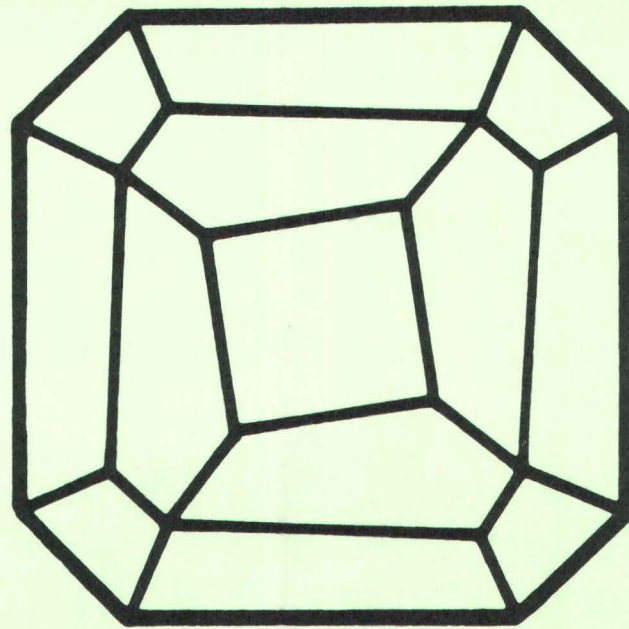


Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft



Band 136

1991

Vereinsjahr 1990

Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft

Band 136

1991

Vereinsjahr 1990

Gefördert aus Mitteln des Bundesministeriums für Wissenschaft und Forschung in
Wien

Impressum:

Eigentümer, Herausgeber und Verleger: Österreichische Mineralogische Gesellschaft,
p.A. Mineralogisch-Petrographische Abteilung, Naturhistorisches Museum Wien,
Burgring 7, A-1014 Wien

Redaktion: Dr. Kurt Mereiter, p.A. Institut für Mineralogie, Kristallographie und
Strukturchemie, Technische Universität Wien, Getreidemarkt 9, A-1060 Wien

Für den Inhalt sind die Autoren selbst verantwortlich.

Kleinoffsetdruck: Verband der wissenschaftlichen Gesellschaften Österreichs,
Lindengasse 37, A-1070 Wien

Printed in Austria

INHALT

Originalarbeiten

Buchinger, W.: Auflichtoptische Untersuchungen an Aurostibit S. 7

Vorträge

Thalhammer, O.A.R.: "Slate type gold deposits" - neue Daten und Erkenntnisse von gangförmigen Goldvererzungen an einem Beispiel aus NW-New South Wales, Australien S. 15

Zemann, J.: Nichtsilikatische Zeolithe S. 21

Reimold, W.U.: Die Vredefort Struktur in Südafrika - ein Überblick über alte und neue Fakten und Hypothesen S. 35

Massonne, H.-J.: Druck-Temperatur-Entwicklung phengitführender Eklogite S. 55

Tätigkeitsbericht über das Vereinsjahr 1990 S. 79

Mitgliedsverzeichnis der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft S. 83

ORIGINALARBEITEN

.

AUFLICHTOPTISCHE UNTERSUCHUNGEN AN AUROSTIBIT (AuSb₂)

von

Waltraud Buchinger ⁺⁾

(eingelangt am 28.5.1990)

Einleitung

Das Ziel der vorliegenden Untersuchung war es, das Reflexionsvermögen von synthetischem Aurostibit in Luft und in Immersionsöl (DIN 58884, $n_{598nm} = 1,518$) im Bereich von 400 bis 760 nm mit linear polarisiertem Licht zu bestimmen, und die optischen Konstanten κ , n und k mittels der Zwei-Medienmethode zu ermitteln.

In der Literatur finden sich ausschließlich Angaben über in Luft gemessene Reflexionswerte von natürlich vorkommenden Aurostibiten (PICOT und JOHAN, 1982 sowie VJASLOV, 1973 für natürlichen Aurostibit aus Krasna Hora, CSFR; NAZ'MOVA et al., 1975, für natürlichen Aurostibit der Lagerstätte Bestyube, Nord-Kasachstan, UdSSR).

Experimentelles

Für die Herstellung von Aurostibit (AuSb₂) wurden reinstes Goldpulver (m3N5; 00767, Ventron) von der Korngröße 1,8 - 2,3 μm und Antimon (m6N5; 00016, Ventron) in stöchiometrischem Mischungsverhältnis (Au:Sb = 1:2) feinst verrieben und gepreßt. Der Preßling wurde in einem verschlossenen Graphittiegel im Muffelofen bei 900 °C 35 Minuten geschmolzen und nach einer Abkühlungsdauer von ca. fünf Stunden bei ca. 350 °C aus dem Ofen genommen.

Die Identifizierung des synthetischen Materials erfolgte mittels Röntgendiffraktometrie (Cu K α -Strahlung).

Bruchstücke des Syntheseproduktes wurden in Kunstharz eingebettet, mit Araldit imprägniert und mit SiC (Körnung 600) auf Glas und mit 15 μm Diamantpaste auf Nylontuch (Buehler Ltd.) händisch geschliffen. Die Politur erfolgte mit 6 μm , 3 μm und 1 μm Diamantpasten auf Nylontuch und mit 0,25 μm Diamantpaste auf Filztuch (Microcloth; Buehler Ltd.).

Die Reflexionsmessungen erfolgte mit einem Leitz Auflichtmikroskop Orthoplan-Pol und einem Mikroskopphotometer MPV 2 (Photoverfärfacher S 20, EMI 9558) unter

+) Anschrift des Verfassers
Mag. Waltraud Buchinger
Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien
Dr. Karl Lueger-Ring 1, A-1010 Wien

Verwendung des Objektivs 20x/0,40, effektive N.A. 0,20 und eines Leitz Gittermonochromators ($\delta\lambda = 7 \text{ nm}$). Der Durchmesser des kreisförmigen Meßfeldes betrug 0,06 mm. Als Reflexionsstandard diente (W,Ti)C im Bereich von 400 bis 700 nm und SiC im Bereich von 700 bis 760 nm.

Die Messungen wurden von 400 bis 760 nm in Schritten von 20 nm durchgeführt (Tab. 1). Die Werte für die Standardwellenlängen (IMA/COM) wurden dann rechnerisch durch Interpolation ermittelt. Für jede Wellenlänge wurde 5 mal gegen den Reflexionsstandard gemessen, wobei jeweils ein Mittelwert aus 25 Stichproben gebildet wurde.

Aus den für Luft und Öl erhaltenen Reflexionswerten wurden nach den Gleichungen von KOENIGSBERGER (1914) die optischen Konstanten errechnet und Dispersionskurven für die Reflexion in Luft und Öl (R und ${}^{\text{im}}R$), die Absorptionskonstante (κ), den Brechungsindex (n) und den Absorptionskoeffizienten (k) dargestellt. Die Glättung der Kurven erfolgte durch geringfügige Änderungen der Reflexionswerte, die innerhalb der Reproduzierbarkeit der Messungen lagen.

Tab. 1: Reflexionswerte in Luft (R) und Reflexionswerte für Öl (${}^{\text{im}}R$) von synthetischem Aurostibit (AuSb_2). Die Hundertstel-Stelle folgt aus der Rückrechnung der geglätteten n - und k -Kurven.

[nm]	R[%]	${}^{\text{im}}R$ [%]	[nm]	R[%]	${}^{\text{im}}R$ [%]
470	63,60	52,41	540	64,53	52,75
546	64,66	52,86	560	64,95	53,12
589	65,63	53,81	580	65,42	53,40
650	66,38	54,52	600	65,88	54,07
			620	66,28	54,48
400	63,03	53,42	640	66,45	54,63
420	63,37	53,20	660	66,30	54,41
440	63,44	52,81	680	65,98	54,03
460	63,53	52,51	700	65,54	53,56
480	63,67	52,31	720	65,04	53,04
500	63,88	52,29	740	64,50	52,53
520	64,17	52,45	760	63,93	52,00

Diskussion

Die Reflexionsspektren für AuSb_2 (Abb. 1) zeigen eine relativ hohe Reflexion (über 60%) und eine sehr geringe Dispersion mit einem sehr flachen Maximum bei etwa 640 nm. Auffällig ist der in Luft und Öl etwas unterschiedliche Kurvenverlauf im kurzwelligeren Spektralbereich. Während die Reflexion in Öl ein Minimum bei 500 nm aufweist, erfolgt in Luft ein kontinuierlicher Anstieg bis zum Reflexionsmaximum.

Die relativ hohen Werte der Absorptionskante (Abb. 2a) im kurzwelligeren Spektralbereich sowie deren starke normale Dispersion bestimmen den Verlauf der Reflexion in Öl von 400 nm bis 500 nm. Bei 600 nm weist die κ -Kurve ein Minimum auf.

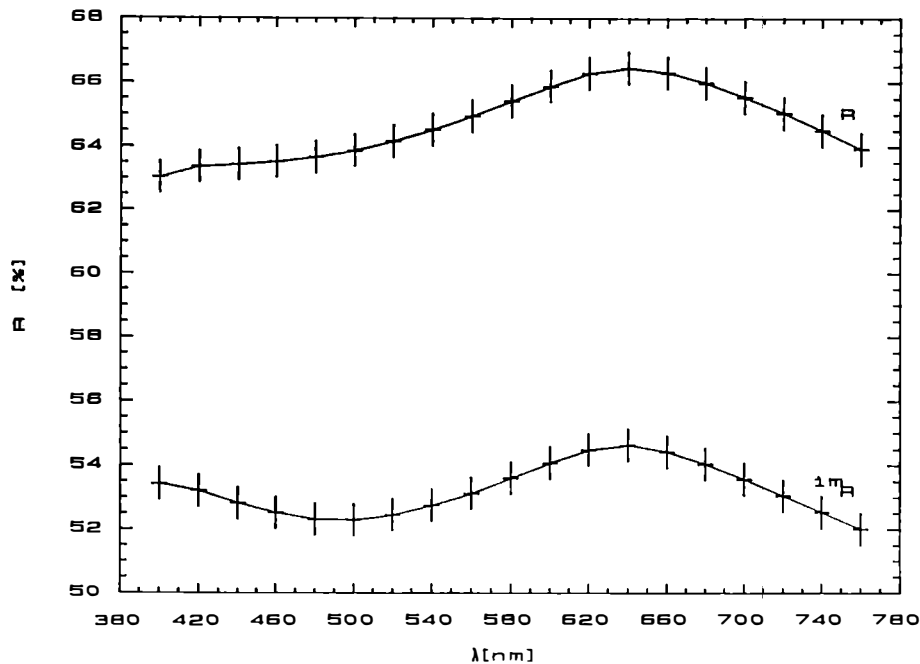


Abb. 1: Reflexionskurven in Luft (R) und in Öl ($1mR$) von synthetischem Aurostibit. +... Der vertikale Balken entspricht dem statistischen Meßfehler, der horizontale Balken dem $\Delta\lambda$ -Bereich (7 nm).

Im mittleren und langwelligen Spektralbereich wird der Verlauf der Reflexionskurven von den n -Werten dominiert. Sowohl der Brechungsindex (Abb. 2b) als auch der Absorptionskoeffizient (Abb. 2c) sind relativ hoch und zeigen eine normale Dispersion bis zu ihrem Maximum bei 680 nm für n und bei 660 nm für k .

Unter identen Bedingungen durchgeführte Vergleichsmessungen an natürlichen Aurostibit aus Krásná Hora ergaben bei den Standardwellenlängen eine um etwa 2% (R) geringere Reflexion. Auch die in der Literatur angegebenen Reflexionswerte sind generell niedriger als die für synthetischen Aurostibit bestimmten Werte (vgl. Abb. 3). Eine mögliche Ursache für die geringere Reflexion von natürlichem Aurostibit ist die Beimengung anderer Elemente wie z.B. Fe, Cu und As (NAZ'MOVA et al., 1975; SOBOTKA, 1953).

Die Reproduzierbarkeit der Messung beträgt $\pm 0,8$ % (relativ), was nach PILLER & GEHLEN (1964) noch eine sinnvolle Basis für die Berechnung der optischen Konstanten darstellt. Ab 700 nm sind aufgrund von stärkeren Geräteschwankungen und der Verwendung des niedriger reflektierenden Standards die größten Fehler zu erwarten. Für die im n/k -Diagramm nach EMBREY & CRIDDLE (1978) durch den Schnitt der Isoreflexionskurven in Luft und Öl festgelegten Schnittwinkel ergeben sich für Aurostibit aufgrund der hohen n - und k -Werte flache Schnittwinkel, was relativ hohe Fehler für die berechneten optischen Konstanten bedeuten kann. Die Größen der Winkel reichen von 5° im kurzwelligen bis 2° im langwelligen Spektralbereich. Somit sind vor allem die Werte für die optischen Konstanten im langwelligen Bereich äußerst kritisch zu betrachten und können Fehler von $\pm 0,5$ aufweisen.

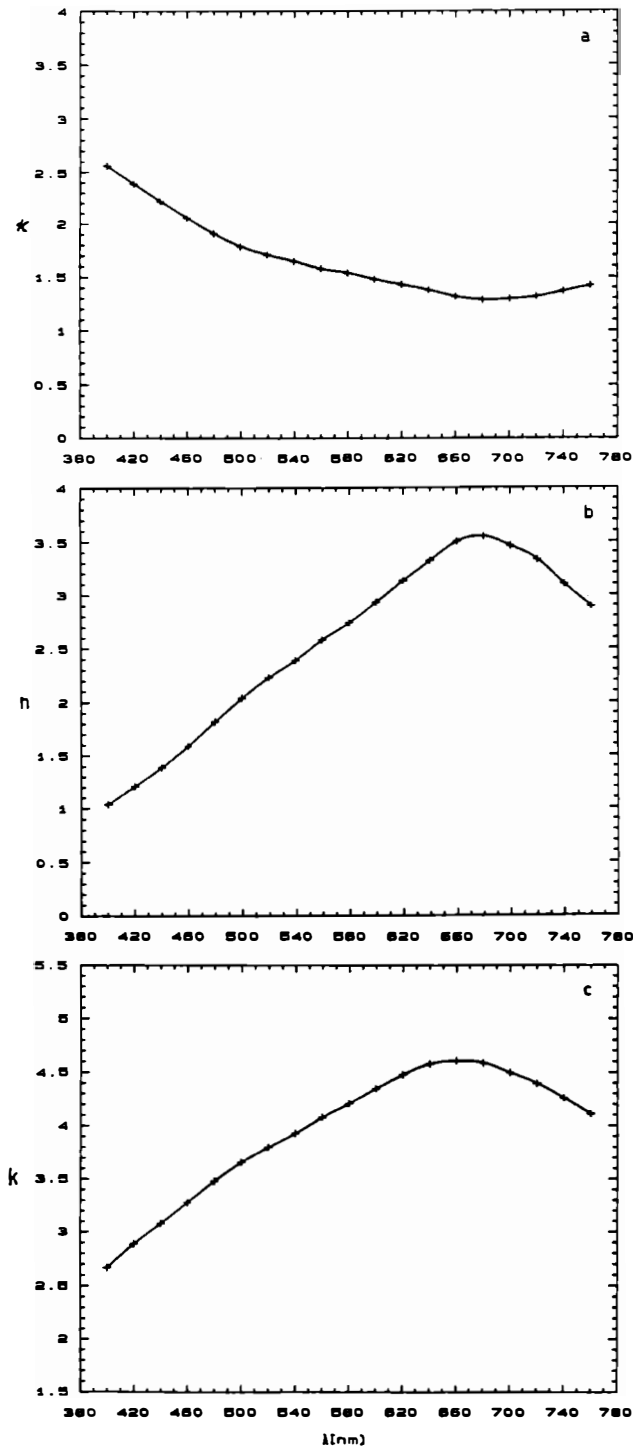


Abb. 2: Graphische Darstellung a) der Absorptionskonstanten, b) der Brechungsindizes und c) der Absorptionskoeffizienten von synthetischem Aurostibit.

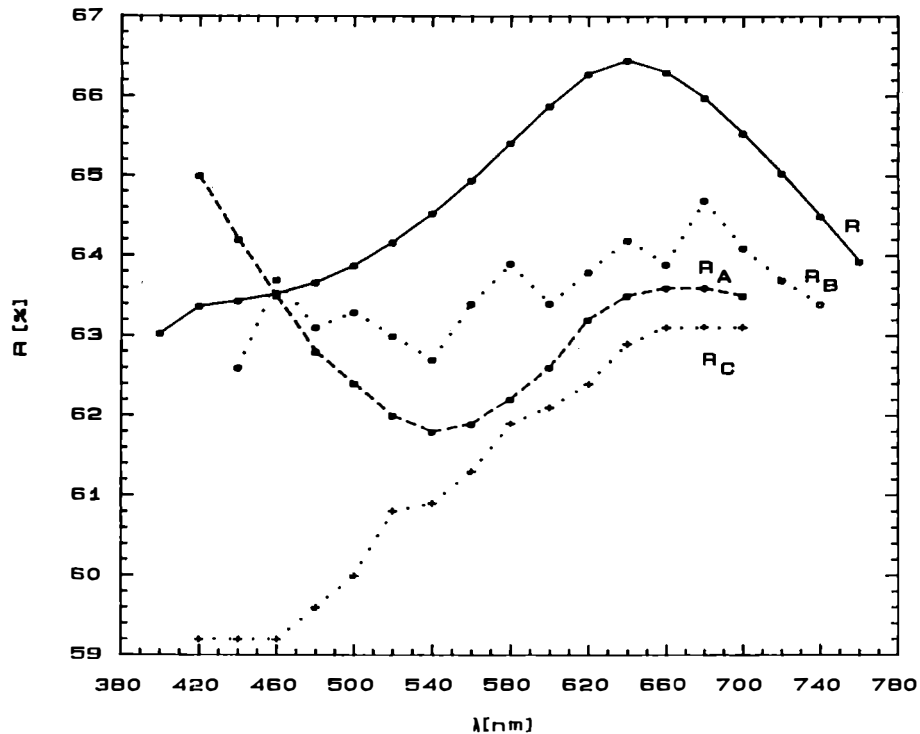


Abb. 3: Graphische Darstellung der bisher bekannten Reflexionskurven in Luft im Vergleich mit den für synthetischen Aurostibit bestimmten Daten: Reflexionskurve für synthetischen Aurostibit, eigene Messung (R), Reflexionskurve nach PICOT und JOHAN (1982) (R_A), Reflexionskurve nach VJALSOV (1973) (R_B) und Reflexionskurve nach NAZ'MOVA et al. (1975) (R_C).

Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. J. ZEMANN für sein Interesse an dieser Arbeit, Herrn Prof. Dr. A. BERAN möchte ich für die Unterstützung bei diesen Untersuchungen danken. Herrn Prof. Dr. F. CECH stellte freundlicherweise das natürliche Probenmaterial zur Verfügung. Der Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 4530) stellte die für die Auflichtmessungen benötigten Geräte zur Verfügung.

Literatur

- EMBREY, P.G., CRIDDLE, A.J. (1978): Error problems in the two media method of deriving the optical constants n and k from measured reflectances. - Amer. Mineral., **63**, 853 - 862.
- KOENIGSBERGER, J. (1914): Über Messung des Reflexionsvermögens und Bestimmung der optischen Konstanten. - Ann. Phys., **43**, 1205 - 1222.

- NAZ'MOVA, G.N., SPIRIDONOV, E.M., SHALAYEV, Y.u.S. (1975): Aurostibite from Bestyube deposit, northern Kazakhstan. Doklady Akad. Nauk. SSSR, 222, 141 - 143.
- PICOT, P., JOHAN, Z. (1982): Atlas of ore minerals. - Orleans: B.R.G.M., Amsterdam: Elsevier.
- PILLER, H., von GEHLEN, K. (1964): On errors of reflectivity measurements and of calculation of refractive index n and absorption coefficient k . - Amer. Mineral., 49, 867 - 882.
- SOBOTKA, J. (1954): Aurostibite AuSb_2 in the ore veins of Krásná Hora and Milesov, first macroscopical occurrence. - Rozpravy Ceskoslov. Akad. Véd, 64, 43 - 60.
- VJALSOV, L.N. (1973): Reflexionsspektren von Erzmineralen (in Russ.). - Moskau: Akad. Nauk. SSSR.

VORTRÄGE

"SLATE TYPE GOLD DEPOSITS" - NEUE DATEN UND ERKENNTNISSE VON
GANGFÖRMIGEN GOLDVERERZUNGEN AN EINEM BEISPIEL AUS
NW-NEW SOUTH WALES, AUSTRALIEN.

von

O.A.R. Thalhammer ⁺⁾

Vortrag vor der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft am 12. Nov. 1990

Einleitung

Im Rahmen eines Forschungsaufenthaltes in Australien wurde an mehreren Lokalitäten in New South Wales gangförmige Goldvererzungen in schwach metamorphen Sedimentgesteinen untersucht (Abb. 1). Ein Schwerpunkt der Arbeiten stellt der Milparinka-Tibooburra Distrikt, in der nordwestlichen Ecke von New South Wales, ca. 300 km nördlich von Broken Hill, dar (Abb. 1). Im Folgenden werden die geologischen Charakteristika dieses Gebietes, das Auftreten von goldführenden Quarzgängen und deren mögliche Bildung im Zuge von Deformation und Metamorphose kurz umrissen.

