftreten von $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ in den Schlackenxenolithen. Es ist die stabile Tieftemperaturform mit Olivinstruktur, die bei höheren Temperaturen in die ebenfalls orthorhombische α' -Form übergeht (die in neueren Arbeiten mit Guinier-Hochtemperaturkameras (z.B. SARKAR, 1980) nachgewiesene Existenz der α' - und auch der β -Form in jeweils einer weiteren Hoch- und Tief-Modifikation, sowie das Auftreten einer "transient phase" zwischen γ und α' soll bei dieser Betrachtung außerachtgelassen werden). Ober die Temperatur dieser Umwandlung und damit die obere Stabilitätsgrenze der γ -Form gibt es unterschiedliche Angaben bei verschiedenen Autoren. SARKAR (1980) gibt 816°C an, ROY (1958 a) extrapoliert aus bei 1 kbar durchgeführten Hydrothermalversuchen 725°C .

Beim Abkühlen ist der Übergang α' - γ wegen des notwendigen, völligen, rekonstruktiven Gitterumbaus derart gehemmt, daß die α' -Form unterkühlt wird, bis sie sich bei 670°C reversibel in die metastabile, strukturell nahe verwandte, monokline β -Form umwandelt. Diese ist der Larnit, der im allgemeinen als natürlich auftretende Ca_2SiO_4 -Form gefunden wird, so auch hier in den Lavaxenolithen. Larnit kann sich bei niedrigeren Temperaturen ($< 400^\circ \text{C}$) spontan in die γ -Form umwandeln. Dies geschieht unter einer Volumzunahme von ca. 12 % und bewirkt das in der Zementindustrie gefürchtete "Zerrieseln", kann auch die Herstellung von Dünnschliffen larnithaltiger Gesteine erschweren.

Wie schon erwähnt, ist $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ bisher nur als späte Pseudomorphose bzw. Paromorphose nach Bredigit oder Larnit bekannt (TILLEY & VINCENT, 1948, BRIDGE, 1966). Nach der Beschreibung der Autoren ist es sogar möglich, daß es sich um Artefakte bei der Dünnschliffherstellung handelt. Hier in den Schlackenxenolithen hat es sich, wie die grobkörnigen Wachstumszwillinge wohl eindeutig beweisen, primär gebildet. Aus dem Auftreten von Mayenit und Brownmillerit ist anzunehmen, daß grundsätzlich ähnliche Temperaturen erreicht wurden, wie in den Xenolithen aus den Laven, wo sich die α' -Form bilden konnte, die heute als Larnit vorliegt. Bei gleichartig verlaufenden Festkörperreaktionen sollte auch in den Schlacken die gleiche Modifikation zu erwarten sein. Man muß also einen Mechanismus finden, der bei steigender Temperatur die Bildung der α' -Phase verhindert und anschließend die Bildung der γ -Phase bei etwas niedrigerer Temperatur ermöglicht. Als einziger, möglicher Mechanismus erscheint mir zur Zeit die Bildung einer Teilschmelze unter dem Einfluß heißer, flüchtiger Bestandteile des Magmas vor Bildung der α' -Phase.

Das System $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ wurde von HARKER et al. (1962) bei 1 kbar im quasi-trockenen System (ohne "excess H_2O ") untersucht. Der binäre Schnitt hat ein Eutektikum zwischen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_2$, Calcio-Chondroit, bei 13 % Ca_2SiO_4 und 822°C , sowie ein Peritektikum bei 955°C und ca. 25 % Ca_2SiO_4 , wo sich Calcio-Chondroit zu Ca_2SiO_4 und Schmelze zersetzt. Die Zersetzungstemperatur von Calcio-Chondroit, oberhalb derer sich Ca_2SiO_4 aus der Schmelze ausscheiden könnte, liegt also deutlich im Stabilitätsfeld der α' -Modifikation. Bei Wasserüberschuß liegt sie aber bereits bei 877°C und wird durch sinkende Drucke wei-