Geologie

Die großregionale Geologie des Milparinka-Tibooburra Distriktes wird durch mehrere, aus der oberjurassischen bis quartären Sedimentüberdeckung ragenden, kambrischen bis frühordovizischen (WEBBY, 1984) Aufbrüche ("Inlier") bestimmt; der Tibooburra Inlier im NE, der Warratta Inlier im NW und der Mt. Poole Inlier im SW bilden die Wichtigsten. Dem Warratta Inlier und dem Mt. Poole Inlier wurden besondere Aufmerksamkeit geschenkt, da goldvererzte Quarzgänge hier besonders häufig sind. Aus dem Warratta Inlier wurde in einem Zeitraum von 1883 bis 1920 aus sechs sog. "Quartz-Reefs" ca. 220 kg primäres Gold gefördert (BARNES, 1975).

Beide Inlier bestehen vorwiegend aus teilweise feinlaminierten, meist jedoch eintönigen klastischen Sedimenten (Mudstones, feinlaminierte Pelite), und untergeordnet aus Sandsteinen und Konglomeraten, als bis zu 10 m mächtige Einschaltungen. Die Sedimentabfolgen werden weiters von bis zu vier Meter mächtigen felsischen Vulkaniten sowie von mafischen Sills und Intrusivkörpern unterbrochen. Im Warratta Inlier sind magmatische Einschaltungen selten und vorwiegend von felsischer Natur, während mafische Sills und Intrusiva für den Mt. Poole Inlier charakteristisch sind.

+) Anschrift des Verfassers
Dr. O.A.R. Thalhammer
Institut für Geowissenschaften
Montanuniversität Leoben, A-8700 Leoben

Der Warratta Inlier ist im Osten von einem markanten Lineament, der Warratta Fault, begrenzt. Ein weiteres Lineament, die New Bendigo Fault, teilt den Inlier in einen West- und einen Ostteil. Beide Lineamente streichen NNW und stellen "strike-slip faults" dar. Der Mt. Poole Inlier wird im Süden von einem WSW streichenden Störungssystem (Mt. Browne Fault), und im Osten von der Mt. Poole Fault abgeschnitten. Letztere streicht, wie die Warratta bzw. New Bendigo Fault, NNW und stellt ebenfalls eine "strike-slip fault" dar.

Quarzgänge, als Träger der Au-Mineralisation, treten besonders häufig im Warratta Inlier auf. Die Mächtigkeit der Gänge liegt im Bereich von 10 cm bis maximal fünf Meter. Sie kommen vorwiegend schieferungsparallel vor, was eine deutliche Bindung an die Struktur der Trägergesteine manifestiert.

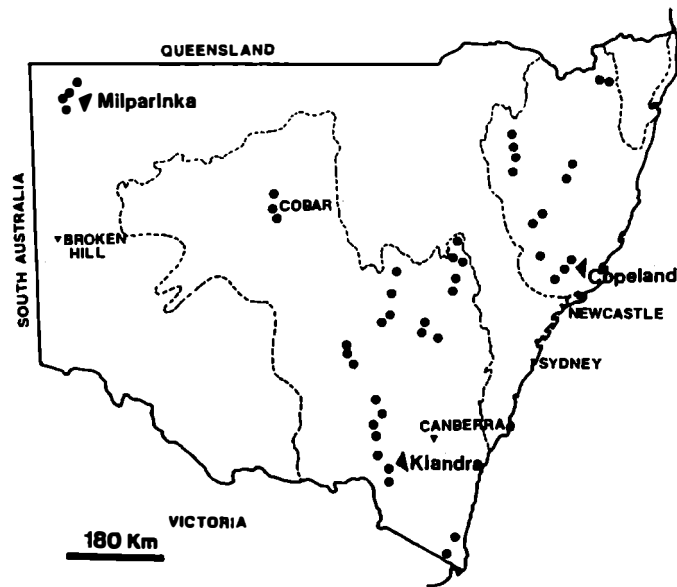


Abb. 1. "Slate-type" Lagerstätten in New South Wales (schwarze Punkte)

Metamorphose - Deformation

Der Metamorphosegrad konnte einerseits in den Sedimentgesteinen mittels der Illitkristallinität, andererseits durch die in mafischen Sills auftretende Paragenese Chlorit - Pumpellyit - Albit \pm Quarz abgeschätzt werden. Danach läßt sich der Metamorphosegrad als Very Low Grade (WINKLER, 1979) einstufen; ein Temperaturbereich von 250-350°C bei Drucken von 3-5 kbar erscheint als realistisch.

Makroskopische und mikroskopische Gefügebefunde lassen folgende Deformationsakte erkennen:

Deformation	Struktur	Beschreibung
D1	F1-Falten	überwiegend eng bis liegend, selten isoklinal NNW-SSE streichend, überwiegend nach NNW abtauchend Achsenflächenschieferung mit NNW-SSE Trend, steil nach NNW oder SSE einfallend 1. Phyllosilikatgeneration 1. Generation, parallel zu S1 WSW - ENE
	Schieferung S1 Quarzgänge 1 ¹	
D2	F2-Falten	eng, häufig liegend bis isoklinal, überwiegend durch Faltenscheitelmigration aus F1-Falten hervorgegangen Achsenflächenschieferung bevorzugt auf F1-Faltenschenkel 1. Generation - "pinch and swell" Strukturen 2. Generation (z.T. "saddle-reefs") entlang der Schieferungsflächen, sigmoidale Verbiegung der Faltenachsen, linsenartige Zerlegung der Quarzgänge WSW - ENE bis SW - NE
	Schieferung S2 Quarzgänge Quarzgänge Scherung	
	1 ²	
D3	F3-Falten	vereinzelte Knickfalten mit WSW-ENE streichenden Achsen NNW SSE
	1 ³	
D4	Bruchdeformation	NE-SW bis ENE-WSW streichende Störungen (=normale Dehnungsbrüche) mehrere Kluffgenerationen 3. Generation
	Quarzgänge	

Der Deformationsablauf ist durch 1) Einengungstektonik (D1-D2), 2) beginnende "strike-slip" Bewegung (D2) und 3) fortschreitende "strike-slip" Bewegungen an dem Großlineamenten (Warratta, New Bendigo Faults, zum Beispiel) gekennzeichnet. Die beobachteten Strukturen lassen sich gut in das Modell einer "wrenching" Deformation (HARDING, 1974) einordnen.

Quarzgänge

Drei Quarzganggenerationen können unterschieden werden, wobei nur die erste mineralisiert ist. Texturale Untersuchungen (Abb. 2) ergaben, daß mächtige Quarzgänge (über 20 cm) vorwiegend mit grobem, blockigem Quarz ("buck-quartz") gefüllt sind, während geringmächtige Quarzgänge aus Quarzfaser bestehen. Letztere sind mit größter Wahrscheinlichkeit im Zuge des "crack-seal" Prozesses (RAMSAY, 1980) entstanden, während mit blockigem Quarz gefüllte Gänge während eines "single

vein-filling" gebildet worden sind. Dicke Quarzgänge zeigen eine makroskopisch schwach erkennbare Alterationszone.

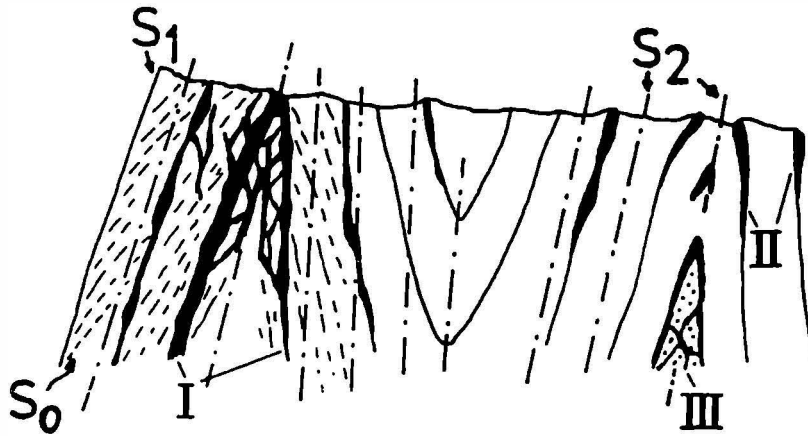


Abb. 2. Schematisches Profil durch die Metasedimentabfolge mit drei textuell unterschiedlichen Quarzgangtypen, in Abhängigkeit von der Lithologie und der Struktur. S₁, S₂ = Schieferung; S₀ = primäre Schichtung

Gold und begleitende Erzminerale treten ausschließlich in den nahezu schieferungsparallelen Gängen der ersten Generation auf. Bemerkenswert ist, daß mineralisierte Quarzgänge vorwiegend an dunkle, feinlaminierte, pyritreiche Pelite gebunden sind. Der Erzmineralegehalt beträgt generell unter 1% mit sehr unterschiedlicher Verteilung. Pyrit bildet mit Abstand das häufigste Erzmineral. Daneben treten noch Chalkopyrit, Arsenopyrit, Bleiglanz, Pyrrhotin und Gold auf. Freigold (meist unter 1 mm, selten bis 5 mm) mit einem Silbergehalt bis 10 Gew.% ist häufig mit Pyrit, untergeordnet mit Bleiglanz assoziiert.

Geochemie - Isotopendaten

Geochemische Untersuchungen (Haupt- und Spurenelemente) an den Metasedimenten haben gezeigt, daß eine deutliche Abreicherung der Elemente Ca, Mg, Mn, Fe, Si und P, sowie Sr, Ni, Zn, Pb und V innerhalb der Alterationszonen der Quarzgänge, verglichen mit nichtalterierten Sedimentgesteinen, zu verzeichnen ist. Massenbilanzkalkulationen, zum Beispiel auf der Basis von SiO₂, ergeben, daß ca. 30% SiO₂ während der Alteration des Nebengesteins in Lösung geht und damit zur Bildung der Quarzgänge zur Verfügung steht.

Untersuchungen der Goldgehalte brachte folgende Ergebnisse:

Metasedimente 2-35 ppb (die höchsten Werte stammen aus feinlaminierten, pyritreichen Peliten), Pyritkonzentrat aus Metapeliten 270-320 ppb, mineralisierte Quarzgänge 5-45 ppb (maximal bis 459 ppm), Pyritkonzentrat aus Quarzgängen 300-

900 ppb. Diese Daten zeigen, daß das Gold in den Metasedimenten im Wesentlichen an Pyrit gebunden ist.

Erste Schwefelisotopenanalysen von Sulfiden aus goldführenden Quarzgängen und von Pyriten in den feinlamierten Sedimenten lieferten $\delta^{34}\text{S}$ -Werte zwischen -0.8 und +3.3 ‰.

Diskussion

Die dargelegten Ergebnisse lassen folgende Schlußfolgerungen zu:

(1) Die die Gold- und begleitende Sulfidmineralisation führenden Quarzgänge (1. Generation) sind im Zuge der Deformation (in einer späten Phase des 1. Deformationsaktes) und Metamorphose der Trägergesteine entstanden. Metamorphe Fluida sind für die Remobilisation und den Transport der Metalle und des Quarzes (als wichtigstes Gangmineral) verantwortlich. Eine Bildung der mineralisierten Quarzgänge im Zusammenhang mit dem Aufbrechen von Spalten während der Deformation, begünstigt durch Schwächezonen innerhalb der metasedimentären Gesteinsabfolge (Schieferungsflächen, zum Beispiel), und hervorgerufen durch Fluid-Überdruck, dort wo der prinzipielle Stress am niedrigsten gewesen ist, erscheint sehr wahrscheinlich.

(2) Für die Herkunft der Fluida, wie auch der Metalle (insbesondere des Goldes), stehen a) das unmittelbare Nebengestein, b) unbekannte Gesteinsserien aus dem Untergrund, und c) der Tibooburra Granit aus dem Tibooburra Inlier, zur Diskussion. Letzterer scheidet als unmittelbarer Metalllieferant aus geologischen Überlegungen, auf die hier nicht näher eingegangen wird, aus. Geochemische Untersuchungen haben gezeigt, daß während der Deformation und Metamorphose selektive Lösungsprozesse im Nebengestein stattgefunden haben. Dies deutet darauf hin, daß die Nebengesteine möglicherweise als Metall- und Fluidlieferant fungiert haben. Auf der anderen Seite geht aus Massenbilanzkalkulationen hervor, daß die aus dem Nebengestein gelöste Quarzmenge nicht ausreicht, um die mineralisierten Quarzgänge zu bilden. Eine Beteiligung von Fluiden aus dem "Basement" erscheint daher wahrscheinlich. Ähnliche Schlußfolgerungen lassen sich auch von den Schwefelisotopendaten ableiten, die auf Grund ihrer $\delta^{34}\text{S}$ Werte um ± 0 auf eine magmatische Herkunft des Schwefels hindeuten.

Literatur

- BARNES, R.G. (1975): Tibooburra-Wonominta Block. - In: The mineral deposits of NSW, N.L. Markham & H. Basden (eds.). NSW Geol. Survey, 1974, 94-101.
- HARDING, T.P. (1974): Petroleum traps associated with wrench faults. - Amer. Ass. Petrol. Geol. Bull., 58, 356-378.
- RAMSAY, J.G. (1980): The crack-seal mechanism of rock deformation. - Nature, 284, 135-139.
- SCHEIBNER, E. (1985): Schematic structure map of New South Wales (western sheet) 1:1.000.000. NSW Geol. Survey.

- STEVENS, B.P.J. (1985): Preliminary interpretation of regional basement geology in northwestern New South Wales. NSW Geol. Survey, Q. Notes, 61, 9-22.
- WEBBY, B.D. (1984): Precambrian-Cambrian trace fossils from the western New South Wales. Austr. J. Earth Sci., 31, 427-437.
- WINKLER, H.G.F. (1979): Petrogenesis of metamorphic rocks. 5th ed.. Springer Verlag.

NICHTSILIKATISCHE ZEOLITHE

von

J. Zemann ⁺⁾

Erweiterte Fassung eines am 21. Jänner 1991 vor der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft gehaltenen Vortrages

Herrn Prof.Dr.Dr.h.c. Heinz Jagodzinski anlässlich seines 75. Geburtstages gewidmet.

Abstract

Non-silicate zeolites

While microporous structures with aluminosilicate frameworks have found much attention in mineralogy and extensive application in industry, this is not so much the case for other classes of microporous structures. Among the "isopolyhedral frameworks" consideration is given here mainly to the tetrahedral frameworks (e.g. aluminophosphates and beryllophosphates) and to the octahedral frameworks (e.g. KSbO_3 -type), among the "heteropolyhedral frameworks" to the ones built from octahedra and tetrahedra (e.g. aluminophosphates with Al in 5- and 6-coordination, pharmacosiderite-type compounds). - A good example for a microporous structure with "heteroatomic walls" is zemannite, in which the walls of the wide channels consist in part of O-atoms and in part of Te(IV)-atoms (or rather of their lone-pair electrons); other representatives are the members of the mixite group, in which the walls of the channels consist in part of (O,OH)-atoms and in part of Cu(II)-atoms.

Einleitung

Die Atome können in Kristallen sehr unterschiedlich dicht gepackt sein. Das vergegenwärtigt man sich besonders leicht an jenen Modifikationen des SiO_2 , die Gerüste aus SiO_4 -Tetraedern mit einer Verknüpfung nur über "Sauerstoff-Ecken" darstellen. Von diesen hat die Hochdruckmodifikation Coesit eine Dichte von $2,92 \text{ g.cm}^{-3}$, der Tridymit jedoch eine von nur $2,27 \text{ g.cm}^{-3}$, und für den Melanophlogit berechnet man unter Vernachlässigung der zur Stabilisierung der Hohlräume offenbar notwendigen Molekül-Einschlüsse sogar nur $1,89 \text{ g.cm}^{-3}$. Da die Dimensionen des SiO_4 -Tetraeders praktisch konstant sind, muß in diesen SiO_2 -Modifikationen also die Packungsdichte variieren, und damit müssen die Hohlräume verschiedene Größe

+) Anschrift des Verfassers
Prof. Dr. Josef Zemann
Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien
Dr. Karl Lueger-Ring 1, A-1010 Wien

haben.

Gerüststrukturen treten in chemisch sehr unterschiedlichen Stoffklassen auf. Dieser Artikel wird sich weitgehend auf oxidische Gerüste beschränken. Die Gerüste, innerhalb derer die chemische Bindung stärker ist als zu allfälligen Atomen in den Kanälen, können elektrisch neutral sein, wie z.B. in den SiO_2 -Modifikationen, oder sie können elektrisch geladen sein. Meist liegt die Ladung pro O-Atom zwischen 0 und -0,25. Höhere Werte sind selten; als extremes Beispiel sei das $\text{Ba}[\text{ZnO}_2]$ angeführt (VON SCHNERING et al., 1960; SPITSBERGEN, 1960), dessen $[\text{ZnO}_2]^{2-}$ -Tetraedergerüst pro Sauerstoff die Ladung -1,0 trägt.

Hier werden vor allem Gerüstsubstanzen mit großen Hohlräumen und Kanälen besprochen werden. Im Englischen verwendet man dafür vielfach den Ausdruck "microporous structures". Da die deutsche Übersetzung "mikroporöse Strukturen" nicht gut klingt, wird statt dessen "weitmaschige Gerüststrukturen" gebraucht werden.

In die Hohlräume und Kanäle der weitmaschigen Gerüststrukturen sind oft neutrale Moleküle eingelagert: in den mineralogischen Beispielen fast ausschließlich H_2O -Moleküle. Diese können durch Erhitzen ausgetrieben werden, ohne daß das Gerüst zerstört wird. Diese gleichsam getrockneten Gerüste nehmen bei entsprechendem Angebot dieselben Moleküle wieder auf, - unter Umständen aber auch andere, wobei für die Auswahl deren Geometrie, sowie die Größe und Gestalt der Kanäle wichtig sind. Deshalb nennt man solche Stoffe auch Molekularsiebe ("molecular sieves"). Ist das Gerüst - wie in der Regel - elektrisch geladen, dann treten in die Kanäle zum Ladungsausgleich auch Ionen ein, und zwar meist größere, nicht sehr hoch geladene Kationen, wie Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , usw. Sie können je nach dem Angebot mit umgebenden Lösungen ausgetauscht werden; vor allem dann, wenn die Kanäle zugleich auch H_2O -Moleküle beherbergen. Vielfach besetzen die Moleküle und Ionen in den Kanälen kristallographische Punktlagen nur teilweise; das steht mit ihrer hohen Beweglichkeit in Übereinstimmung. Wir haben es also mit einer Stoffklasse zu tun, in welcher sich in Kanälen eines festen Gerüsts gleichsam eine Flüssigkeit befindet. Da die Kanäle aber in der Regel einen freien Durchmesser von weniger als 10 Å haben, sind die Eigenschaften dieser "Flüssigkeit" derjenigen von Oberflächenfilmen ähnlicher als von Flüssigkeiten makroskopischer Dimensionen. Die sehr große Oberfläche der Kanäle bewirkt ferner, daß weitmaschige Gerüststrukturen wichtige katalytische Eigenschaften haben können. All das macht sie für die Grundlagenforschung interessant und für die Industrie, z.B. die Erdölindustrie, wichtig. Obwohl es selbstverständlich ist, sei zur Vermeidung von Mißverständnissen darauf hingewiesen, daß für das Ionenaustauschvermögen und vor allem für die Molekularsieb-Eigenschaften nicht nur die Größe von Hohlräumen im Gerüst maßgeblich ist, sondern ebenso die Größe und Gestalt der Kanäle; verbinden diese Hohlräume, so spricht man auch von Toren ("gates").

Unter den Gerüststrukturen findet man verbreitet solche, in denen nur eine einzige Gestalt von Koordinationspolyedern vorkommt, z.B. nur Tetraeder. Solche Gerüste werden "isopolyedrisch" genannt werden. Das "iso" bezieht sich dabei nur auf die prinzipielle Gestalt und nicht auf den Chemismus. So gehört bei dieser Nomenklatur der Kalifeldspat, $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, zu den isopolyedrischen Gerüststrukturen, weil sein Gerüst nur aus Tetraedern besteht; daß davon ein Viertel AlO_4 - und drei Viertel SiO_4 -Tetraeder sind, wird als weniger wichtig angesehen und zunächst vernachlässigt. -

Neben den isopolyedriscen Gerüsten gibt es auch solche, an deren Aufbau geometrisch grundsätzlich unterschiedliche Polyeder beteiligt sind: diese sollen als "heteropolyedrisch" bezeichnet werden. Beispiele dafür werden später gebracht; zunächst wollen wir uns der ersten Klasse zuwenden.

Isopolyedrische Gerüststrukturen

In der Klasse der isopolyedriscen Gerüststrukturen sind jene besonders wichtig, die nur aus Tetraedern aufgebaut sind: die "holotetraedrischen Gerüststrukturen". Folglich soll mit ihnen begonnen werden, obwohl der Großteil ihrer Vertreter außerhalb des Hauptthemas dieses Aufsatzes liegt.

Holotetraedrische Gerüststrukturen

Unter diesen spielen diejenigen eine besondere Rolle, in deren Gerüsten die SiO_4 -Tetraeder dominieren. Jeder Ersatz des Si durch eine andere Atomart fehlt in den SiO_2 -Modifikationen und in den durch (meist) organische Moleküle stabilisierten SiO_2 -Gerüsten der Clathrasile. Letztere haben zwar große Hohlräume, die Verbindungen zwischen ihnen sind aber relativ eng (LIEBAU, 1983); ein mineralogischer Vertreter für Clathrasile ist der Melanophlogit (KAMB, 1965; GIES, 1983).

Oft wird gleichsam in einem SiO_2 -Tetraedergerüst ein Teil der Si-Atome durch Al-Atome ersetzt: damit kommt man zu den Gerüst- oder Tektosilikaten. Sowohl in den relativ engmaschigen, nominell H_2O -freien normalen Gerüstsilikaten, den Feldspäten und Feldspatvertretern, wie bei den weitmaschigen, stets H_2O -haltigen Zeolithen *sensu stricto* wird dabei entsprechend der "Loewenstein'schen Regel" eine Verknüpfung von AlO_4 -Tetraedern über ein O-Atom weitgehend vermieden (LOEWENSTEIN, 1954). Die Formel des Gerüsts lautet $[\text{Al}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2]^{-x}$ mit meist $0,2 < x \leq 0,5$. Die obere Grenze von $x = 0,5$ entspricht dabei dem Gültigkeitsbereich der "Loewenstein'schen Regel". Die untere Grenze für x ist nicht streng anzugeben; $x \approx 0,2$ kommt bei Zeolithen durchaus noch vor, etwa bei dem in Sedimenten verbreiteten Clinoptilolith. Es gibt anscheinend alle Übergänge zu reinen SiO_2 -Gerüsten; z.B. bestimmten HIGHCOCK et al. (1985) die Atomanordnung eines synthetischen Zeoliths, für den ein atomares Si/Al-Verhältnis von 30/1 angegeben wird (vgl. JACOBS & MARTENS, 1987). - Nur kurz sei erwähnt, daß es auch Übergänge zwischen den Clathrasilen mit ihren engen Kanälen zwischen den großen Hohlräumen und weitmaschigen SiO_2 -Tetraedergerüsten gibt (GIES, 1986).

Wohlkristallisierte Zeolithe sind den Mineralogen seit mehr als 200 Jahren aus Hohlräumen magmatischer Gesteine gut bekannt, als petrologisch wichtige Bestandteile von Sedimenten - vor allem umgewandelter Tuffe - seit mehr als einem Jahrhundert. Auch die in der Einleitung kurz behandelten Eigenschaften weitmaschiger Gerüststrukturen (reversible Wasserabgabe, Ionenaustauschvermögen, etc.) kennt man als "zeolithische Eigenschaften" seit langem. Industrielle Anwendung finden Zeolithe jedoch erst seit etwa 40 Jahren, und zwar sowohl natürliche Zeolithe, wie synthetische, wobei die industrielle Synthese sowohl Spezies umfaßt, die auch in der Natur vorkommen, wie andere, die in der Natur nicht bekannt sind.

Die Literatur über Zeolithe ist heute fast unüberschaubar groß geworden. Für

natürliche Zeolithe sei neben den Lehr- und Handbüchern vor allem auf GOTTARDI & GALLI (1985) und MUMPTON (1977) verwiesen, für Zeolithe allgemein, sowie für zeolithartige Substanzen auf BRECK (1974), BARRER (1978, 1982), MEIER & OLSON (1978), SMITH (1988), JACOBS & VAN SANTEN (1989), usw.

Seit etwa zehn Jahren wurde man in der Zeolithforschung zunehmend auf den Eintritt von PO_4 -Gruppen in weitmaschige Alumosilikatgerüste aufmerksam, aber auch auf PO_4 -haltige Tetraederverbände, die frei von Si sind ¹ (WILSON et al., 1982; FLANIGEN et al., 1986; SMITH, 1988; HARVEY & MEIER, 1989). Ein typisches Beispiel liefert der Analcim. Die Zusammensetzung dieses Minerals wird mit der Formel $\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ gut wiedergegeben. In seinem Gerüst sind also ein Drittel der Tetraederlücken durch Al-Atome und zwei Drittel durch Si-Atome besetzt. Heute kennt man synthetisch jedoch auch Zeolithe mit einem Analcim-Gerüst, in dem 50 % der Tetraederlücken durch Al-Atome, 27 % durch Si-Atome und 23 % durch P-Atome besetzt sind (ARTIOLI et al., 1984). Nach Röntgen-Pulveraufnahmen sind ferner das Si-haltige Alumophosphat Viséit (McCONNELL, 1952; vgl. auch DUNN & APPLEMAN, 1977), sowie der Si-freie, aber Zn-haltige Kehoeit (McCONNELL & FOREMAN, 1974 ²), die beide nur dicht vorkommen, mit dem Analcimtyp nahe verwandt. - Chemisch noch variabler ist das Tetraedergerüst des Sodalith-Typs. Die Zusammensetzung reicht vom reinen Silikatgerüst im $[\text{Si}_{12}\text{O}_{24}] \cdot 2\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ (RICHARDSON et al., 1988) einerseits über das $[\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}] \cdot 2\text{N}(\text{CH}_3)_4$ (BAERLOCHER & MEIER, 1969) und die normalen Vertreter des Sodalith-Typs mit ihrem $[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{12}]^{6-}$ -Gerüst bis zum Bicchulith, $\text{Ca}_8[\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{24}](\text{OH})_8$ (SAHL & CHATTERJEE, 1977; SAHL, 1980) und zu Vertretern mit reinen $[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}]^{12-}$ -Gerüsten (z.B. DEPMEIER, 1988), andererseits kann das Gerüst SiO_4 -, AlO_4 - und PO_4 -Tetraeder in wechselndem Verhältnis enthalten (HASHA et al., 1988). Man findet auch Angaben über ein $[\text{Al}_6\text{P}_6\text{O}_{12}]$ -Gerüst des Sodalith-Typs (FLANIGEN et al., 1986) und über den Eintritt von Mg in das Gerüst, z.B. im $[\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{P}_6\text{O}_{24}] \cdot 2\text{N}(\text{CH}_3)_4$ (HAN et al., 1990).

Natürlich kann auch das Be mit seiner starken Tendenz zu einer tetraedrischen Sauerstoff-Koordination in Tetraedergerüste eintreten. Das ist für engermaschige Gerüste bereits seit längerem bekannt, z.B. für den Beryllonit, $\text{Na}[\text{BePO}_4]$ (GOLOVASTIKOV, 1962; GIUSEPETTI & TADINI, 1973). Weitmaschige Vertreter unter den Mineralien sind Tiptopit (PEACOR et al., 1987) und Pahasapait (ROUSE et al., 1989), beide mit $[\text{BePO}_4]$ -Gerüsten, sowie der Lovdarit mit seinem $[\text{Be}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}]^{4-}$ -Gerüst (MERLINO, 1990). Über synthetische Zeolithe mit Berylliumphosphatgerüsten haben kürzlich HARVEY (1988) und HARVEY & MEIER (1989) berichtet.

¹ Von Tetraederverbänden ohne zeolithische Eigenschaften kennt man Isotypien zwischen Phosphaten und SiO_2 -Modifikationen schon seit langem. SCHULZE (1934) zeigte, daß BPO_4 ein Tetraedergerüst des Cristobalit-Typs hat, STRADA (1934) publizierte dieselbe Beziehung für eine Modifikation des AlPO_4 und HUTTENLOCHER (1935) wies nach, daß die hexagonale Modifikation des AlPO_4 ein Tetraedergerüst des Quarz-Typs hat.

² Diese Arbeit gibt an, daß Zn im Kehoeit in Hohlräumen des Tetraedergerüsts sitzt. Nach dem gegenwärtigen Kenntnisstand scheint jedoch der Einbau in das Gerüst nicht mit Sicherheit ausschließbar zu sein.

Bei den Alumophosphatgerüsten beobachtet man öfters, daß zwar vier O-Nachbarn der Al-Atome zugleich PO_4 -Gruppen angehören und so eine topologische Verknüpfung wie in einem Tetraedergerüst entsteht, daß die Al-Atome aber noch einen oder zwei zusätzliche Nachbarn haben, die nicht auch an P-Atome gebunden sind (BENNET et al., 1986; SMITH, 1988; RICHARDSON et al., 1989). Es liegen hier also zwar 4-verknüpfte dreidimensionale Verbände ("4-connected 3d nets") vor; die Koordinationszahl ist aber für einen Teil der Gerüstbestandteile größer als vier. Damit leiten sie zu den "heteropolyedrischen Gerüsten" über, die später behandelt werden.

Holooktaedrische Gerüststrukturen

Diese Gruppe von Gerüststrukturen tritt gegenüber den holotetraedrischen etwas an Bedeutung zurück. Unter den engermaschigen Typen mit Verknüpfung nur über Ecken gibt es einige mit zahlreichen Vertretern, vor allem den Perowskit-Typ, z.B. $\text{Ca}[\text{TiO}_3]$, und den Pyrochlor-Typ, z.B. $\text{CaNa}[\text{Nb}_2\text{O}_6]\text{F}$. Im Gegensatz zu den holotetraedrischen Gerüsten spielen bei den holooktaedrischen auch teilweise Verknüpfungen über Kanten eine größere Rolle. Ein einfacher Vertreter dafür ist das kubische $\text{K}[\text{SbO}_3]$ (SPIEGELBERG, 1940). In seinem Gerüst verknüpfen sich je zwei SbO_6 -Oktaeder über eine Kante formal zu Sb_2O_{10} -Dimeren und diese verbinden sich über die acht freien Ecken weiter zum $[\text{SbO}_3]$ -Gerüst. Die K^+ -Ionen sind in den Kanälen nur schwach gebunden und über ihren Ordnungszustand scheint keine Einigkeit zu herrschen. Einen analogen Aufbau haben $\text{K}[\text{BiO}_3]$ und "Wismutsäure" (ZEMANN, 1950; JANSEN, 1977) und $\text{Sr}[\text{IrO}_3]$, letzteres mit klarer Unordnung der Sr^{2+} -Ionen in den Kanälen (SCHMALLE et al., 1990).

Recht weitmaschige Oktaederverbände findet man z.B. auch in einem Teil der "Braunsteine", etwa im Hollandit mit der ungefähren Formel $\text{Ba}[\text{Mn}_8\text{O}_{16}]$. In diesem sind über Kanten verknüpfte Doppelbänder aus MnO_6 -Oktaedern so über die freien Ecken verbunden, daß ein System mit parallelen Kanälen entsteht, in denen die Ba^{2+} -Ionen, aber auch andere Kationen und H_2O -Moleküle sitzen (BYSTRÖM & BYSTRÖM, 1950; POST et al., 1982).

Heteropolyedrische Gerüststrukturen

Selbst wenn man sich, wie das hier exemplarisch geschehen soll, nur auf Oktaeder-Tetraeder-Verbände beschränkt, handelt es sich um eine recht umfangreiche Stoffgruppe. Typische Beispiele für neutrale Gerüste dieser Art bieten etwa die beiden Modifikationen des $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; in beiden ist jedes O-Atom an je ein oktaedrisch koordiniertes Fe-Atom und ein tetraedrisch koordiniertes S-Atom gebunden, wobei keine Kantenverknüpfung auftritt (MASSE et al., 1973; MOORE & ARAKI, 1974; CHRISTIDIS & RENTZEPERIS, 1975, 1976). Geladene Gerüste findet man etwa im Benitoit-Typ (z.B. Benitoit, $\text{Ba}[\text{Ti}(\text{Si}_3\text{O}_9)]$; ZACHARIASEN, 1930; FISCHER, 1969) und im Langbeinit-Typ (z.B. Langbeinit, $\text{K}_2[\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3]$; ZEMANN & ZEMANN, 1957; MEREITER, 1979); von beiden Typen gibt es zahlreiche Vertreter.

Ein charakteristisches Beispiel für weitmaschige Oktaeder-Tetraeder-Verbände liefert der Pharmakosiderit-Typ. Dem namengebenden, oft in grünen Kriställchen auftretenden Mineral wurde lange Zeit die Formel $\text{Fe}_3(\text{OH})_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

zugeschrieben. Erst die Strukturbestimmung (ZEMANN, 1948; BUEGER et al., 1967) zeigte, daß ein $[\text{Fe}_4(\text{OH})_4(\text{AsO}_4)_3]^-$ -Gerüst³ den Aufbau bestimmt (Abb. 1). In diesem sind immer vier $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$ -Oktaeder über jeweils drei OH-OH-Kanten zu einem Tetramer $\text{Fe}_4(\text{OH})_4\text{O}_{12}$ verbunden. Die zwölf freien O-Atome dieses Tetramers sind zugleich O-Atome von AsO_4 -Tetraedern; so kann man sich das Tetraeder-Oktaeder-Gerüst veranschaulichen. Die Kanäle verlaufen parallel zu den Würfelkanten und enthalten einerseits die H_2O -Moleküle, andererseits zum Ladungsausgleich des Gerüsts Kationen, wie K^+ , Na^+ , Ba^{2+} , Ag^+ (letzteres durch Kationenaustausch), aber formal auch H^+ , wobei dessen spezielle Funktion wohl meist unklar ist. Neben den Fe-As-Pharmakosideriten gibt es synthetisch und natürlich auch Al-As-Pharmakosiderite mit einem $[\text{Al}_4(\text{OH})_4(\text{AsO}_4)_3]^-$ -Gerüst (HÄGELE & MACHATSCHKI, 1937; SCHMETZER et al., 1981). Bezüglich der Untersuchung der zeolithischen Eigenschaften sei besonders auf HEIDE (1928) und MUTTER et al. (1984) verwiesen.

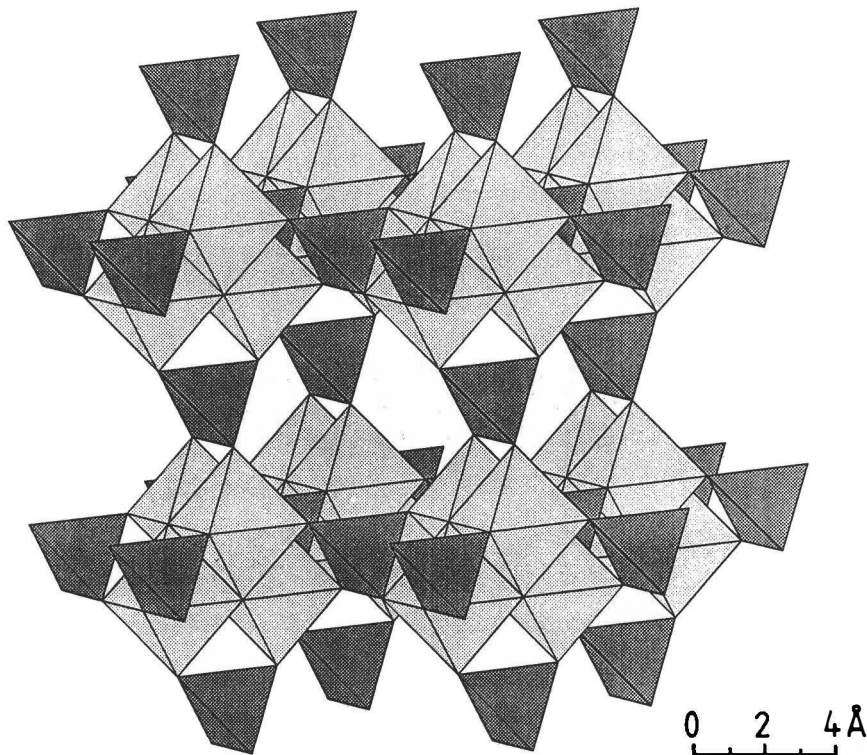


Abb. 1: Oktaeder-Tetraeder-Gerüst des Pharmakosiderit-Typs. Jene Oktaederecken, die nicht zugleich Tetraedern angehören, werden als bevorzugte Positionen für OH-Gruppen angesehen. Die Hohlräume und Kanäle beherbergen Alkali- und Erdalkali-Ionen, sowie H_2O -Moleküle.

³ Experimentelle Lokalisierungen der H-Atome fehlen in diesem Strukturtyp bisher fast vollständig. Der kristallchemischen Interpretation ist damit ein gewisser Spielraum gegeben.

Synthetisch kennt man auch Vertreter des Pharmakosiderit-Typs mit nur Ge-Atomen im Gerüst, sodaß dieses Element z.T. 6- und z.T. 4-Koordination hat (NOWOTNY & WITTMANN, 1954; WITTMANN, 1966; STURUA et al., 1978). In diesen kann das Ge bis etwa zur Hälfte durch Si ersetzt werden, wobei es sich nach Röntgen-Pulveruntersuchungen keineswegs nur auf die Tetraederlücken konzentriert (WITTMANN et al., 1959; WITTMANN, 1966). Vor kurzem wurde auch über die erfolgreiche Synthese von mikrokristallinem Ti-Si-Pharmakosiderit berichtet (CHAPMAN & ROE, 1990).

Hier ist ferner anzumerken, daß auch eine völlig OH- und H₂O-freie Verbindung des Pharmakosiderit-Typs bekannt ist, nämlich das Cs₃[Mo₄O₄(PO₄)₃], in welchem die Mo-Atome formal die Ladung +3,5 tragen (HAUSHALTER, 1987). Für weitere weitmaschige heteropolyedrische Gerüststrukturen sei z.B. auf SMITH (1988), CHAPMAN & ROE (1990) und z.T. auch auf HAWTHORNE (1990) verwiesen. Seiner ganz außergewöhnlich weiten Kanäle wegen sei jedoch der Kakoxen zumindest kurz erwähnt. Dieses hexagonale, immer in sehr feinen Nadeln auftretende basische, wasserhaltige Fe(III)-Phosphat hat nach der Strukturbestimmung von MOORE & SHEN (1983) Kanäle, die bezüglich der Atommittelpunkte ca. 17 Å weit sind.

Gerüste mit heteroatomaren Wänden

Wenn man von den gelegentlich an O-Atome des Gerüsts gebundenen H-Atomen absieht, waren in allen bisherigen Beispielen die Wände der Kanäle nur von einer einzigen Atomart, nämlich O-Atomen gebildet: es handelte sich um "isoatomare Wände". Man kennt aber auch Gerüststrukturen mit unterschiedlichen Atomen an den Wänden, also mit "heteroatomaren Wänden". Diese wurden bisher nur wenig untersucht; sie verdienen aber größeres wissenschaftliches Interesse.

Ein typisches Beispiel bietet der Zemannit (MANDARINO & WILLIAMS, 1961; MATZAT, 1967; MANDARINO et al., 1976; MILETICH, 1989). Die chemische Formel des Zn-Endgliedes lautet Na_xH_{2-x}[Zn₂(TeO₃)₃]·yH₂O, x ≈ 2,0. In der Struktur sind je zwei ZnO₆-Oktaeder über eine Fläche zu einem Zn₂O₉-Dimer verbunden. Von den neun O-Atomen dieses Dimers gehören jene sechs, die nur an eine einziges Zn-Atom gebunden sind, zugleich zwei TeO₃-Pyramiden an und die drei restlichen, die an zwei Zn-Atome gebunden sind, nur einer. So entsteht ein System weitmaschiger, paralleler Kanäle (Abb. 2). Diese sind deshalb besonders bemerkenswert, weil ihre Wände nicht nur aus O-Atomen bestehen, sondern zu einem Viertel auch aus Te(IV)-Atomen, bzw. deren "freien Elektronenpaaren". Über die Mitte des Kanals gemessen ist der kleinste O-O-Abstand 8,0 Å und der kleinste Te-Te-Abstand 9,2 Å. Die Te-Atome liegen also um ca. 0,6 Å tiefer in der Wand als die O-Atome; sie sind jedoch gegen den Kanal hin nicht irgendwie abgeschirmt. Die Untersuchung der zeolithischen Eigenschaften dieser Substanz verspricht wissenschaftlich interessante Ergebnisse und wird durch die kürzlich erfolgte Synthese (MILETICH, 1989) ermöglicht.

Deutlich engere Kanäle hat das Tellurit-Mineral Denningit (MANDARINO et al., 1963; WALITZI, 1965) mit einem Te-Te-Abstand von 5,0 Å über die Kanalmitte. Damit ist aber der mögliche Minimalabstand wahrscheinlich noch nicht erreicht. Man berechnet nämlich aus den Strukturangaben von GAVARRI (1982) für NiSb₂O₄, daß dort in den engen Kanälen der diametrale Sb-Sb-Abstand nur 4,0 Å mißt, und da Sb(III) und

Te(IV) isoelektronisch sind, scheint für Te(IV) ein deutlich größerer Minimalabstand unwahrscheinlich zu sein.

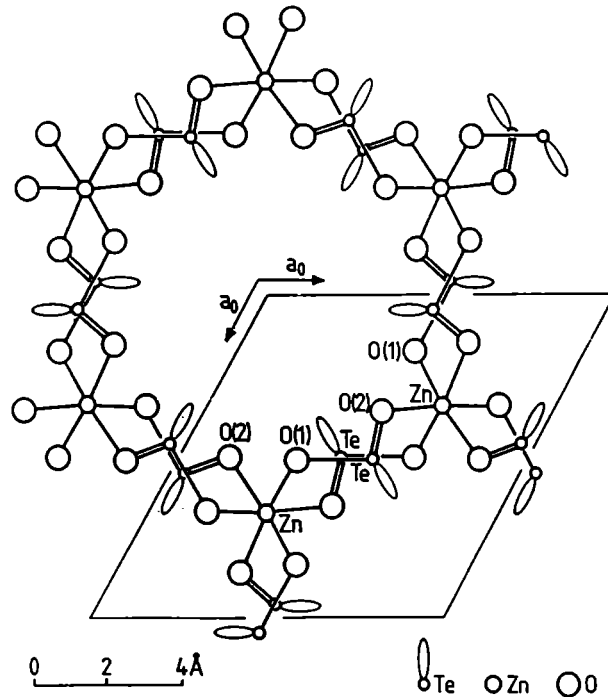


Abb. 2: Projektion des Zn-Zemannit-Gerüsts parallel zur sechszähligen Achse. Die "freien Elektronenpaare" des Te(IV) sind durch gestreckte Ellipsen angedeutet. Die Kanäle beherbergen Alkaliionen, sowie H_2O -Moleküle.