ter erniedrigt, z.B. auf 8200 C bei 150 bar (ROY, 1958 b). Damit kann vielleicht ein realistischer Bereich auch für die Bildung von γ -Ca₂SiO₄ aus der Schmelze erreicht werden und diese erscheint somit, passenden Chemismus für das natürliche (Rest-)System vorausgesetzt, prinzipiell möglich. Dabei ist noch außerachtgelassen, wieweit die anderen flüchtigen Bestandteile die Liquidustemperaturen beeinflussen. Wird bei der Abkühlung der peritektische Punkt erreicht, reagiert Ca₂SiO₄ zu Calcio-Chondrodit. Das im Dünnschliff beobachtete Reaktionsverhältnis zwischen γ -Ca₂SiO₄ und Reinhardbraunsit, dem natürlichen Analogon von Calcio-Chondrodit, würde gut in dieses Bild passen.

Ein weiteres Problem ist das Fehlen von Reinhardbraunsit in anderen Vorkommen kontaktmetasomatisch veränderter Kalke, obwohl der synthetische Calcio-Chondrodit nach experimentellen Untersuchungen sowohl im System Ca(OH)₂-Ca₂SiO₄ (s.o.) als auch im System Ca(OH)₂-Magnesiumsilikat (FRANZ & WYLLIE, 1966), sowie im System CaO-SiO₂-CO₂-H₂O in ziemlich weiten Bereichen als offensichtlich stabile Phase gefunden wird. Einen Hinweis können vielleicht die Untersuchungen von FRANZ & WYLLIE (1967) im System MgO-CaO-SiO₂-CO₂-H₂O geben. Sie zeigen zwar nur einen Schnitt für 30 Gew. % Mg₂SiO₄ bei wechselndem Verhältnis CaCO₃/Ca(OH)₂. Während aber im Mg-freien System Calcio-Chondrodit auch neben Calcit auftritt, fällt hier auf, daß die beiden Minerale keinen gemeinsamen Koexistenzbereich mehr haben. Möglicherweise läßt sich daraus der Schluß ziehen, daß für die Bildung von Reinhardbraunsit bei der Kontaktmetasomatose unreiner Kalk notwendig ist, daß - neben passendem Chemismus - die Dekarbonatisierung vollständig abläuft. In den sonstigen Vorkommen finden wir hingegen auch in der höchstemperierten (Merwinit-Zone) noch Calcit.

Das Auftreten unterschiedlicher Ca₂SiO₄-Modifikationen in den Lava- und Schlackenxenolithen sowie das Vorkommen von Reinhardbraunsit allein in den letzteren läßt sich somit möglicherweise durch eine unterschiedliche Verweildauer im Bereich sehr heißer vulkanischer Gase erklären. Xenolithe, die von der ausfließenden, schnell entgasenden Lava mitgerissen wurden, wurden deren Einflüssen zeitiger entzogen, die letzten Reaktionen liefen in mehr oder weniger "trockener" Umgebung im Subsolidusbereich ab, so daß sich α' -Ca₂SiO₄ bildete, das heute als Larnit vorliegt. Die Bildung von Reinhardbraunsit kann durch ein unvollständige Dekarbonatisierung, die eventuell auch Folge einer relativ rascheren Abkühlung war, verhindert worden sein. Xenolithe, die hingegen mit den Schweißschlacken ausgeworfen und in die Kraterwand eingebaut wurden, konnten längere Zeit der Einwirkung ausströmender, sehr heißer Fumarolengase ausgesetzt bleiben, die die Bildung einer Teilschmelze bewirkten, aus der dann γ -Ca₂SiO₄ kristallisieren konnte. Eine gleichzeitig ablaufende, von der dauernden Durchspülung durch die vulkanischen Gase begünstigte, vollständige Dekarbonatisierung könnte die Voraussetzung für die Bildung von Reinhardbraunsit gewesen sein.