Wegen des ähnlichen stereochemischen Verhaltens können weitmaschige Gerüststrukturen mit heteroatomaren Wänden auch bei Verbindungen von Se(IV), Sb(III), As(III), Pb(II), Sn(II), etc. auftreten. Nach Wissen des Autors ist aber zur Zeit der Zemannit das ausgeprägteste Beispiel.

Andere als O-Atome könnte man an Kanalwänden auch in den Karbonaten und Boraten mit ihren planaren CO_3^- - und BO_3^- -Komplexen erwarten, wenn diese parallel zur Wand liegen. Beispiele sind offenbar selten. Nach seiner Geometrie gehört der hexagonale Kambaldait hierher. Die Strukturbestimmung von ENGELHARDT et al. (1985) hat gezeigt, daß dieses Mineral ein $[Ni_4(CO_3)_3(OH)_3]^{1-}$ -Gerüst besitzt. Die Wände der weiten Kanäle parallel zur c-Achse werden zum Teil von CO_3^- -Gruppen gebildet, deren Ebenen mit der Kanalwand einen Winkel von nur 18° bilden. In den Kanälen sind $Na(H_2O)_6$ -Oktaeder über je zwei *trans*-Flächen zu einem "Stab" verknüpft. Die Atome dieser Stäbe zeigen keine statistische Pubktlagenbesetzung, sie haben aber höhere "Temperaturfaktoren" als jene des Gerüsts. Ob ihr Wasser ausgetrieben werden kann, ohne daß das Gerüst zusammenbricht, ist nicht bekannt.

Für das Cu(II) mit seiner starken Tendenz zu einer ungefähr planar quadratischen Sauerstoff-Koordination ist jedoch im Mixit-Typ ein schönes Beispiel für eine weitmaschige Gerüststruktur mit O- und Cu-Atomen an den Kanalwänden bekannt (HESS, 1983; ARUGA & NAKAI, 1985; MEREITER & PREISINGER, 1986). Im namensgebenden Mixit hat das Gerüst die idealisierte Formel $[\text{BiCu}_6(\text{OH})_6(\text{AsO}_4)_3]$ (Abb. 3). An den Wänden der Kanäle erstrecken sich parallel zur c-Achse CuO(OH)-Bänder, in denen $\text{CuO}_2(\text{OH})_2$ -Quadrate (mit $\text{Cu-O} \approx 2,0 \text{ \AA}$) über je zwei *trans*-Kanten verknüpft sind. Gleichsam in die Wand hinein wird die Umgebung der Cu-Atome durch ein weiteres O-Atom im Abstand von $\approx 2,3 \text{ \AA}$ zu der verbreiteten (4+1)-Koordination ergänzt. Die Kanäle beherbergen pro sechs Cu-Atomen ungefähr drei H_2O -Moleküle, und zwar nach dem größeren Teil der Strukturuntersuchungen so, daß sie statistisch eine Punktlage besetzen, deren Abstand von den Cu-Atomen $\approx 3,0 \text{ \AA}$ ist. Dieser Befund und die Entwässerungsbeobachtungen von SCHRAUF (1880) deuten darauf hin, daß es sich um zeolithisches Wasser handelt, das sich bevorzugt an die Cu-Atome anlagert. Genauere physikalisch-chemische Untersuchungen werden auch hier erst nach der Synthese dieser seltenen Mineralien möglich sein.

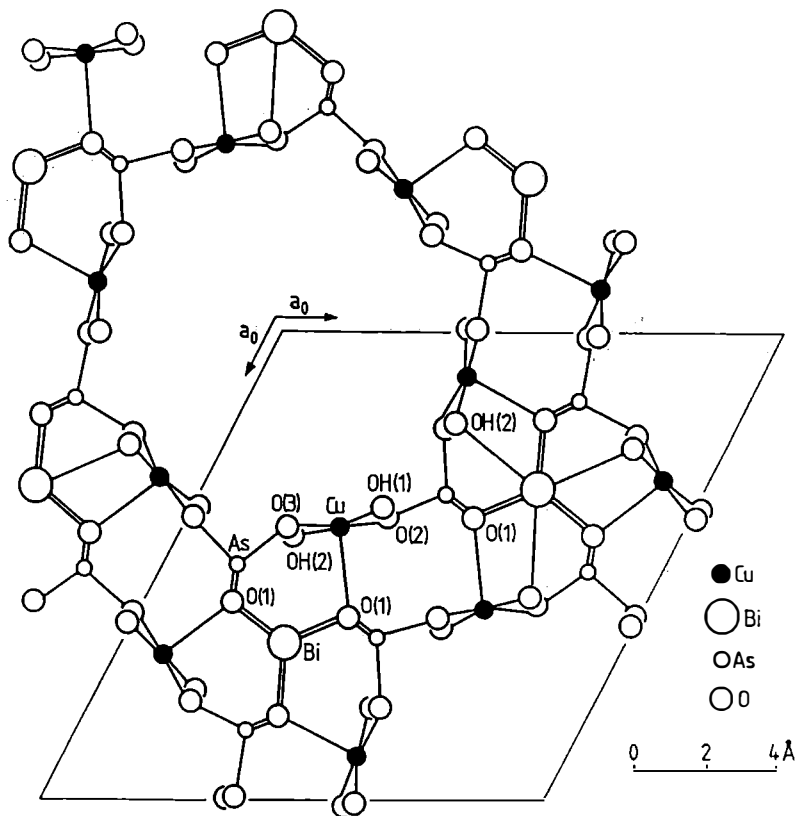


Abb. 3: Projektion des Mixit-Gerüsts parallel zur sechszähligen Achse. Die Kanäle beherbergen H_2O -Moleküle. Die Nummerierung der Atome entspricht HESS (1983).

Partiell findet man Ähnliches auch im Connellit, einem wasserhaltigen, basischen Cu(II)-Chlorid mit zusätzlich etwas SO_4^{2-} und NO_3^- . An den Kanalwänden des hier positiv geladenen Gerüsts liegen z.T. wieder Cu-Atome in quadratischer Umgebung und wieder wird die Koordination vom Kanal her durch ein H_2O -Molekül auf statistisch besetzter Punktlage mit einem großen Cu-O-Abstand ergänzt. Ferner beherbergen die Kanäle mit statistischer Punktlagenbesetzung die SO_4^- und NO_3^- -Gruppen, sowie einen Teil der Cl-Ionen (McLEAN & ANTHONY, 1972).

Schlußbemerkungen

Damit sind jedoch die Beispiele gleichsam "exotischer" weitmaschiger Gerüste keineswegs erschöpft. So haben etwa die Millon'schen Base und ihre Salze, von denen der Mosesit ein mineralogischer Vertreter ist, weitmaschige $[\text{NHg}_2]^+$ -Gerüste, deren Geometrie dem idealen Hoch-Cristobalit entspricht (LIPSCOMB, 1951; SWITZER et al., 1953). Der Abstand vom Zentrum der Hohlräume zu den nächsten Atomen des Gerüsts, nämlich zwölf Hg-Atomen (!), beträgt fast 4,0 Å; die Tore zwischen den Kanälen haben einen Mittelpunktsabstand von 6,7 Å. Es ist also reichlich Platz für OH^- , Cl und/oder SO_4^{2-} zum Ladungsausgleich des Gerüsts, aber auch für H_2O -Moleküle, vorhanden. – Weitmaschige Sulfidstrukturen haben in den letzten Jahren größere Bedeutung gefunden. Ein jüngst entdecktes Beispiel dafür ist die monokline synthetische Phase $\text{N}(\text{CH}_3)_4[\text{Sb}_2\text{S}_5]$ (PARISE, 1991). Sie besitzt ein Gerüst aus verküpften SbS_4 -Gruppen, die ungefähr die Gestalt einer trigonalen Dipyramide haben, in der eine äquatoriale Ecke unbesetzt ist. In die Richtung zu dieser Ecke hin ist offenbar das "freie Elektronenpaar" des Sb(III) orientiert. Zwei Systeme von Kanälen, welche die Tetramethylammonium-Ionen beherbergen, schneiden einander rechtwinkelig.

Weitmaschige Gerüststrukturen können also bezüglich Chemismus und Struktur von den Zeolithen *sensu stricto* sehr weit abweichen. Sie stellen ein in mehrerer Hinsicht reizvolles Forschungsgebiet dar, und die Mineralogie kann dazu charakteristische Beispiele beisteuern.

Literatur

- ARTIOLI, G., PLUTH, J.J., SMITH, J.V. (1984): Synthetic phosphorus-substituted analcime, $\text{Na}_{13}\text{Al}_{24}\text{Si}_{13}\text{P}_{11}\text{O}_{98}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$, with ordered Al and Si/P. - Acta Cryst., **C40**, 214-217.
- ARUGA, A., NAKAI, I. (1985): Structure of Ca-rich agardite, $(\text{Ca}_{0.40}\text{Y}_{0.31}\text{Fe}_{0.09}\text{Ce}_{0.08}\text{La}_{0.04}\text{Nd}_{0.01})\text{Cu}_{6.19}[(\text{AsO}_4)_{2.42}(\text{HAsO}_4)_{0.49}](\text{OH})_{6.38}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. - Acta Cryst., **C41**, 161-163.
- BAERLOCHER, C., MEIER, W.M. (1969): Synthese und Kristallstruktur von Tetramethylammonium-Sodalith. - Helv. Chim. Acta, **52**, 1853-1860.
- BARRER, R.M. (1978): Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves. - Academic Press: London - New York - San Francisco.
- BARRER, R.M. (1982): Hydrothermal chemistry of zeolites. - Academic Press: London - New York.

- BENNETT, J.M., DYTRYCH, W.J., PLUTH, J.J., RICHARDSON, J.W.jr., SMITH, J.V. (1986): Structural features of aluminophosphate materials with Al/P = 1. - *Zeolites*, 6, 349-359.
- BRECK, D.W. (1974): *Zeolite molecular sieves*. - John Wiley & Sons: New York - London - Sydney - Toronto.
- BUERGER, M.J., DOLLASE, W.A., GARAYCOCHEA-WITTKE, I. (1967): The structure and composition of the mineral pharmacosiderite. - *Z. Kristallogr.*, 125, 92-108.
- BYSTRÖM, A., BYSTRÖM, A.M. (1950): The crystal structure of hollandite, the related manganese oxide minerals, and σ -MnO₂. - *Acta Cryst.*, 3, 146-154.
- CHAPMAN, D.M., ROE, A.L. (1990): Synthesis, characterization and crystal chemistry of microporous titanium-silicate materials. - *Zeolites*, 10, 730-737.
- CHRISTIDIS, P.C., RENTZEPERIS, P.J. (1975): The crystal structure of monoclinic Fe₂(SO₄)₃. - *Z. Kristallogr.*, 141, 233-245.
- CHRISTIDIS, P.C., RENTZEPERIS, P.J. (1976): The crystal structure of rhombohedral Fe₂(SO₄)₃. - *Z. Kristallogr.*, 144, 341-352.
- DEPMEIER, W. (1988): Aluminat sodalites - a family with strained structures and ferroic phase transitions. - *Phys. Chem. Minerals*, 15, 419-426.
- DUNN, P.J., APPLEMAN, D.E. (1977): Perhamite, a new calcium aluminium silico-phosphate mineral, and a re-examination of viséite. - *Mineral. Mag.*, 41, 437-442.
- ENGELHARDT, L.M., HALL, S.R., WHITE, A.H. (1985): Crystal structure of kambaldaite, Na₂Ni₈(CO₃)₆(OH)₆·6H₂O. - *Amer. Mineral.*, 70, 423-427.
- FISCHER, K. (1969): Verfeinerung der Kristallstruktur von Benitoit BaTi[Si₃O₉]. - *Z. Kristallogr.*, 129, 222-243.
- FLANIGEN, E.M., LOK, B.M., PATTON, R.L., WILSON, S.T. (1986): Aluminophosphate molecular sieves and the periodic table. - *Pure & Appl. Chem.*, 58, 1351-1358.
- GAVARRI, J.R. (1982): Évolution structurale d'oxydes isomorphes MeX₂O₄: Relation entre dilatation, vibrations et rigidité. - *J. Solid State Chem.*, 43, 12-28.
- GIES, H. (1983): Studies on clathrasils. III. Crystal structure of melanophlogite, a natural clathrate compound of silica. - *Z. Kristallogr.*, 164, 247-257.
- GIES, H. (1986): Studies on clathrasils. IX. Crystal structure of deca-dodecasil 3R, the missing link between zeolites and clathrasils. - *Z. Kristallogr.*, 175, 93-104.
- GIUSEPPETTI, G., TADINI, C. (1973): Refinement of the crystal structure of beryllonite, NaBePO₄. - *Tschermaks Min. Petr. Mitt.*, 20, 1-12.
- GOLOVASTIKOV, N.I. (1962): The crystal structure of beryllonite (NaBePO₄). - *Sov. Physics-Crystallography*, 6, 733-739.
- GOTTARDI, G., GALLI, E. (1985): *Natural zeolites*. - Springer-Verlag: Berlin - Heidelberg - New York - Tokyo.
- HÄGELE, G., MACHATSCHKI, F. (1937): Synthese des Alumopharmakosiderits; Formel und Struktur des Pharmakosiderits. - *Fortschr. d. Mineralogie, Kristallogr. u. Petrogr.*, 21, 77-78.
- HAN, S., SMITH, J.V., PLUTH, J.J., RICHARDSON, J.W.jr. (1990): Crystal structure of MAPO-20 sodalite: theoretical analysis of three-color ordering of Mg, Al and P in a sodalite unit. - *Eur. J. Mineral.*, 2, 787-798.
- HARVEY, G. (1988): The synthesis and structure of berylllophosphate-H: a new open-framework zeolite. - *Z. Kristallogr.*, 182, 123-124.
- HARVEY, G., MEIER, W.M. (1989): The synthesis of berylllophosphate zeolites. - In: JACOBS, P.A. & VAN SANTEN, R.A. (Edts.): "Zeolites: facts, figures, future". Elsevier Science Publishers B.V.: Amsterdam.

- HASHA, D., DE SILDARRIAGA, L.S., SILDARRIAGA, C., HATHAWAY, P.E., COX, D.F., DAVIS, M.E. (1988): Studies of silicoaluminophosphates with the sodalite structure. - J. Amer. Chem. Soc., 1988, 2127-2135.
- HAUSHALTER, R.C. (1987): $\text{Mo}_4\text{O}_4^{6+}$ cubes in $\text{Cs}_3\text{Mo}_4\text{P}_3\text{O}_{16}$. - J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1987, 1566-1568.
- HAWTHORNE, F.C. (1990): Structural hierarchy in $\text{M}^{(6)}\text{T}^{(4)}\text{O}_n$ minerals. - Z. Kristallogr., 192, 1-52.
- HEIDE, F. (1928): Über eine hydrothermale Paragenesis von Quarz und Arsenmineralien im veränderten Quarzporphyr vom Saubach i.V. und über einige Eigenschaften des Pharmakosiderits und des Symplesits. - Z. Kristallogr., 67, 33-90.
- HESS, H. (1983): Die Kristallstruktur des Chlorotils, $\text{SECu}_6(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (SE = seltene Erdmetalle). - Neues Jb. Miner. Mh., 1983, 385-392.
- HIGHCOCK, R.M., SMITH, G.W., WOOD, D. (1985): Structure of the new zeolite theta-1 determined from X-ray powder data. - Acta Cryst., C41, 1391-1394.
- HUTTENLOCHER, H.F. (1935): Kristallstruktur des Aluminiumorthophosphates AlPO_4 . - Z. Kristallogr., 90, 508-516.
- JACOBS, P.A., MARTENS, J.A., Edts. (1987): Synthesis of high-silica aluminosilicate zeolites. - Elsevier Science Publishers: Amsterdam.
- JACOBS, P.A., VAN SANTEN, R.A., Edts. (1989): Zeolites: facts, figures, future. - Elsevier Science Publishers: Amsterdam.
- JANSEN, M. (1977): Darstellung von wasserfreiem KBiO_3 . - Z. Naturforschung, 32b, 1340-1341.
- KAMB, B. (1965): A clathrate crystalline form of silica. - Science, 148, 232-234.
- LIEBAU, F. (1983): Zeolites and clathrasils - two distinct classes of framework silicates. - Zeolites, 3, 191-193.
- LIPSCOMB, W.N. (1951): The structure of Millon's base and its salts. - Acta Cryst., 4, 156-158.
- LOEWENSTEIN, W. (1954): The distribution of aluminium in the tetrahedra of silicates and aluminates. - Amer. Mineral., 39, 92-96.
- MANDARINO, J.A., WILLIAMS, S.J. (1961): Five new minerals from Moctezuma, Sonora, Mexico. - Science, 133, 2017.
- MANDARINO, J.A., WILLIAMS, S.J., MITCHELL, R.S. (1963): Denningite, a new tellurite mineral from Moctezuma, Sonora, Mexico. - Canad. Mineral., 7, 443-452.
- MANDARINO, J.A., MATZAT, E., WILLIAMS, J.A. (1976): Zemannite, a zinc tellurite from Moctezuma, Sonora, Mexico. - Canad. Mineral., 14, 387-390.
- MASSE, R., GUITEL, J.-C., PERRET, R. (1973): Structure cristalline de la variété rhomboédrique du sulfate ferrique $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. - Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr., 96, 346-349.
- MATZAT, E. (1967): Die Kristallstruktur eines unbenannten, zeolithartigen Telluritminerals, $\{(\text{Zn},\text{Fe})_2[\text{TeO}_3]_3\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\} \cdot y\text{H}_2\text{O}$. - Tschermaks Min. Petr. Mitt., 12, 108-117.
- McCONNEL, D. (1952): Viséite, a zeolite with the analcime structure and containing linked SiO_4 , PO_4 and H_xO_4 groups. - Amer. Mineral., 37, 609-617.
- McCONNELL, D., FOREMAN, D.W.jr (1974): The structure of kehoeite. - Canad. Mineral., 12, 352-353.
- McLEAN, W.J., ANTHONY, J.W. (1972): The disordered "zeolite like" structure of connellite. - Amer. Mineral., 57, 426-438.

- MEIER, W.M., OLSON, D.H. (1978): Atlas of zeolite structure types. - Juris Druck, Zürich, and Polycrystal Book Service, Pittsburgh, USA.
- MEREITER, K. (1979): Refinement of the crystal structure of langbeinite, $K_2Mg_2(SO_4)_3$. - Neues Jb. Mineral. Mh., 1979, 182-188.
- MEREITER, K., PREISINGER, A. (1986): Kristallstrukturdaten der Wismutminerale Atelestiit, Mixit und Pucherit. - Österr. Akad. Wiss., Math.-naturwiss.Kl., Anzeiger 123, 79-81.
- MERLINO, S. (1990): Lovdarite, $K_4Na_{12}(Be_8Si_{28}O_{72}) \cdot 18H_2O$, a zeolite-like mineral: structural features and OD character. - Eur. J. Mineral., 2, 809-817.
- MILETICH, R. (1989): Synthese des Zn-Endgliedes des Zemannits, $Zn_2[TeO_3]_3Na_xH_{2-x} \cdot yH_2O$ ($x \approx 2$). - Österr. Akad. Wiss., Math.-naturwiss. Kl., Anzeiger 126, 77-79.
- MOORE, P.B., ARAKI, T. (1974): Structural hierarchies among minerals containing octahedrally coordinating oxygen. III. The crystal structure of monoclinic ferric sulfate, $Fe_2(SO_4)_3$, and some intriguing topological questions. - Neues Jb. Mineral., Abh. 121, 208-228.
- MOORE, P.B., SHEN, J. (1983): An X-ray structural study of cacoxenite, a mineral phosphate. - Nature, 306, 356-358.
- MUMPTON, F.A., Ed. (1977): Mineralogy and geology of natural zeolites. - Mineral. Soc. America, Short Course Notes, Vol. 4.
- MUTTER, G., EYSEL, W., GREIS, O., SCHMETZER, K. (1984): Crystal chemistry of natural and ion-exchanged pharmacosiderites. - Neues Jb. Mineral., Monatsh. 1984, 183-192.
- NOWOTNY, H., WITTMANN, A. (1954): Zeolithische Alkaligermanate. - Monatsh. Chemie, 85, 558-574.
- PARISE, J.B. (1991): An antimony sulfide with a two-dimensional, intersecting system of channels. - Science, 251, 293-294.
- PEACOR, D.R., ROUSE, R.C., AHN, J.-H. (1987): Crystal structure of tiptopite, a framework beryllophosphate isotypic with basic cancrinite. - Amer. Mineral., 72, 816-820.
- POST, J.E., VON DREELE, R.B., BUSECK, P.R. (1982): Symmetry and cation displacements in hollandites: structure refinements of hollandite, cryptomelane and priderite. - Acta Cryst., B38, 1056-1065.
- RICHARDSON, J.W.jr., PLUTH, J.J., SMITH, J.V., DYDRYCH, W.J., BIBBY, D.M. (1988): Conformation of ethylene glycol and phase change in silica sodalite. - J. Phys. Chem., 92, 243-247.
- RICHARDSON, J.W.jr., PLUTH, J.J., SMITH, J.V. (1989): Microporous aluminophosphate AlPO₄-22: a framework topology with two new building units, and encapsulated phosphate. - Naturwissenschaften, 76, 467-469.
- ROUSE, R.C., PEACOR, D.R., MERLINO, S. (1989): Crystal structure of pahasapaite, a beryllophosphate mineral with a distorted zeolite rho framework. - Amer. Mineral., 74, 1195-1202.
- SAHL, K. (1980): Refinement of the crystal structure of bicchulite, $Ca_2[Al_2SiO_6](OH)_2$. - Z. Kristallogr., 152, 13-21.
- SAHL, K., CHATTERJEE, N.D. (1977): The crystal structure of bicchulite, $Ca_2[Al_2SiO_6](OH)_2$. - Z. Kristallogr., 146, 35-41.
- SCHMALLE, H., GURTNER, C., OSWALD, H.R., RELLER, A. (1990): The crystal structure of SrIrO₃. - Z. Kristallogr., 191, 239-247.

- SCHMETZER, K., HORN, W., BANK, H. (1981): Alumopharmakosiderit, $KAl_4[(OH)_4(AsO_4)_3] \cdot 5H_2O$, ein neues Mineral. - Neues Jb. Mineral., Monatsh. 1981, 97-102.
- SCHNERING, H.G. VON, HOPPE, R., ZEMANN, J. (1960): Die Kristallstruktur des $BaZnO_2$. - Z. anorg. allg. Chem., 305, 241-254.
- SCHRAUF, A. (1880): Ueber Arsenate von Joachimsthal. - Z. Krystallogr. u. Mineral., 4, 277-285.
- SCHULZE, G.E.R. (1934): Die Kristallstruktur von BPO_4 und $BAso_4$. - Z. Phys. Chem. (B), 24, 215-240.
- SMITH, J.V. (1988): Topochemistry of zeolites and related materials. I. Topology and geometry. - Chem. Rev., 88, 149-182.
- SPIEGELBERG, P. (1940): X-ray studies on potassium antimonates. - Arkiv Kemi etc. 14 A, No. 5.
- SPITSBERGEN, U. (1960): The crystal structures of $BaZnO_2$, $BaCoO_2$ and $BaMnO_2$. - Acta Cryst., 13, 197-198.
- STRADA, M. (1934): La struttura cristallina di alcuni fosfati i arseniati di metalli trivalenti. I. Fosfato e arseniato di alluminio. - Gazz. chim. Ital., 64, 653-662.
- STURUA, G.I., BELOKONEVA, E.L., SIMONOV, M.A., BELOV, N.V. (1978): Die Kristallstruktur des Ge-Zeoliths $K(H_3O)_3[Ge_7O_{16}] = KH_3[Ge_7O_{16}] \cdot 3H_2O$. - Dokl. Akad. Nauk SSSR, 242, 1078-1081 (Russisch).
- SWITZER, G., FOSHAG, W.F., MURATA, K.J., FAHEY, J.J. (1953): Re-examination of mosesite. - Amer. Mineral., 38, 1225-1234.
- WALITZI, E.M. (1965): Die Kristallstruktur von Denningit, $(Mn,Ca,Zn)Te_2O_5$. Ein Beispiel für die Koordination um vierwertiges Tellur. - Tschermarks Min. Petr. Mitt., 10, 241-255.
- WILSON, S.T., LOK, B.M., MESSINA, C.A., CANNAN, T.R., FLANIGEN, E.M. (1982): Aluminophosphate molecular sieves: a new class of microporous crystalline inorganic solids. - J. Amer. Chem. Soc., 104, 1146-1147.
- WITTMANN, A. (1966): Beiträge zur Strukturchemie der Germanate. - Fortschr. d. Mineralogie, 43, 230-272.
- WITTMANN, A., NOWOTNY, H., MÜNSTER, N. (1959): Untersuchungen an zeolithischen Germanaten. - Monatsh. Chemie, 90, 7-14.
- ZACHARIASEN, W.H. (1930): The crystal structure of benitoite; $BaTiSi_3O_9$. - Z. Krystallogr., 74, 139-146.
- ZEMANN, J. (1948): Formel und Strukturtyp des Pharmakosiderits. - Tschermarks Min. Petr. Mitt., 1, 1-13.
- ZEMANN, J. (1950): Beiträge zur Kristallchemie des Wismuts. - Tschermarks Min. Petr. Mitt., 1, 361-377.
- ZEMANN, A., ZEMANN, J. (1957): Die Kristallstruktur von Langbeinit, $K_2Mg_2(SO_4)_3$. - Acta Cryst., 10, 409-413.

DIE VREDEFORT STRUKTUR IN SÜDAFRIKA - EIN ÜBERBLICK ÜBER
ALTE UND NEUE FAKTEN UND HYPOTHESEN

von

W.U.Reimold ⁺⁾

Vortrag vor der österreichischen Mineralogischen Gesellschaft am 8. April 1991.

Zusammenfassung

Der Ursprung der Vredefort Kryptoexplosionsstruktur ist seit Jahrzehnten der Grund für oft heftig geführte Diskussion zwischen den Befürwortern der Impakt- und der Gasexplosions-Hypothesen gewesen. Vor einigen Jahren erlebte die geologische Untersuchung des Vredefort Domes einen erneuten Aufschwung, und weitere wichtige Erkenntnisse in Bezug auf die strukturgeologischen Verhältnisse und die Geophysik dieses zentralen Bereichs des Witwatersrand Basins, auf Gesteinsdeformationen (Pseudotachylit, Mikrodeformationen in Quarz, "shatter cones") und Geochronologie wurden gewonnen. Dies hat auch dazu geführt, daß eine weitere genetische Hypothese, nämlich Bildung der Struktur als Folge rein tektonischer Prozesse, wieder aufgenommen wurde.

Dieser Beitrag stellt einen Versuch dar, ein Resume der Vor- und Nachteile der diversen Hypothesen zu präsentieren und die neueren Forschungserkenntnisse zusammenzustellen. Dabei wird deutlich, daß nach wie vor wesentliche Lücken in der Vredefort Datenbank gefüllt werden müssen, bevor eine universell akzeptable Theorie für den Ursprung des Vredefort Domes aufgestellt werden kann.

1. Einleitung

Die Vredefort Struktur (auch Dom oder Ring genannt), ca. 120 km südwestlich von Johannesburg im Herzen des wichtigsten südafrikanischen Bergbaugesbietes, des Witwatersrand Basins, gelegen, ist eine der wenigen großen terrestrischen Kryptoexplosionsstrukturen. Dieser Begriff bedeutet, daß eine solche Struktur zwar von eindeutig katastrophalem Ursprung ist, daß jedoch die Natur dieser Katastrophe noch debattiert wird. In Bezug auf den Vredefort Dom wurden seit Jahrzehnten zwei Bildungs-Hypothesen diskutiert: 1. Genese durch Impakt, und 2. Bildung durch eine

+) Dr. W. U. Reimold
Economic Geology Research Unit
at the Department of Geology
University of the Witwatersrand
P.O. Wits 2050
Johannesburg Republik of South Afrika

gigantische intern verursachte Gasexplosion. Die Impakt- und Explosions-Hypothesen begründeten sich im wesentlichen auf der Existenz von besonderen Deformations-Phänomenen in Vredefort Gesteinen: Große Volumina von Pseudotachylit-Brekzien, verbreitete Vorkommen von sogenannten "shatter cones" (Strahlenkegeln), Auftreten von planaren Mikrodeformationsstrukturen in Quarz und eine Beschreibung von Vorkommen der Quarz-Hochdruckmodifikationen Coesit und Stishovit in dünnen Pseudotachylitgängen. Von Zeit zu Zeit wurden auch rein tektonische Bildungsprozesse vorgeschlagen, wie zum Beispiel Überschiebungen, diapirische Dombildung, oder, wie in letzter Zeit, eine Kombination dieser beiden Prozesse mit Gleitbewegungen in Richtung auf den Dom entlang wichtiger schichtparalleler Störungszonen im nördlichen Teil des Witwatersrand Basins. Eine weitere, kürzlich vorgeschlagene Hypothese nimmt an, daß die Vredefort Struktur eine Impaktstruktur ist, die seit dem Ereignis stark tektonisch modifiziert wurde.

Die geologische Bedeutung der Vredefort Struktur begründet sich wie folgt:

1. Das kristalline Grundgebirge im Zentrum der Struktur scheint einen kompletten geologischen Querschnitt durch die Kruste des Kaapvaal Kratons zu repräsentieren.
2. Neben der Vredefort Struktur gibt es nur noch eine weitere Struktur dieses Ausmaßes - das Sudbury Basin in Ontario, dessen Ursprung ebenfalls auf Impaktprozesse zurückgeführt wird. Beide Komplexe sind von enormer wirtschaftlicher Bedeutung - Sudbury wegen der Sulfidvorkommen im Sudbury Igneous Complex, und Vredefort wegen seiner zentralen Lage zu den Gold-Uran-Vorkommen des Witwatersrand Basins.
3. Darüber hinaus ist die Vredefort Struktur die Typlokalität für Pseudotachylit, dessen Genese derzeit verbreitet diskutiert wird. Auf Grund der Kontroverse, ob die Vredefort Deformationserscheinungen durch Stoßwellen-Metamorphose oder durch intern-geologische "high strain-rate" Prozesse verursacht wurden, ist diese Struktur direkt in die Debatte um die Erkennungsmerkmale von Impakt-charakteristischen Gesteins- oder Mineral-Deformationen einbezogen. Und diese Debatte liegt im Kern der Auseinandersetzung um die Ursache der katastrophalen Vorgänge an der Kreide/Tertiär Grenze.
4. Verschiedene große Minengesellschaften mit Aktivitäten im Witwatersrand Basin haben in den letzten Jahren erkannt, daß detaillierte Kenntnis der Deformationsereignisse und damit verbundenen Deformationsstrukturen in und um den Vredefort Dom von größter Bedeutung für die Struktur-Analyse im Witwatersrand Basin selber ist.

Seit einer internationalen Tagung im Jahre 1987 in der Vredefort Struktur mit dem Thema "Cryptoexplosions and Catastrophies in the Geological record, with a special focus on the Vredefort structure" sind zahlreiche neue Informationen und Forschungsergebnisse von Bedeutung für das Verständnis der Genese der Vredefort Struktur veröffentlicht worden. Es ist das Ziel dieses Beitrags, diese wichtigen Ergebnisse summarisch vorzustellen und kritisch in Bezug auf die diversen Hypothesen auszuwerten. Es würde dabei den Rahmen dieses Artikels bei weitem sprengen, wenn alle diesbezügliche Literatur aufgelistet würde. In letzten Jahren sind jedoch einige Publikationen erschienen, die beachtliche Zusammenstellungen sowohl der älteren als

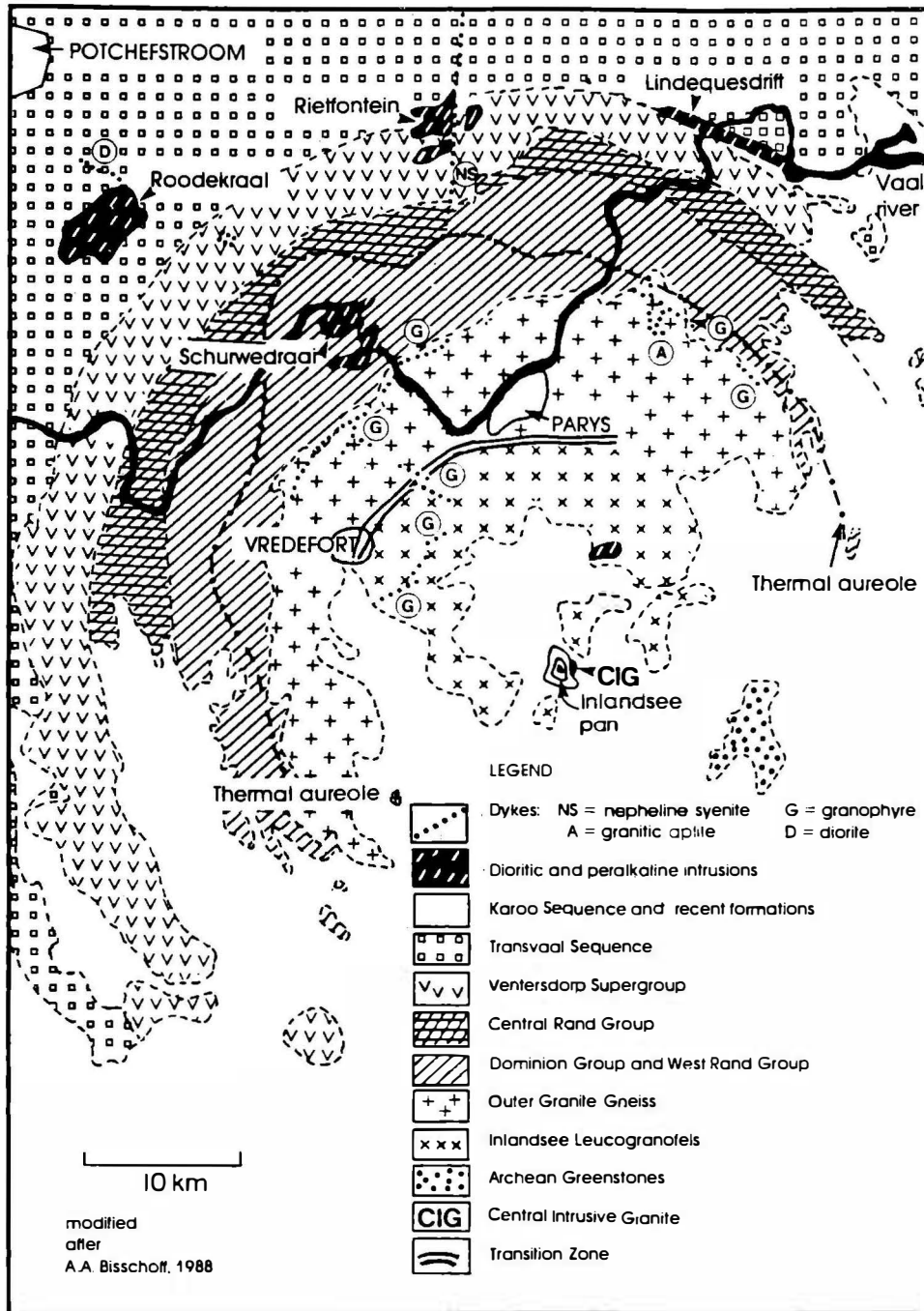


Abb. 1: Schematische Darstellung der Geologie in der Vredefort Struktur, nach REIMOLD (1991) und modifiziert nach BISSCHOF (1988).

auch der neueren Literatur darstellen. Dies sind zum Beispiel einige Beiträge zu den Proceedings der Tagung 1987 (NICOLAYSEN und REIMOLD, 1990; REIMOLD und WALLMACH, 1991), wobei letztere Autoren besonders auf die jüngeren Arbeiten

verweisen.

2. Die Geologie und Geophysik der Vredefort Struktur

Abb. 1 repräsentiert eine vereinfachte Darstellung der Geologie der Vredefort Struktur (nach REIMOLD, 1991). Der südliche und südöstliche Teil der Struktur ist weitgehend unter phanerozoischen (Karoo) Vulkaniten und Metasedimenten verborgen, während weiter nördlich ausgezeichnete Aufschlußverhältnisse detaillierte geologische Untersuchungen erlauben.

Die Struktur gliedert sich zum einen in den Kern-Bereich, der von Archaischen Granit/Granodiorit-Gneisen gebildet wird, und zum anderen in den sogenannten "Collar" um das kristalline Grundgebirge herum, der aus steilgestellten oder überkippten suprakrustalen Gesteinen besteht. Demgegenüber haben Bohrungen im Süden des Domes gezeigt, daß hier die Collar-Schichten subhorizontal liegen.

Auf Grund von chemischen und Isotopen-Untersuchungen wurde das Grundgebirge in einen äußeren Ring aus sogenanntem Outer Granite Gneiss (OGG) und einen inneren Bereich aus Inlandsee Leucogranofels (ILG) gegliedert (STEPTO, 1990). OGG und ILG werden durch die Transition Zone getrennt (Abb. 1), ein Bereich, der auch Vredefort Discontinuity (VD) genannt wird und durch weitverbreitete Vorkommen von charnockitischem Gneis, von Pseudotachylit und von Pseudotachylit durchschlagenem Dolerit gekennzeichnet wird. Die VD wird von einigen Autoren als eine bedeutende intrakrustale Störungszone angesehen, zum Beispiel als eine archaische lithologische Grenzfläche, entlang der Überschiebung stattgefunden haben könnte, oder als ein Decollement, das in Verbindung mit einer wichtigen schichtparallelen Gleitfläche, der Black Reef Decollement Zone, im nördlichen Witwatersrand Basin stehen könnte (HART et al., 1990a; FLETCHER und REIMOLD, 1989). Ein noch ungelöstes Problem in Verbindung mit der VD ist, ob ihr Verlauf Hufeisen-förmig zwischen OGG und ILG ist (wie von HART et al., 1990a, angenommen wurde), oder ob es sich um ein NE-SW verlaufendes Lineament im Sinne von FLETCHER und REIMOLD (1989) handelt. HART et al. (1990b) führen ferner aus, daß im Zentrum der Struktur ultramafische Gesteine des oberen Erdmantels in einem Bohrloch erschlossen worden. Weitverbreitet ist die Auffassung, daß der Kern der Vredefort Struktur einen kompletten Querschnitt durch die Kruste des Kaapvaal Kratons darstellt, der im Zuge der Vredefort Katastrophe vertikal gestellt wurde ("crust-on-edge" Modell; SLAWSON, 1976).

Der Collar um den granitischen Kern besteht aus Metavulkaniten und -sedimenten der Dominion Group entlang des Kontakts zum Kistallin. Die Strata der Dominion Group werden weiter nach außen von den Witwatersrand und Ventesdorp Supergroups sowie der Transvaal Sequenz gefolgt. All diese Schichten sind von zahlreichen, meist schichtparallelen mafischen Intrusionen (sog. Epidiorit) durchschlagen, die in bestimmten Sektoren bei 30% der Stratigraphie ausmachen, aber noch nicht datiert wurden. Einige große Alkaligranit-Intrusionen mit assoziierten mafischen und ultramafischen Gesteinen werden innerhalb und außerhalb des Collars angetroffen. Zahlreiche weitere Intrusionskörper finden sich im zentralen Kern. Ein großes Gebiet im Südosten wird von "Greenstones" eingenommen. Alle vorgenannten Gesteine (mit Ausnahme einiger mafischer Körper) werden von Pseudotachylit-Gängen durch-

schlagen, aber es gibt noch zwei weitere Gesteinsarten, die bisher als jünger als der Vredefort Pseudotachylit (und daher als das Vredefort-Ereignis) angesehen wurden. Dies sind ein lokal begrenzter Wherlit/Gabbro-Körper ca. 8 km nordöstlich vom zentralgelegenen Inlandsee (Abb. 1), sowie einer Reihe von gangartiger Granophyr-Vorkommen (G in Abb. 1), die sich entlang des Kontakts zwischen Kern und Collar oder in NE-SW und NW-SE Richtung innerhalb des Kristallins erstrecken. Diese Granophyr-Vorkommen sind sowohl texturell als auch chemisch einzigartig. Sie werden von den Verfechtern der Impakt-Hypothese als vermutliche Impaktschmelz-Gänge betrachtet, während andere den Granophyr entweder als massiven Pseudotachylit oder als mafisches Magma mit assimiliertem Krustenmaterial gedeutet haben. Petrographische und chemische Details können zum Beispiel bei FRENCH et al. (1989) und bei REIMOLD et al. (1990a) gefunden werden. Letztere weisen auch auf begrenzte Deformations-Strukturen in Granophyr-Gängen hin.

Weitere Informationen über die Geologie der Vredefort-Struktur finden sich in mehreren Beiträgen zu NICOLAYSEN und REIMOLD (1990) sowie bei BISSCHOFF (1971a,b, 1973, 1988).

ANTOINE et al. (1990) und CORNER et al. (1990) diskutieren im Detail Gravimetrie und Aeromagnetik über die Vredefort Region. Die auffälligsten Anomalien sind - für den ersten Fall - eine positive Schwereanomalie im Zentrum des Domes, und, im zweiten Fall, eine Hufeisen-förmige positive magnetische Anomalie, die dem vermeintlichen Kontakt zwischen OGG und ILG folgt. Beide Datensätze zeigen die Form der Vredefort-Struktur als ein Polygon, anstatt eine Kreisform. Die zentrale Schwereanomalie wurde von einigen Autoren als Hinweis auf einen mafischen Komplex gedeutet, der seinerseits als Quelle von volatilen Phasen, die für eine Explosionskatastrophe benötigt werden, gesehen wird. HART et al. (1990b), wie schon erwähnt, nehmen stattdessen an, daß es sich eher um Material des oberen Erdmantels handelt. CORNER et al. (1990) spekulieren, daß die Ursache für die magnetische Anomalie in eine Magnetit-reichen Granit-Lage zu sehen wäre; aber man sollte auch bedenken, daß diese Zone auch besonders reich an Pseudotachylit ist, der gegenüber dem Gneis an Fe und Mg angereichert ist.