Die Frage schließlich nach der Ursache der Rekrystallisationserscheinungen ist kaum zu beantworten. Eine sehr vage Vermutung geht dahin, daß eine mechanische Beanspruchung dadurch entstanden sein könnte, daß in den Xenolithen, die fest im verschweißten Schlackenverband eingespannt waren, unter dauernder Fortwirkung jetzt etwas weniger heißer Fumarolengase, aber bei immer noch relativ hohen Temperaturen, erste Hydratationsreaktionen einsetzten, z.B. die Bildung von Brucit aus Periklas. Die damit verbundene Volumvermehrung könnte die Streßsituation geschaffen haben, längere Zeit aufrechterhaltene, höhere Temperaturen die für die Rekrystallisation notwendige Temperatur.

Die hier vorgetragenen Versuche einige Erklärungen für die Bildung der seltenen Mineralparagenesen in den Ca-reichen Xenolithen des Bellerbergs und für deren komplizierte Geschichte zu finden, sind freilich nur erste, qualitative Ansätze und noch wenig befriedigend. Weitere, intensive Untersuchungen, vielleicht auch an weiteren, möglichst besser erhaltenen Neufunden, müssen dazu beitragen, zu klären, ob die hier gewagten Vermutungen in die richtige Richtung gehen.

Literatur:

- AHRENS, W. (1930): Geologisches Wanderbuch durch das Vulkangebiet des Laacher Sees in der Eifel. - Stuttgart.
- BRAUNS, A. & BRAUNS, R. (1926): Ober die Kalkeinschlüsse in der Basaltlava von Mayen. - Centr. Miner. Geol. 1926, Abt. A, 237-239.
- BRAUNS, R. (1922): Die Mineralien der Niederreinhnischen Vulkangebiete. - Stuttgart.
- BRIDGE, T.E. (1966): Bredigite, larnite and γ -dicalciumsilicates from Marble Canyon. - Amer. Miner. 51, 1766-1774.
- BURNHAM, C.W. (1959): Contactmetamorphism of magnesian limestones at Crestmore, California. - Bull. Geol. Soc. Amer. 70, 879-920.
- DOSS, B. (1886): Die basaltischen Laven und Tuffe der Provinz Hauran und von Divetet-Tulul in Syrien. - Tschermaks Miner.Petr.Mitt. 8, 461-534.
- FISCHER, R. & TILLMANS, E. (1981): Die Kristallstruktur von Combeit; ein Cyclosilikat mit Sechseringen. - Fortschr. Miner. 59, Beih. 1, 45-46.
- FRANZ, G.W. & WYLLIE, P.J. (1966): Melting relationships in the system CaO-MgO-SiO₂-H₂O at 1 kilobar pressure. - Geochim. Cosmochim. Acta 30, 9-22.
- FRANZ, G.W. & WYLLIE, P.J. (1967): Experimental studies in the system CaO-MgO-SiO₂-CO₂-H₂O. - In: P.J. WYLLIE (Ed.): Ultramafic and related rocks. - New York-London-Sydney, 323-326.
- FRECHEN, J. (1976): Siebengebirge am Rhein - Laacher Vulkangebiet - Maargebiet der Westeifel. Vulkanologisch-petrographische Exkursionen. Sammlung geologischer Führer Bd. 56. - Berlin-Stuttgart.
- GROSS, S. (1977): The mineralogy of the Hatrurim formation, Israel. - Geol. Survey Israel Bull. 70.
- HAMM, H.M. & HENTSCHEL, G. (1983): Reinhardbraunsite, Ca₅(SiO₄)₂(OH,F)₂, a new mineral - the natural equivalent of synthetic "calcio-chondrodite". - N.Jb. Miner., Mh. 1983, 119-129.
- HARADA, K., NAGASHIMA, K., NAKAO, K. & KATO, A. (1971): Hydroxylellestadite, a new apatite from Chichibu mine, Saitama Prefecture, Japan. - Amer. Miner. 56, 1507-1518.
- HARKER, R.I., ROY, D.M. & TUTTLE, O.F. (1962): Melting phenomena in the system CaO-SiO₂-H₂O: I, the join Ca₂SiO₄-Ca(OH)₂. - J. Amer. Ceram. Soc. 45, 471-473.
- HENTSCHEL, G. (1964): Mayenit, 12CaO.7Al₂O₃, und Brownmillerit, 2 CaO.(Al,Fe)₂O₃, zwei neue Minerale in den Kalksteineinschlüssen der Lava des Ettringer Bellerberges. - N. Jb. Miner., Mh. 1964, 22-29.
- HENTSCHEL, G. (1983): Die Mineralien der Eifelvulkane. - München.
- JASMUND, K. & HENTSCHEL, G. (1964): Seltene Mineralparagenesen in den Kalksteineinschlüssen der Lava des Ettringer Bellerberges bei Mayen (Eifel). - Beitr. Miner. Petr. 10, 296-314.
- LACROIX, A. (1893): Les enclaves des roches volcaniques. - Macon.
- LEHMANN, J. (1874): Ober den Ettringit, ein neues Mineral, in Kalkeinschlüssen der Lava von Ettringen (Laacher Gebiet). - N. Jb. Miner. Geol. 1874, 273-275.