In den folgenden Kapiteln werden die wichtigsten neueren und älteren Fakten vorgestellt.

3. Der Vredefort Pseudotachylit

Das wohl auffälligste Deformations-Phänomen in der Vredefort Struktur stellen die Pseudotachylit-Vorkommen dar. BISSCHOFF (1962) präsentierte eine erste Zusammenstellung von Geländebeobachtungen und petrographischen Daten. In den letzten Jahren wurden vor allem die räumliche Verteilung der Vorkommen im Kern und Orientierungs-Untersuchungen an Pseudotachylit-Gängen durchgeführt (KILLICK und REIMOLD, 1990; FLETCHER und REIMOLD, 1989). Dabei stellte sich heraus, daß im Zentrum der Struktur kaum Brekzien-Vorkommen anzutreffen sind, daß aber entlang der Vredefort Diskontinuität und entlang eine weiteren NE-SW streichenden Störungszone gerade südlich des Inlandsees (Mara Decollement Zone, REIMOLD et al., 1990b) eine definitive Anreicherung existiert. Die Pseudotachylit-Vorkommen im Collar sind generell an schichtparallele Verwerfungen gebunden, und die

Überwiegende Mehrzahl der Gänge im Kern folgt den primären Schwächezonen (vor allem NE-SW und NNW-SSE), die COLLISTON und REIMOLD (1991) auf archaische Tektonik zurückführen. In zahlreichen Aufschlüssen wurden mehr als eine Generation von Pseudotachylit erkannt (siehe auch Kapitel 8).



Abb. 2: Eindruck eines massiven (Netzwerk-Brekzie) Pseudotachylit-Vorkommens aus der Übergangszone zwischen OGG (Outer Granite Gneiss) und ILG (Inlandsee Leuco Granite).

Bis vor wenigen Jahren wurden Pseudotachylit-Vorkommen im südlichen Afrika nur mit der Vredefort Struktur in Verbindung gebracht. Seit 1986 ist aber bekannt, daß solche Brekzien und andere Arten von Tektoniten auch im nördlichen und westlichen Teil des Witwatersrand Basins weitverbreitet sind (REIMOLD et al., 1986). Da auch hier mehrere Generationen von Brekzien erkannt wurden und Quarzeinschlüsse in Pseudotachylit gelegentlich ähnliche Mikrodeformationen wie Vredefort Gesteine aufweisen, erscheint es von größter Wichtigkeit zu sein, zu überprüfen, ob ein direkter Bezug zwischen Vredefort und Witwatersrand Brekzien besteht. Letztere sind überwiegend an bedeutende schichtparallele Störungszonen gebunden, oder treten

entlang von nord-südlich verlaufenden Verwerfungen auf (KILLICK et al., 1988; FLETCHER und REIMOLD, 1989).

Zahlreiche chemische Analysen von Vredefort Pseudotachyliten und ihren Wirtsgesteinen werden in REIMOLD (1991) diskutiert. Abbildung 2 zeigt ein Vorkommen von massivem Pseudotachylit (sogenannte Netzwerk-Brekzie) in charnockitischem Gneis vom OGG-Typ aus der Übergangszone zwischen OGG und ILG.

4. Mikrodeformationen in Vredefort Gesteinen

Neben den Funden von Coesit und Stishovit in Quarzit vom nordöstlichen Collar (MARTINI, 1978) werden vor allem die häufig beobachteten sogenannten "planar features" (planare Mikrodeformations-Strukturen) in Quarz aus Gesteinen von Collar und Kern von den Befürwortern der Impakt-Hypothese als Beweis für diesen Bildungsprozess hervorgehoben. Lamellare "planar features" werden generell als Impakt-charakteristische Stoßwellen-Deformation betrachtet (z.B., ALEXOPOULOS et al., 1988). Aber im Zuge der Kontroverse um die entweder durch Impakt, oder durch interne Prozesse verursachte Katastrophe an der Kreide/Tertiär-Grenze ergab sich, daß aller Wahrscheinlichkeit nach verschiedene Arten von planaren Mikrodeformations-Strukturen (PDS) in Quarz auftreten, die, wenigstens teilweise, keineswegs impakt-charakteristischer Natur sind.

Was die PDS in Vredefort Quarz betrifft, so hat REIMOLD (1990) gezeigt, daß die Mehrzahl der Vredefort-Beobachtungen nicht den von ALEXOPOULOS et al. (1988) aufgestellten Kriterien für die Erkennung von bona fide "planar features" genügen. Im Gegenteil, häufig konnten Relikte von planaren Brüchen identifiziert werden, und Parameter wie Planarität, Länge, Abstand zwischen "features", etc. weisen von den Werten für Stoßwellen-produzierte "planar features" ab. Darüberhinaus wurden mehr als eine Generation von Mikrodeformationen in Vredefort Quarz beschrieben (LILLY, 1978; eigene Beobachtungen). Die Häufigkeit des Auftretens von planaren und nicht-planaren Mikrodeformationen in Quarz und Feldspat wurden entlang von radialen Profilen im Kern der Vredefort Struktur bestimmt. Dabei zeigte sich keine Zunahme des Deformationsgrades zum Zentrum der Struktur hin (unter Berücksichtigung des Rekristallisationsgrades in allen untersuchten Proben). Vielmehr ergab sich maximale Deformation in der Transition Zone.

Es wurde bereits erwähnt, daß PDS vom Vredefort-Typ auch in Quarzeinschlüssen in Witwatersrand Pseudotachylit beobachtet wurden. Sie wurden auch von anderen, ein tektonischen Pseudotachylit-Vorkommen beschrieben (BRANDL und REIMOLD, 1990). Histogramme der kristallographischen Orientierungen von PDS in Quarzeinschlüssen von Vredefort, Witwatersrand und tektonischem Pseudotachylit sind sehr ähnlich (BRANDL und REIMOLD, 1990). REIMOLD (1990) schlug daher vor, daß die Vredefort PDS möglicherweise typisch für die generelle Genese von Pseudotachylit sind und verlangte, daß eine umfassende Untersuchung der Mikro-Struktur von verschiedenen PDS-Typen und -Vorkommen durchgeführt werde (insbesondere mit SEM und TEM Methodik). Erst nach Abschluß einer solchen Studie würde es klar werden, ob Vredefort PDS durch Stoßwellen oder durch andere tektonische Prozesse gebildet wurden.

Zwei Serien von Stoßwellen-Experimenten wurden mit Witwatersrand Quarzit (Proben bei Raumtemperatur gehalten und vorgeheizt zu ca. 450°C) durchgeführt. Während typische "planar features" vom Impakt-charakteristischen Typ (ALEXOPOULOS et al., 1988) erzeugt wurden, konnten keine Ähnlichkeiten der experimentell erzeugten PDS zum Vredefort PDS aufgezeigt werden.

Neben diesen kontroversen Quarz-Mikrodeformations-Strukturen sind bisher von keinem anderen Mineral in Vredefort Gesteinen Stoßwelleneffekte beschrieben worden. Selbst in nur teilweise rekristallisierten Proben von Bohrkernen aus dem Zentrum der Struktur konnten keine signifikanten Mineral- oder Gesteinsdeformationen nachgewiesen werden. Eine weitere unbedingt notwendige Untersuchung zur Klärung des Vredefort-Problems wäre eine mikrostrukturelle Studie der Feldspäte in Proben aus verschiedenen Zonen des Domes.

5. Hochdruck-Modifikationen von Quarz

Coesit und Stishovit wurden von MARTINI (1978) von einigen Pseudotachylit-Gängchen in Quarzit des äußeren Collars im NE-Sektor der Vredefort Struktur beschrieben. Der gleiche Autor scheint diese Hochdruck-Minerale in weiteren Quarzit-Proben von anderen Bereichen des Collars ebenfalls beobachtet zu haben (MARTINI, pers. Mitt., 1990), und McHONE und NIEMAN (1988) wiesen die Existenz von Stishovit in Vredefort Proben mit Hilfe von Magnetischer Kernresonanz (NMR) nach. Hier müssen nun die folgenden Fragen gestellt werden: Warum finden sich diese Hochdruck-Minerale nur in derartigen Pseudotachylit-Gängen? Warum haben sie den Zeitraum von ca. 2 Ga seit dem dynamischen Deformations-Ereignis (siehe Kapitel 8.) unbeschadet überlebt? Welche Bedeutung hatten die damaligen Druck- und Temperaturbedingungen in diesen Quarzit-Schichten (ca. 200-250°C und wenigstens 1.5 kbar) für die Bildung von Coesit und Stishovit?

AKAOGI und NAVROTSKY (1984) teilten mit, daß Stishovit in Paragenese mit Quarzglas (wie in diesen Vredefort Proben) bei wesentlich niedrigeren Drucken (ca. 40 kbar) als sonst (ca. 80 kbar) gebildet werden kann. Eine detaillierte Mikrostrukturanalyse einer solchen Pseudotachylit/Coesit/Stishovit-Paragenese vom Vredefort Dom steht noch aus. Im Hinblick auf die variablen Pseudotachylit-Alter, wie sie in Kapitel 8. diskutiert werden, sollte man auch versuchen, solche mit Hochdruck-SiO₂ assoziierten Pseudotachylite zu datieren.

6. "Shatter cones"

Shatter cones (Strahlenkegel) wurden von zahlreichen Impaktkratern beschrieben und werden weitverbreitet als wichtiges Erkennungsmerkmal solcher Strukturen anerkannt. HARGRAVES (1961) und MANTON (1965) beschrieben Strahlenkegel aus der Vredefort Struktur.

Anlässlich des Cryptoexplosions-Workshop 1987 im Vredefort Dom berichteten NICOLAYSEN und REIMOLD (1987) über sogenannte MSJS (Multiple-Striated Joint Sets) Systeme - engständige parallele "sets" von subplanaren bis curviplanaren makroskopischen oder mikroskopischen Brüchen, deren Bruchflächen generell von



Abb. 3: "Shatter cones" von der Vredefort Struktur. Es wird deutlich, daß die bestentwickelten "Strahlenkegel" oder "striated surfaces" in Richtung des Einfallens der Schichtflächen gebildet wurden. Diese Aufnahme zeigt aber auch, daß eine direkte Beziehung zwischen mehreren Bruchsystemen (sog. MSJS) und den curviplanaren oder Kegel-Segment-förmigen Deformations-Strukturen besteht (wie durch Pfeile akzentuiert). Dieser Aufschluß befindet sich in Jeppetown Shale Formation des nordwestlichen Collar-Sektors.

Strahlen (striations) bezogen sind. Diese Autoren zogen in Erwägung, daß Interferenz von mehreren solcher MSJS Systeme Strahlenkegel verursachen könnten (Abb. 3). Eigene Geländebeobachtungen im Gesamtbereich der Vredefort Struktur zeigen, daß MSJS nicht nur auf den Ringbereich beschränkt sind. REIMOLD et al. (1990a) nehmen an, daß sie sogar im bisher als undeformiert geltenden Granophyr auftreten. MSJS (und shatter cones), wenn sie in der Tat gemeinsam mit dem Pseudotachylit als Resultat von Stoßwellenkompression gebildet worden wären, sollten im Gelände als synchrone Deformation mit dem Pseudotachylit erkennbar sein. Stattdessen findet man jedoch häufig, daß MSJS Pseudotachylit-Gänge durchschlagen (z.B. Abb. 4).

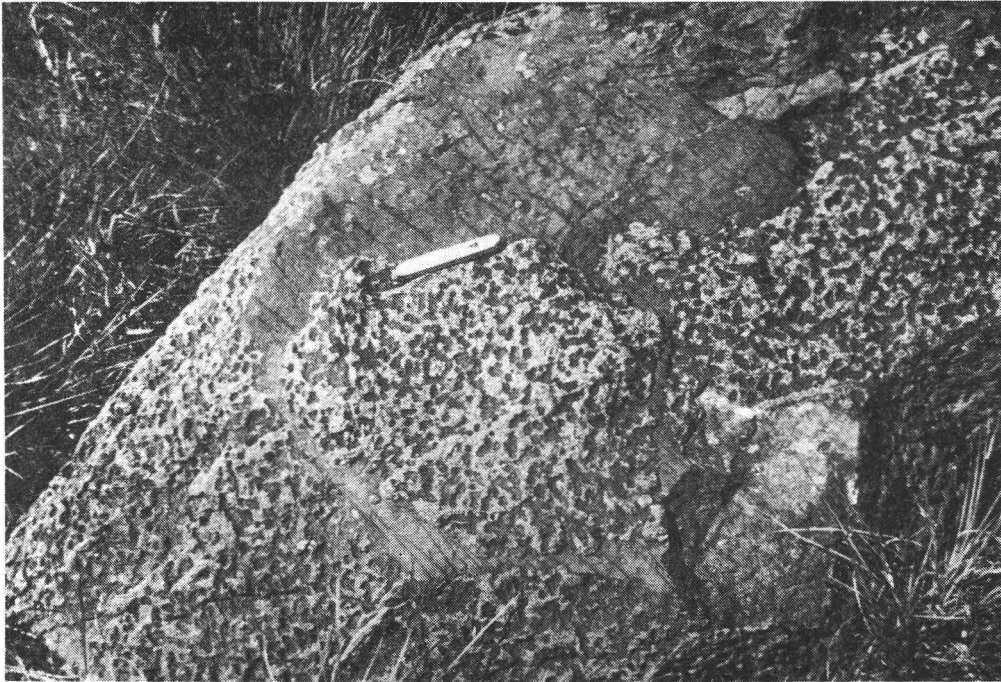


Abb. 4: Mehrere subparallele "sets" von MSJS (Multiple-Striated Joint Sets) überprägen ein Pseudotachylit-Vorkommen in Cordierit-Andalusit-Hornfels aus der Nähe des Kontakts zwischen Kern und Collar (NW-Sektor).

7. Der eigenartige Granophyr

Der Vredefort Granophyr zeichnet sich durch eine einzigartige chemische Zusammensetzung aus, die darüberhinaus noch allen Vorkommen gemeinsam ist (regionale Homogenität): 67 Gew% SiO_2 , 7 Gew% Fe_2O_3 (Gesamteisen), 3.5 Gew% MgO und 3.7 Gew% CaO. Äußerlich erscheint der Granophyr sehr ähnlich zum Pseudotachylit. Er enthält zahllose Einschlüsse von Granit, Quarzit und Tonschiefer, wobei Granit- und Quarzit-Fragmente bei weitem überwiegen (selbst in Aufschlüssen, die mehrere km vom nächsten Collar-Quarzit-Vorkommen entfernt sind). Die Matrix-Mineralie (ein typische Eindruck der mikropegmatitischen Matrix wird in Abb. 5 vermittelt) sind praktisch frei von Deformation (einzelne Kristalle weisen irreguläre, intragranulare Brüche auf), aber curviplanare Brüche (MSJS) in Granophyr und in zwei Aufschlüssen dünne Gängchen von Pseudotachylit wurden beschrieben (REIMOLD et al., 1990a).

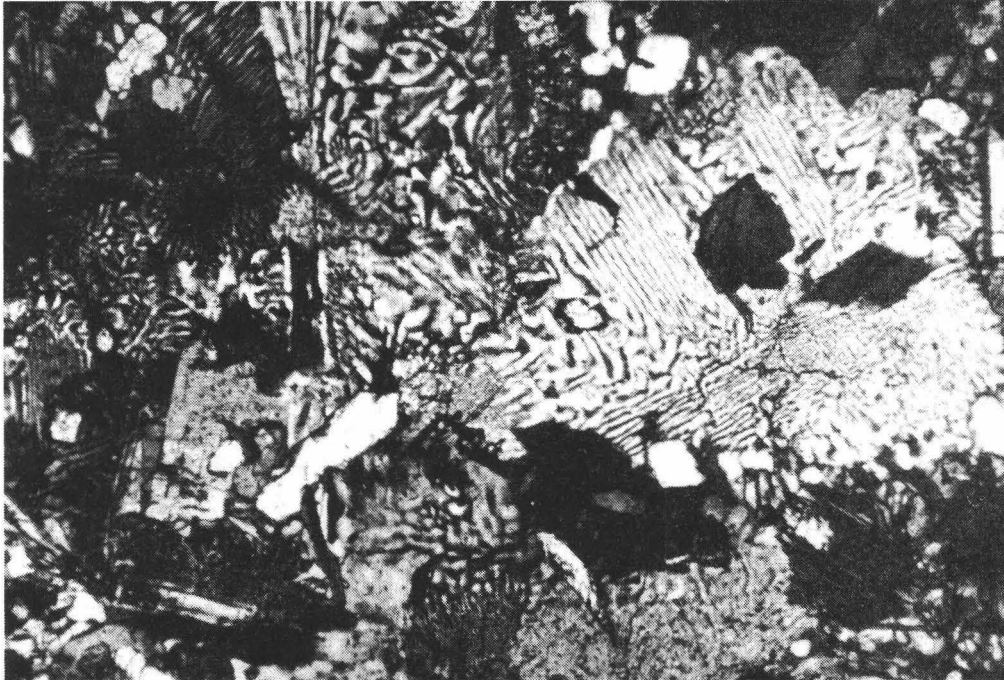


Abb. 5: Eine Mikrofotografie der Matrix einer typischen Granophyr-Probe aus der Vredefort-Struktur. Die mikropetrographische Matrix, wie sie hier gezeigt wird, besteht im wesentlichen aus Quarz, Plagioklas und Alkali-Feldspat. Im linken unteren Teil des Bildes ist ein teilweise randlich korrodiertes Plagioklas-Fragment (hell) erkennbar. Die Bildbreite entspricht einer wahren Distanz von 1,5 mm (fotografiert mit gekreuzten Polarisatoren).

Mischungsrechnungen ergaben, daß es möglich ist, die chemische Zusammensetzung des Granophyrs als Resultat von zwei verschiedenen Mischungsprozessen zu erklären: FRENCH und NIELSEN (1990), die den Granophyr als Impaktschmelze ansehen, mischen eine mafische Komponente mit Granit und Quarzit, während REIMOLD et al. (1990a) 60-75 % Granit und 10-25% Tonschiefer mit 4-10 % Quarzit aufschmelzen. Es erscheint von größter Bedeutung zu sein, daß bisher weder Einschlüsse eines mafischen Primärgesteins, noch petrographische oder chemische Hinweise auf eine mafische Mischungskomponente gefunden wurden. Bisher konnten keine Stoßwellen-deformierte Einschlüsse entdeckt werden. Die folgende Tabelle vergleicht die Vor- und Nachteile der verschiedenen genetischen Hypothesen für den Granophyr:

HYPOTHESE	PRO	CONTRA
A Impaktschmelzgestein	regionale Homogenität; thermische Deformationerscheinungen in Einschlüssen	Struktur-kontrollierte Platznahme der Gänge; <u>keine</u> Stoßwelleneffekte in Einschlüssen; <u>keine</u> Hinweise auf mafische Komponente
B Assimilationsmodell	Mischungsrechnungsmodell: ~ 25% mafische Komp. + Krustengesteine	<u>kein</u> Hinweis auf mafisches Magma; regionale Homogenität; ist Assimilation von ~ 75 Vol% möglich?
C Pseudotachylit-Äquivalent (HALL und MOLENGRAAFF, 1925)	texturell ähnlich; Platznahme ähnlich; ebenfalls <u>keine</u> Stoßwellendeformation	regionale Homogenität; keine andere Präzedenz für solche Volumen von massivem Pseudotachylit

Offensichtlich spricht die regional-homogene chemische und mineralogische Zusammensetzung der Granophyr-Vorkommen stark für die Impakt-Hypothese, aber nach wie vor liegen keine direkten Beweise, zum Beispiel in Form von Stoßwellendeformierten Einschlüssen, vor. Weitere detaillierte Untersuchungen mit petrographischen, Isotopen- und experimentellen Methoden sind gefragt.

8. Neuere geochronologische Resultate

Eine gute Zusammenstellung der früheren geochronologischen Arbeiten an Gesteinen aus der Vredefort Struktur findet sich bei WALRAVEN et al. (1990).

NICOLAYSEN et al. (1963) führten die ersten radiometrischen Altersbestimmungen an Vredefort-Gesteinen aus. Sie kamen zu dem Schluß, daß das katastrophale Ereignis vor ca. 1960 Ma stattgefunden haben müßte, ein Alter, das durch die Diskrepanz der Alter des vermeintlich undeformierten Granophyrs und der deformierten Alkaligranite festgelegt werde. Ungefähr 20 Jahre später wurden dann die Resultate einer umfassenden Rb-Sr, U/Th-Pb und Pb-Pb Untersuchung des kristallinen Grundgebirges von HART et al. (1981) vorgelegt. Diese ergab für den OGG ein Alter von 3080 Ma, während der ILG ein Rb-Sr-Alter von 2780 Ma aufzeigte. Diese Arbeit ergab auch Hinweise auf noch ältere Krustenkomponenten mit Altern um ca. 3500 Ma. Eine Rb-Sr-Datierung des kleinen Granitkomplexes (Central Intrusive Granite, Abb. 1) im Zentrum der Struktur ergab ein Alter von 1944 ± 92 Ma. Dieser kleine Körper wurde später als axiale Schmelze eines impaktogenen "central uplifts" interpretiert. Seitdem wurde eine Anzahl von Rb-Sr-Biotit-Gesamtgesteinsaltern an OGG und ILG-Proben bestimmt (REIMOLD et al., 1988), die den Zeitraum von ca. 2.4 - 2.2 Ga umspannen.

^{40}Ar - ^{39}Ar -Alter für Mineral- oder Gesamtgesteinsproben von Alkali-Granit, Granophyr und OGG (ALLSOPP et al., 1991) liegen alle um etwa 2000 - 2050 Ma, wobei weitere Hinweise (SHRIMP-Zirkon-Datierung, zitiert in WALRAVEN et al., 1990) darauf deuten, daß der Granophyr tatsächlich ca. 2000 Ma alt ist, aber die Alkali-Granite nur Minimal-Alter ergaben.

Da Beobachtungen von mehreren Generationen von Pseudotachylit gemacht worden waren, führten REIMOLD et al. (1990c) ^{40}Ar - ^{39}Ar -Datierungen an mehreren Pseudotachylit-Proben durch, mit folgendem Resultat: Alter von 2.25 ± 0.04 (K-Ar), 2.01 ± 0.06 , 1.39 ± 0.08 , 1.39 ± 0.08 , 1.33 ± 0.04 , und 1.09 ± 0.10 Ga wurden gemessen. Diese Autoren schlugen vor, daß es durchaus möglich sei, daß diese Alter Pseudotachylit-Bildungsalter repräsentierten, da es regional keine Hinweise auf partielle oder vollständige Equilibrierung der K-Ar und Rb-Sr Isotopensysteme gebe. Dennoch sollten diese Resultate weiteren Tests unterzogen werden. Inzwischen liegen ^{40}Ar - ^{39}Ar -Altersspektren für verschiedene Minerale aus den Wirtsgesteinen von zwei der "jungen" Pseudotachylite vor: Biotit- und Hornblende-Analysen für die erste Probe ergaben Plateaualter von 2.07 ± 0.01 und 3.03 ± 0.03 Ga - ganz offensichtlich wurde in diesem Fall das Ar-Isotopensystem seit etwa 2000 Ma nicht mehr equilibriert. Für die zweite Probe wurden allerdings Mischalter zwischen 1.78 und 1.39 Ga für vier verschiedene Mineralseparate erzielt. Dies wird von REIMOLD et al. (1990d) auf hydrothermale Prozesse, die dieses Gestein nachhaltig zum Zeitpunkt der Pseudotachylit-Genese beeinflussten, zurückgeführt.

Vor kurzem berichteten WALRAVEN und Eisenboek (Beitrag zu einem Vredefort Workshop, Univ. of the Witwatersrand, November 1990) über neue Isotopenanalysen, die darauf hindeuten, daß die Alkaligranit-Intrusionen um den Dom erheblich älter als bisher angenommen sind, nämlich etwa 2150 - 2200 Ma.

Folgende Schlußfolgerungen können nun auf der Basis dieser Datensammlung gemacht werden: Die Region der Vredefort Struktur wurde vor ca. 2.05 Ga von einem starken thermischen Ereignis überprägt; es muß dabei darauf verwiesen werden, daß dieser Zeitpunkt exakt mit der Platznahme des Bushveld Komplexes zusammenfällt. Dieses Ereignis hat den gesamten Dom ziemlich nachhaltig betroffen, aber es ist dennoch möglich, eine weitere Phase von Aktivität zwischen 2.4 und 2.2 Ga festzustellen. Es erscheint durchaus möglich, daß Pseudotachylit zu verschiedenen Zeiten, um 2.2, 2.0 und 1.4 - 1.1 Ga, gebildet wurde, wobei man nicht übersehen sollte, daß lokal andere post-2.0 Ga magmatotektonische Prozesse Reequilibrierung verursacht haben könnten (zum Beispiel der 1.2 - 1.4 Ga Pilanesberg/Piensaars River Alkali-Magmatismus, dem einige Dykes im Bereich Vredefort/Witwatersrand Basin zugeschrieben werden). Das dynamische Vredefort-Ereignis müßte zwischen ca. 2.15 und 2.0 Ga eingestuft werden, in welchem Zeitraum der Bushveld Magmatismus stattfand.

9. Die reflexionsseismische Traverse durch den nordwestlichen Teil der Vredefort Struktur und einige Ergebnisse von neueren Geländeuntersuchungen

Der Geological Survey of South Africa führte 1988 eine reflexionsseismische Profilstudie durch den gesamten nordwestlichen Teil des Witwatersrand Basins bis zum Zentrum des Vredefort Domes durch. Es wurde gehofft, daß die Krusten-Struktur

im Bereich des Domes damit weite erkundet werden könnte. Das Ergebnis läßt aber noch viele Wünsche offen, denn bis auf einige subhorizontale Reflektoren wurden im Bereich der Vredefort Struktur fast keine Daten aufgezeichnet. Daß dies auch im Bereich des Collars der Fall ist, wird durch die Schwierigkeit, generell steilstehende Schichten zu registrieren, erklärt. Die subhorizontalen Strukturen im Bereich des Kerns werden von verschiedenen Autoren als subhorizontale Intrusionen, Brekzierungszonen, oder Überschiebungsflächen gedeutet. FLETCHER und REIMOLD (1989) und REIMOLD et al. (1990b) sehen einen möglichen Zusammenhang zwischen schwach erkennbaren, leicht nordwärts einfallenden Vibraseis-Strukturen und den NE-SW-streichenden Störungszonen auf dem Dom (Vredefort Diskontinuität und Mara Decollement Zone) sowie den korrespondierenden Gleitflächen im nördlichen Witwatersrand Basin (Black Reef Decollement Zone, Master bedding Fault - FLETCHER und REIMOLD, *ibid*).

Eine detaillierte Struktur-Analyse im nordwestlichen und südöstlichen Teil des Domes (COLLISTON und REIMOLD, 1991) ergab, daß der kristalline Sockel im wesentlichen archaische Strukturen aufweist. Nur lokal können Scherzonen von ungefährem 2.2 - 2.0 Ga-Alter beschrieben werden. Im Zentrum der Struktur kann kaum Deformation, die mit dem 2.0 Ga Zeitpunkt in Verbindung gebracht werden könnte, erkannt werden. COLLISTON und REIMOLD (1991) haben daher vorgeschlagen, daß es unumgänglich sei, neben den existierenden Hypothesen für eine katastrophale Bildung der Vredefort Struktur einen möglicherweise rein tektonischen Ursprung in die Diskussion mit einzubeziehen (siehe auch FLETCHER und REIMOLD, 1989 und KILLICK und REIMOLD, 1990).

10. Für und Wieder der Impakt-Hypothese

Die wesentlichsten Argumente zugunsten eine Genese der Vredefort Struktur durch Asteroiden-Einschlag sind:

- die Struktur wird als kreisförmig angesehen;
- sie ist von ringförmigen Störungen umgeben;
- der Dom selbst wird als Zentralberg einer Impakt-Struktur angesehen;
- steilgestellte oder überkippte Stratigraphie vom Zentrum auswärts ("crust-on-edge" Modell);
- Strahlenkegel;
- Quarz-Hochdruckmodifikationen;
- Pseudotachylit wird als Schockbrekzie interpretiert;
- Granophyr wird als Impaktschmelzgestein angesehen.

Demgegenüber weisen die Vertreter anderer Hypothesen auf folgende Fakten hin:

- die Struktur ist asymmetrisch, polygonal anstatt kreisförmig;
- die Stratigraphie im Süden ist subhorizontal;
- das "crust-on-edge" Modell scheint streng nur für den nördlichen Teil des Domes zu gelten;
- man findet kaum vertikale Strukturen und Deformationszonen, die mit einem ca. 2.0 Ga Ereignis in Beziehung zu bringen sind;
- kein Zuwachs des Deformationsgrads gegen das Zentrum der Struktur;

- bevorzugte Deformation entlang von NE-SW Lineamenten;
- mehr als eine Deformationsphase im Hinblick auf Pseudotachylit- und MSJS-Bildungen;
- ähnliche Deformations-Strukturen im Witwatersrand Basin, dort zum Teil von eindeutig tektonischem Ursprung;
- Beziehung der MSJS-Bruchsysteme zu den vermeintlichen Strahlenkegeln;
- Altersbeziehungen zwischen den verschiedenen Deformations-Phänomenen im Komplex.

Während es auf den ersten Blick schwierig erscheint, all diese Problempunkte mit einem Impaktmodell zu erklären, muß doch darauf verwiesen werden, daß uns fast jegliche Erfahrung in Bezug auf Struktur und Deformationserscheinungen in Impakt-Basins von der Größenordnung der Vredefort Struktur ($\approx 200 - 350$ km im Durchmesser) fehlt. Der Vredefort Fall ist besonders problematisch, da es sich um eine sehr alte und tief erodierte Struktur handelt.

Es muß außerdem erwähnt werden, daß HART et al. (1991) eine Hypothese aufgestellt haben, welche die Möglichkeit, daß es sich bei der Vredefort Struktur um eine nachträglich tektonisch modifizierte Impakt-Struktur handeln könnte, berücksichtigt. Diese Autoren weisen darauf hin, daß die beobachteten Strukturen und Deformationsgrade entweder durch vorgegebene archaische Inhomogenitäten in der Krusten-Stratigraphie beeinflußt oder sogar bestimmt worden sein könnten, oder daß post-katastrophale tektonische Aktivität (zum Beispiel entlang der Vredefort Diskontinuität) die Impakt-Struktur stark hätte verändern können.

Die meisten Argumente gegen die Impakt-Hypothese stehen natürlich auch im Widerspruch zu der zentralen Gasexplosions-Hypothese. Hierbei gibt es dann ein weiteres Problem, ob es überhaupt möglich ist, derartig gewaltige Energien, wie sie zu Bildung einer solchen gigantischen Struktur nötig wären, in der Erde aufzustauen. Es ist spekuliert worden, ob chemische Explosionsreaktionen innerhalb des Erdmantels solche Energiemengen produzieren könnten, aber nach wie vor fehlt jegliche natürlicher Beweis (oder Hinweis) für diese Möglichkeit. Was die Vredefort Struktur betrifft, so hat man die häufig beobachteten CO_2 -reichen Flüssigkeitseinschlüsse in Beziehung zu CO_2 -getriebenen Explosionen gebracht (z.B. NICOLAYSEN und FERGUSON, 1990), aber weitere Untersuchungen solcher Einschlüsse im Untergrund des Witwatersrand Basins sind angebracht, da durchaus die Möglichkeit besteht, daß diese volatilen Phasen schon zu Zeiten der archaischen Granulit-Metamorphose (die zumindest den ILG betraf) eine Rolle spielten.

11. Ausblick

Ein Überblick über die gesamte Vredefort Literatur würde vor allem zwei Tatsachen verdeutlichen:

1. Die vorhandene Datenbasis, im Hinblick auf fast alle geologischen Aspekte der Struktur, ist unvollständig und unbefriedigend. Und daraus ergibt sich zwangsläufig, daß
2. viel - zuviel - Spekulation und Vereinfachung in der Literatur enthalten ist.

Der Verfasser dieses Reviews ist der festen Ansicht, daß nur weitere detaillierte Gelände- und Laborarbeit uns näher an eine endgültige Lösung des Vredefort-Enigmas heranführen kann. Dabei sollten vor allem strukturgeologische Untersuchungen unter strikter Berücksichtigung von relativen und absoluten chronologischen Indikatoren, sowie mikropetrographische Analyse der Vredefort Deformations-Erscheinungen im Vordergrund stehen. Dieser letztere Aspekt hat auch signifikante Auswirkungen für unser generelles Verständnis von katastrophalen Ereignissen in der Erdgeschichte, zum Beispiel für die Diskussion um die K/T-Grenze, sowie für die Erkennung von alten, weitgehend erodierten Impakt-Strukturen.

Die Bedeutung der im Vredefort Dom weitverbreiteten mafischen Intrusionen ist bisher völlig unterschätzt worden, obwohl sie möglicherweise wertvolle Zeitmarken darstellen könnten. Weitere Tests der Anwendung der A-A-Methode für die Datierung von Pseudotachylit werden auch zeigen, ob dieses Verfahren sinnvoll ist für die direkte Datierung von tektonischen Ereignissen. Von einem wirtschaftsgeologischen Standpunkt aus gesehen ist es unerlässlich, weiter zu verfolgen, welche Auswirkungen die Bildung der Vredefort Struktur auf Entwicklung und/oder Modifikation des gesamten Witwatersrand Basins gehabt hat. Und welche Beziehung zwischen den bedeutenden Störungen, die über den Dom und im nördlichen Teil des Witwatersrand Basins verlaufen, besteht. STANISTREET und McCARTHY (1991) stellten kürzlich fest: "Der Vredefort Dom hinterließ jedoch einen bedeutenden strukturellen Eindruck auf das Witwatersrand Basin und könnte eine entscheidende Rolle in der Langzeit-Bewahrung (des Basins) bis zum heutigen Tag gespielt haben."

Danksagung

Ich bin der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft zu Dank verpflichtet für die Einladung zu diesem Vortrag, und für die Möglichkeit, dieses Review zu veröffentlichen. Während meines Aufenthaltes am Institut für Geochemie der Universität in Wien kam ich voll in den Genuß der österreichischen Gastfreundschaft. Ich möchte aber auch auf keinen Fall versäumen, allen Kollegen, in Südafrika und Übersee, mit denen ich im Laufe der Jahre an Vredefort-Problemen gearbeitet habe, für ihr Interesse und ihre Mitarbeit zu danken. Ohne ihre andauernde Unterstützung wäre es nicht möglich gewesen, viele der neueren Resultate zu erzielen.

Literatur

- AKAOGI, M., NAVROTSKY, A. (1984): The quartz-coesite-stishovite transformations: new calorimetric measurements and calculation of phase diagrams. - Phys. Earth Planet. Int., 36, 124-134.
- ALEXOPOULOS, J.S., GRIEVE, R.A.F., ROBERTSON, P.B. (1988): Microscopic lamella deformation features in quartz: discriminative characteristics of shock-generated varieties. - Geology, 16, 796-799.
- ALLSOPP, H.L., FITCH, F.J., MILLER, J.A., REIMOLD, W.U. (1991): ⁴⁰A/³⁹A stepheating age determinations relevant to the formation of the Vredefort Dome, South Africa. - S. Afr. J. Sci. (in press, to appear June/July 1991).
- ANTOINE, L.A.G., NICOLAYSEN, L.O., NICCOL, S.L. (1990): Processed and enhanced gravity and magnetic images over the Vredefort Structure and their interpretation. - Tectonophysics, 171, 63-74 (spec. iss., L.O.NICOLAYSEN, W.U.REIMOLD, editors).
- BISSCHOFF, A.A. (1962): The pseudotachylite of the Vredefort Dome. - Trans. geol. Soc. S.Afr., 65, 207-225.
- BISSCHOFF, A.A. (1971a): The dioritic rocks of the Vredefort Dome. - Trans. geol. Soc. S.Afr., 75, 31-45.
- BISSCHOFF, A.A. (1971b): Tholeiitic intrusions in the Vredefort Dome. - Trans. geol. Soc. S.Afr., 75, 23-30.
- BISSCHOFF, A.A. (1973): The petrology of some mafic and pre-alkaline intrusions in the Vredefort Dome, South Africa. - Trans. geol. Soc. S.Afr., 76, 27-52.
- BISSCHOFF, A.A. (1988): The history and origin of the Vredefort Dome. - S.Afr. J. Sci., 84, 413-417.
- BRANDL, G., REIMOLD, W.U. (1990): The structural setting and deformation associated with pseudotachylite occurrences in the Palala Shear belt and Sand River Gneiss, Northern Transvaal. - Tectonophysics, 171, 201-220 (spec.iss., L.O.NICOLAYSEN, W.U.REIMOLD, editors).
- COLLISTON, W.P. (1990): A model of compressional tectonics for the origin of the Vredefort structure. - Tectonophysics, 171, 115-118 (spec.iss., L.O.NICOLAYSEN, W.U.REIMOLD, editors).
- COLLISTON, W.P., REIMOLD, W.U. (1991): Structural studies in the Vredefort Dome; preliminary interpretations of results on the southern portion of the structure. - Econ. Geol. Res. Unit. Univ. of the Witwatersrand, Inf. Circ. No. 229, 31pp.
- CORNER, B., DURRHEIM, R.J., NICOLAYSEN, L.O. (1990): Relationships between the Vredefort Structure and the Witwatersrand Basin within the tectonic framework of the Kaapvaal Craton as interpreted from regional gravity and aeromagnetic data. - Tectonophysics, 171, 49-61.
- FLETCHER, P., REIMOLD, W.U. (1989): Some notes and speculations on the pseudotachylites in the Witwatersrand Basin and the Vredefort Dome, South Africa. - S.Afr. J. Geol., 92, 223-234.
- FRENCH, B.M., NIELSEN, R.L. (1990): Vredefort Bronzite Granophyre: chemical evidence for origin as a meteorite impact melt. - Tectonophysics, 171, 119-138.
- FRENCH, B.M., ORTH, C.J., QUINTANA, C.R. (1990): Iridium in the Vredefort Bronzite Granophyre: impact melting and limits on a possible extraterrestrial component. - Proc. 19th Lunar Planet. Sci. Conf., pp.733-744.
- HALL, A.L., MOLENGRAAFF, G.A.D. (1925): The Vredefort Mountain Land in the southern Transvaal and the northern Orange Free State. - Shaler Mem. Series, Verh. K. Akad. Wet. Amst., 2.sect., vol. 24, No.3, 183pp.

- HARGRAVES, R.B. (1961): Shatter cones in the rocks of the Vredefort ring. - *Trans. geol. Soc. S.Afr.*, 69, 499-516.
- HART, R.J., WELKE, H.J., NICOLAYSEN, L.O. (1981): Geochronology of the deep profile through Archaean basement at Vredefort, with implications for early crustal evolution. - *J. Geophys. Res.*, 86, 10663-10680.
- HART, R.J., ANDREOLI, M.A.G., TREDOUX, M., DE WIT, M. (1990a): Geochemistry across an exposed section of Archaean crust at Vredefort, South Africa: with implications for mid-crustal discontinuities. - *Chem. Geol.*, 82, 21-50.
- HART, R.J., ANDREOLI, M.A.G., SMITH, C.B., OTTER, M.L., DURRHEIM, R.J. (1990b): Ultramafic rocks in the centre of the Vredefort structure (South Africa): possible exposures of the upper mantle? - *Chem. Geol.*, 83, 233-248.
- HART, R.J., ANDREOLI, M.A.G., REIMOLD, W.U., TREDOUX, M. (1991): The variation of dynamic and thermal metamorphism across the Vredefort cryptoexplosion structure, with implications for its origin. - *Tectonophysics* (in press).
- KILLICK, A.M., REIMOLD, W.U. (1990): Review of the pseudotachylites in and around the Vredefort 'Dome', South Africa. - *S.Afr. J. Geol.*, 93, 350-365.
- KILLICK, A.M., THWAITES, A.M., SCHOCH, A.E., GERMS, G.J.B. (1988): Pseudotachylite associated with a bedding-parallel fault zone between the Witwatersrand and Ventersdorp Supergroups, South Africa. - *Geol. Rdsch.*, 77, 329-344.
- LILLY, P.A. (1981): Shock metamorphism in the Vredefort collar: evidence for internal shock sources. - *J. Geophys. Res.*, 86, B11, 10689-10700.
- MANTON, W.I. (1965): The orientation and origin of shatter cones in the Vredefort ring. - *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 123, 1017-1049.
- MARTINI, J.E.J. (1978): Coesite and stishovite in the Vredefort Dome, South Africa. - *Nature*, 272, 715-717.
- McHONE, J.F., NIEMAN, R.A. (1988): Vredefort stishovite confirmed using solid-state silicon-29 Nuclear Magnetic Resonance. - *Meteoritics*, 23, p.289.
- NICOLAYSEN, L.O., FERGUSON, J. (1990): Cryptoexplosion structures, shock deformation and siderophile concentration related to explosive venting of fluids associated with alkaline ultramafic magmas. - *Tectonophysics*, 171, 303-335.
- NICOLAYSEN, L.O., REIMOLD, W.U. (1987): Shatter cones revisited (working paper). *Contr. to Int. Worksh. on Cryptoexpl. and Catastr. in the Geol. Rec.*, Parys, July 1987. - Section N2, 8pp. BPI Geophysics, Univ. of the Witwatersrand.
- NICOLAYSEN, L.O., REIMOLD, W.U. - editors (1990): Cryptoexplosions and Catastrophies in the Geological Record, with a special focus on the Vredefort Structure (*Proc. of an Int. Worksh.*, Parys, July 1987). - *Tectonophysics*, 171, No. 1/4, 422pp.
- NICOLAYSEN, L.O., BURGER, A.J., Van Niekerk, C.B. (1963): The origin of the Vredefort structure in the light of new isotopic data. - *Abstr. Int. U. Geodes. and Geophys. 13th Gen. Ass.*, Berkeley.
- REIMOLD, W.U. (1990): The controversial microdeformations in quartz from the Vredefort Structure, South Africa. - *S.Afr. J. Geol.*, 93, 645-663.
- REIMOLD, W.U. (1991): Geochemistry of pseudotachylite from the Vredefort Structure, South Africa. - *N. Jb. Miner. Abh.*, 162, 151-184.
- REIMOLD, W.U., WALLMACH, T. (1991): The Vredefort Structure under discussion. - *S.Afr. J. Sci.* (in press).
- REIMOLD, W.U., FLETCHER, P., Snowden, P.A., Wilson, J.D. (1986): Pseudotachylite - a general Witwatersrand phenomenon. - *Lunar Planet. Sci.*, XVII, 701-702. *The Lunar and Planet. Inst.*, Houston.