- MASON, B. (1957): Larnite, scawtite and hydrogrossular from Tokatoka, New Zealand. - Amer. Miner. 42, 379-392.
- MATTHEWS, A. & KOLODNY, Y. (1978): Oxygene isotope fractionation in decarbonation metamorphism: the Mottled Zone event. - Earth Planet. Sci. Lett. 39, 179-192.
- McCONNEL, D. (1937): The substitution of SiO₄- and SO₄-groups for PO₄-groups in the apatite structure: ellestadite, the endmember. - Amer. Miner. 22, 977-986.
- MOORE, A.E. (1976): The sequence of compound formation in Portland cement rotary kilns. - Cement Technology 7, 85-91 u. 134-138.
- RATH, G. Vom (1873): Ober ein neues Mineral (Chalcomorphit) auf einem Einschluß in der Lava von Niedermendig. - Pogg. Ann., Erg. Bd. 6, 376-378.
- ROY, D.M. (1958 a): Studies in the system CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O: III, new data on polymorphism of Ca₂SiO₄ and its stability in the system CaO-SiO₂-H₂O. - J. Amer. Ceram. Soc. 41, 293-299.
- ROY, D.M. (1958 b): Studies in the system CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O: IV, phase equilibria in the high-lime portion of the system CaO-SiO₂-H₂O. - Amer. Miner. 43, 1009-1028.
- SAHAMA, T.G. & HYTÖNEN, K. (1957): Götzenite and combeite, two new silicates from the Belgian Congo. - Miner. Mag. 31, 503-510.
- SANDBERGER, F. (1845): Die Mineralien des Laacher-Seegebietes. - N. Jb. Miner. 1845, 140-148.
- SARKAR, S.L. (1980): Polymorphism of dicalcium silicate. - World Cement Technology 11, 20-33.
- SCHOTTLER, W. (1898): Der Ettringer Bellerberg, ein Vulkan des Laacher Seen-gebietes. - N. Jb. Miner., Abt. A, Beil.-Bd. 11, 554-662.
- SHOJI, T. (1974): Ca₃Al₂(SiO₄)₃-Ca₃Al₂(O₄H₄)₃ series garnets: composition and stability. - J. Miner. Soc. Japan 11, 359-372.
- SHOJI, T. (1975): Role of temperature and CO₂ pressure in the formation of skarn and its bearing on mineralization. - Econ. Geol. 70, 739-749.
- STEINMANN, G. (1907): Ober die Beziehungen der niederrheinischen Braunkohlenformation und dem Tertiär des Mainzer Beckens. - Sitzungsber. Niederrhein. Geol. Ver., 12-17. In: Verh. Naturh. Ver. preuß. Rheinl. Westf. 64.
- TILLEY, C.E. & VINCENT, C.G. (1948): The occurrence of an orthorhombic high temperature form of Ca₂SiO₄ (bredigite) in Scawt Hill contact zone and as a constituent of slags. - Miner. Mag. 28, 255-271.
- WYLLIE, P.J. & HAAS, J.L. (1965): the system CaO-SiO₂-CO₂-H₂O: I. Melting relationships with excess vapor at 1 kilobar pressure. - Geochim. Cosmochim. Acta 29, 871-893.