- REIMOLD, W.U., COLLISTON, W.P., ROBERTSON, A.S. (1988): Chronological and structural work in the Vredefort Dome. - Ext. Abst., Geocongress '88, Durban, Geol. Soc. S.Afr., pp.501-504.
- REIMOLD, W.U., HORSCH, H., DURRHEIM, R.J. (1990a): The 'Bronzite'-Granophyre from the Vredefort Structure - a detailed analytical study and reflections on the origin of one of Vredefort's enigmas. - Proc. 20th Lunar Planet. Sci. Conf., pp.433-450.
- REIMOLD, W.U., FLETCHER, P., FERREIRA, C.A.M., COLLISTON, W.P. (1990b): The Vredefort Structure - new results, with a focus on structural aspects of the Vredefort dome and surrounding areas of the Witwatersrand basin. - Int. Workshop on Meteorite Impact on the Early Earth, Perth, Sept. 1990, Lunar and Planet. Inst., Huston, Contr.No. 746, pp.38-39.
- REIMOLD, W.U., JESSBERGER, E.K., STEPHAN, T. (1990c): $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of pseudotachylite from the Vredefort Structure, South Africa. - Tectonophysics, 171, 139-152.
- REIMOLD, W.U., STEPHAN, T., JESSBERGER, E.K. (1990d): Testing $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ post-2 Ga ages for pseudotachylite from the Vredefort structure. - VII. Int. Conf. on Geochron., Cosmochron. and Isotop. Geol., Canberra, September 1990. Geol. Soc. Aust. Abstr., No. 27, p.82.
- SLAWSON, W.F. (1976): Vredefort core: a cross section of the upper crust? - Geochim. Cosmochim. Acta, 40, 117-121.
- STANISTREET, I.G., MCCARTHY, T.S. (1991): Changing tectono-sedimentary scenarios relevant to the development of the Late Archaean Witwatersrand Basin. - Econ. Geol. Res. Unit, Univ. of the Witwatersrand, Inf.Circ. No. 233, 28pp.
- STEPTO, D. (1990): The geology and gravity field in the central core of the Vredefort structure. - Tectonophysics, 171, 75-103.
- WALRAVEN, F., ARMSTRONG, R.A., KRUGER, F.J. (1990): A chronostratigraphic framework for the north-central Kaapvaal craton, the Bushveld Complex and the Vredefort structure. - Tectonophysics, 171, 23-48.

DRUCK-TEMPERATUR-ENTWICKLUNG PHENGITFÜHRENDER EKLOGITE

von

Hans-Joachim Massonne ⁺⁾

Vortrag vor der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft am 21. Nov. 1990

Zusammenfassung

Thermodynamische Berechnungen von Mineralgleichgewichten, an denen Granat-, Omphazit- und Phengitkomponenten beteiligt sind, wurden angewandt, um die P-T-Entwicklung phengitführender Eklogite aufzuklären. Zu diesem Zweck waren zunächst die thermodynamischen Eigenschaften reinen Hedenbergits und der Mischreihe Diopsid-Hedenbergit aus experimentellen Daten abgeleitet sowie reale Aktivitätsmodelle für die an den betrachteten Reaktionen beteiligten Komponenten in den Phasen Granat, Phengit und C2/c- und P2/n-Omphazit aufgestellt worden. Weiterhin wurde eine geohygrometrische Methode diskutiert, die auf thermodynamischen Berechnungen unter zusätzlicher Beteiligung der Amphibolkomponente Tremolit beruht.

Die Anwendung der Geothermobarometrie auf Eklogite der Kykladeninsel Sifnos und auf einen Eklogit des kalifornischen Franciscan führte zu prograden Metamorphosepfaden entlang eines Geotherms von etwa 6.5°C/km. Dabei wurden Maximaldrucke nahe 27 kbar erreicht. Es wird angenommen, daß derartige P-T-Bedingungen typisch sind für die Bildung von Eklogiten in Subduktionszonen. Dagegen weisen Eklogite der Sesia Zone sowie weitere Eklogite des Franciscan auf P-T-Pfade, die durch mehr oder weniger vertikale Versenkung kontinentaler Kruste bis in Tiefen von etwa 70 km erklärt werden. Die angewandte Geohygrometrie deutet auf die häufige Anwesenheit einer wässrigen Fluidphase bei der Eklogitbildung hin, sofern es sich um Metamorphosedrucke nahe 20 kbar handelt.

Summary

Thermodynamic calculations of mineral equilibria, involving components of garnet, omphacite, and phengite, were applied to decipher the P-T-history of phengite-bearing

+) Anschrift des Verfassers
Dr. Hans-Joachim Massonne
Institut für Mineralogie, Ruhr-Universität Bochum
Universitätsstraße 150
D-4630 Bochum 1, BRD

eclogites. For that purpose, the thermodynamic properties of the endmember hedenbergite and the diopside-hedenbergite solid solution were derived from experimental data. In addition, mixing models for components of garnet, phengite, C2/c-omphacite, and P2/n-omphacite were presented. Moreover, a geohygrometric method was discussed applying thermodynamic calculations which involve tremolite as additional component.

The application of geothermobarometry to eclogites from the island of Sifnos, Greek Cyclades, and from the Franciscan, California, led to prograde metamorphic paths along a geotherm of about 6.5°C/km. A maximum pressure close to 27 kbar was reached in both cases. It is supposed, that such P-T-conditions are typical of the formation of eclogites in subduction zones. In contrast to that, the P-T- paths of eclogites from the Sesia Zone, Western Alps, and further eclogites from the Franciscan point to a more or less vertical burial of continental crust into depths of about 70 km. The geohygrometry applied supports the usual presence of hydrous fluids during eclogite formation as far as a metamorphic pressure range around 20 kbar is concerned.

1. Einführung

Die detaillierte Aufklärung der Metamorphoseentwicklung eklogitischer Gesteine bereitete bislang große Schwierigkeiten. Zwar gelingt es mit Hilfe der von RÜHEIM und GREEN (1974) sowie ELLIS und GREEN (1979) experimentell kalibrierten Verteilung von Fe^{2+} und Mg auf Granat und Omphazit, die Metamorphosetemperaturen relativ genau abzuschätzen, die zugehörigen Drucke blieben aber in vielen Fällen petrologisch gut untersuchter Eklogite ungewiß. Ausnahmen stellen die eher seltenen Gesteine dar, in denen Omphazit mit Plagioklas und Quarz oder mit Paragonit und Disthen koexistiert. In diesen Fällen kann jeweils ein Geobarometer zur Anwendung gebracht werden, welches auf der Reaktionsgleichung: Jadeit (in Omphazit) + Quarz = Albit (in Plagioklas), bzw. Disthen + Jadeit (in Omphazit) + H_2O = Paragonit (in Hellglimmer) beruht. Kürzlich stellte jedoch MASSONNE (1990, 1991b) eine geothermobarometrische Methode vor, welche sich der simultanen Berechnung von Mineralgleichgewichten, an denen ausschließlich Komponenten der Phasen Granat, Omphazit und Phengit beteiligt sind, mittels des intern konsistenten thermodynamischen Datensatzes von BERMAN (1988) bedient. Mit ihrer Hilfe gelingt es zumindestens im Fall von phengitführenden Eklogiten, Druck- und Temperaturbedingungen für die Bildung dieser Gesteine zu ermitteln.

Im folgenden wird die angesprochene thermochemische Berechnung von Metamorphosedruck und Temperatur erläutert. Die hier vorgestellte geothermobarometrische Methode enthält gegenüber der Arbeit von MASSONNE (1991b) Verbesserungen bedingt durch die Einführung realer Mischungsmodelle insbesondere für Komponenten der Phasen Granat und Omphazit. Weitere Verbesserungen beziehen sich auch auf die bereits von MASSONNE (1991b) erwähnte Möglichkeit, im Fall von phengitführenden Eklogiten, welche zudem Amphibol und eine andere Phase wie Quarz enthalten, Geohygrometrie zu betreiben. Anschließend wird die neue Methode der Geothermobarometrie und Geohygrometrie auf ausgewählte Hochdruckgesteine beispielhaft angewandt. Die für die Entstehung phengitführender Eklogite generell relevanten Metamorphosepfade sollen abschließend besprochen werden.

2. Methode der Geothermobarometrie angewandt auf die Paragenese Granat-Omphazit-Phengit

Metamorphe Gesteine unterliegen während ihres durch geodynamische Prozesse verursachten Transports durch Erdkruste und Mantel einer fortwährenden Veränderung durch Silikatreaktionen. Nicht immer ist dies gleichbedeutend mit der Bildung einer neuen Mineralparagenese, aus der dann auf P-T-Bedingungen im Bereich ihres Stabilitätsfeldes geschlossen werden kann. Gerade im Fall von Eklogiten sind einige Paragenesen, wie beispielsweise die häufige Mineralassoziaton Granat-Omphazit-Phengit, über einen sehr weiten P-T-Bereich stabil. Dennoch laufen auch bei den P-T-Bedingungen für das stabile Auftreten der genannten Paragenese Mineralreaktionen ab, welche die Zusammensetzungen von Granat, Omphazit und Phengit verändern, so daß diese nach erfolgter Gleichgewichtseinstellung kritisch für die genaue Ermittlung von P-T-Bedingungen sind. Bereits bei ausschließlicher Berücksichtigung der Granatkomponenten Almandin, Pyrop und Grossular, der Omphazitkomponenten Diopsid und Hedenbergit sowie der Kalihellglimmerkomponenten Muscovit und Al-Seladonit (siehe Tab. 1) lassen sich vier Mineralgleichgewichte formulieren, deren zugehörige P-T-Kurven sich in einem invarianten Punkt schneiden (Abb. 1) und damit einen P-T-Wert festlegen.

2.1 Thermodynamische Grundlagen

Die grundlegende thermodynamische Beziehung zur Berechnung der P-T-Lage von Gleichgewichtskurven ist : $0 = \Delta G_{p,T} + RT \cdot \ln K$. Dabei bezieht sich $\Delta G_{p,T}$ nur auf die thermochemischen Eigenschaften der reinen Endglieder der Minerale, welche eine Reaktion eingehen. K ist die Gleichgewichtskonstante, die beispielsweise im Fall der Reaktion $n \cdot A + m \cdot B = C$ durch die Aktivitäten (a) der beteiligten Endgliedkomponenten (A,B,C) in den zugehörigen Silikatphasen (X,Y,Z) wie folgt ausgedrückt wird: $K = a_{c \text{ in } Z} / (a_{A \text{ in } X}^n \cdot a_{B \text{ in } Y}^m)$. In einigen Fällen ist die Beschreibung der Aktivität eines Silikatendglieds in einem Mischkristall mittels eines idealen Aktivitätsmodells (siehe Tab. 1) ausreichend. Vielfach ist es aber erforderlich, die aus dem idealen Modell erhaltene Aktivität mit einem Aktivitätskoeffizienten γ zu multiplizieren, der von P, T und der Zusammensetzung abhängig ist. Die Berücksichtigung von γ führt zu realen Aktivitätsmodellen. In dieser Arbeit wurde auf Formulierungen solcher Modelle mit Hilfe von Margules-Parametern (W^G) zurückgegriffen. Unter Zugrundelegung einer binären Mischreihe der Komponenten 1 und 2 kann der Aktivitätskoeffizient für die Komponente 1 wie folgt beschrieben werden:

$$RT \cdot \ln \gamma_1 = (W_{1,2}^G + 2 \cdot (W_{2,1}^G - W_{1,2}^G) \cdot X_1) \cdot X_2^2.$$

Im Fall komplexer Mischkristalle wird auf die Diskussion von JACKSON (1989) hingewiesen.

Insbesondere durch die simultane Auswertung der zahlreichen in den vergangenen Jahrzehnten durchgeführten Hochdruckexperimente, welche zu P-T-Kurven vieler Silikatreaktionen geführt haben, konnten intern konsistente Datensätze erarbeitet werden, welche die thermochemischen Daten (ΔH_f° , S° , V° sowie c_p -, α_p - und β_T -Funktionen) wichtiger Silikatendglieder enthalten. In dieser Arbeit wird auf den von BERMAN (1988) erarbeiteten Datensatz sowie auf die von BROWN et al. (1988) beschriebene Computer-Software zurückgegriffen, um die P-T-Lagen der in Abb. 1 dargestellten Gleichgewichte zu errechnen. BERMAN's Datensatz enthält bereits die

thermochemischen Eigenschaften der reinen Phasen Almandin, Pyrop, Grossular, Diopsid und Muscovit. Die dazu kompatiblen Daten für das Glimmerendglied Al-Seladonit wurden kürzlich von MASSONNE (1990, 1991a) zusammen mit Aktivitätsmodellen für die Muscovit- und Al-Seladonit-Komponente in Phengit des Systems K_2O - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O (KMASH) ermittelt. Reale Aktivitätsmodelle für Granatendglieder verschiedener binärer Al-Granatmischreihen sowie natürlichen Al-Granats wurden ebenfalls bereits in der Literatur vorgestellt (siehe GANGULY und SAXENA, 1987). Vorschläge zu realen Aktivitätsmodellen verschiedener Klinopyroxenendglieder in unterschiedlichen Mischreihen liegen vor (siehe WOOD, 1987; DAVIDSON und LINDSLEY, 1989).

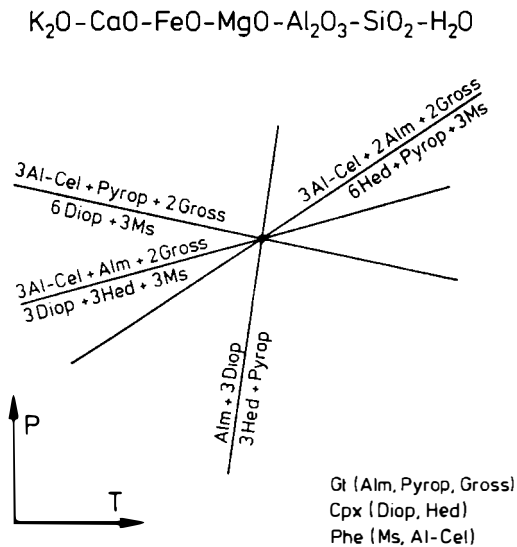


Abb. 1: Schematischer P-T-Verlauf von Gleichgewichtskurven, welche durch den Gehalt an Almandin-, Pyrop- und Grossular-Komponente in Granat, Diopsid- und Hedenbergit-Komponente in Klinopyroxen sowie Muscovit- und Al-Seladonit-Komponente in koexistierendem Phengit festgelegt werden.

2.2 Thermodynamische Daten für Hedenbergit und Aktivitätsmodelle für Klinopyroxenkomponenten in natürlichen Omphaziten der Raumgruppen C2/c und P2/n

Die angestrebten Berechnungen der in Abb. 1 dargestellten Mineralgleichgewichte erforderte die Ermittlung der thermodynamischen Daten für das Endglied Hedenbergit, um diese dem Datensatz von BERMAN (1988) hinzuzufügen. Zwar wurden in der Vergangenheit bereits mehrfach Angaben zu den thermochemischen Eigenschaften reinen Hedenbergits gemacht (z.B. DAVIDSON und LINDSLEY, 1989), die gesuchten Daten dieses Endglieds mußten aber für die beabsichtigten Berechnungen mit den intern konsistenten Mineraldaten von BERMAN vereinbar sein. Deshalb wurde unter Verwendung von BERMAN's Almandin-, Pyrop- und Diopsid-Daten eine erneute

Tab. 1. Zusammensetzungen sowie ideale Mischungsmodelle zur Berechnung von Aktivitäten der in Abb. 1 aufgeführten Komponenten der Phasen Muscovit, Granat und Klinopyroxen sowohl der Raumgruppe C2/c wie auch P2/n sowie der Tremolitkomponente in Amphibol. Die chemischen Symbole beziehen sich auf den Gehalt des betreffenden Elements pro Formeleinheit der entsprechenden Phase. ■ = Leerstelle in der Hellglimmer- und Amphibolstruktur, t und o = tetraedrisch bzw. oktaedrisch koordiniert. Abkürzungen wie in Abb. 1. Trem = Tremolit.

Ms	$\text{KAl}_2\blacksquare[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$	Alm	$\text{Fe}^{2+}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$
Al-Cel	$\text{KMgAl}\blacksquare[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$	Pyrop	$\text{Mg}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$
		Gross	$\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$
Hed	$\text{CaFe}^{2+}[\text{Si}_2\text{O}_6]$		
Diop	$\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$	Trem	$\blacksquare\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_6\text{O}_{22}](\text{OH})_2$

$$\begin{aligned}
 a_{\text{Ms}} &= (\text{Al}^{\text{o}}/2)^2 \cdot \text{Al}^{\text{t}} \cdot \blacksquare \cdot \text{K}/(\text{K} + \text{Na} + \text{Ca} + \text{Ba}) \\
 a_{\text{Al-Cel}} &= \text{Mg}^2 \cdot (\text{Al}^{\text{o}}/(\text{Al}^{\text{o}} + \text{Fe}^{3+} + \text{Cr}))^2 \cdot (1 - \text{Al}^{\text{t}}) \cdot \blacksquare \cdot \text{K}/(\text{K} + \text{Na} + \text{Ca} + \text{Ba}) \\
 \\
 a_{\text{Alm}} &= (\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Mn} + \text{Mg} + \text{Ca}))^3 \cdot (\text{Al}/(\text{Al} + \text{Fe}^{3+} + \text{Cr}))^2 \\
 a_{\text{Pyrop}} &= (\text{Mg}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Mn} + \text{Mg} + \text{Ca}))^3 \cdot (\text{Al}/(\text{Al} + \text{Fe}^{3+} + \text{Cr}))^2 \\
 a_{\text{Gross}} &= (\text{Ca}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Mn} + \text{Mg} + \text{Ca}))^3 \cdot (\text{Al}/(\text{Al} + \text{Fe}^{3+} + \text{Cr}))^2 \\
 \\
 a_{\text{Hed(C2/c)}} &= (\text{Fe}^{2+} - (1 - (\text{Ca} + \text{Na})) \cdot (\text{Fe}^{2+}/\text{Mg} + \text{Fe}^{2+} + \text{Mn})) \cdot \text{Ca} \cdot (1 - \text{Al}^{\text{t}}) \\
 a_{\text{Diop(C2/c)}} &= (\text{Mg} - (1 - (\text{Ca} + \text{Na})) \cdot (\text{Mg}/\text{Mg} + \text{Fe}^{2+} + \text{Mn})) \cdot \text{Ca} \cdot (1 - \text{Al}^{\text{t}}) \\
 a_{\text{Hed(P2/n)}} &= (\text{Fe}^{2+} - (1 - (\text{Ca} + \text{Na})) \cdot (\text{Fe}^{2+}/\text{Mg} + \text{Fe}^{2+} + \text{Mn})) \cdot (1 - \text{Al}^{\text{t}}) \\
 a_{\text{Diop(P2/n)}} &= (\text{Mg} - (1 - (\text{Ca} + \text{Na})) \cdot (\text{Mg}/\text{Mg} + \text{Fe}^{2+} + \text{Mn})) \cdot (1 - \text{Al}^{\text{t}}) \\
 \\
 a_{\text{Trem}} &= (\text{Si}/8)^{\text{t}} \cdot (\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+} + \text{Mn}))^5 \cdot (\text{Ca}/2)^2 \cdot \blacksquare
 \end{aligned}$$

Auswertung von Experimenten zum Gleichgewicht Almandin + Diopsid = Pyrop + Hedenbergit vorgenommen, um ΔH_f° und S° von Hedenbergit zu bestimmen. Das Molvolumen von Hedenbergit (WOOD, 1987) konnte zu diesem Zweck vorgegeben werden. Seine P-T-Abhängigkeit sollte derjenigen von Diopsid entsprechen, wie sie von BERMAN (1988) angegeben wurde. Die hier verwandte c_p -Funktion für Hedenbergit ergibt sich aus der Schätzmethode von BERMAN und BROWN (1985). In Verbindung mit der Bestimmung der thermodynamischen Eigenschaften von Hedenbergit wurde gleichzeitig ein reales Mischungsmodell für die Komponenten Hedenbergit und Diopsid der entsprechenden binären Klinopyroxenmischreihe abgeleitet.

Die experimentellen Ergebnisse von ELLIS und GREEN (1979) sowie PATTISON und NEWTON (1989) zum Fe^{2+} -Mg-Austausch zwischen Granat-Klinopyroxen-Paaren wurden erneut ausgewertet. Dabei kamen zwei verschiedene Mischungsmodelle für ternäre Al-Granate (I und II der Tabelle 2 ohne Spessartin) zur Anwendung.

Tab. 2. Margules-Parameter W^G (in J/Mol) zweier unterschiedlicher Mischungsmodelle (I und II) und Molzahlen zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten von Komponenten (i,j) der Phasen Granat (Almandin = 1, Pyrop = 2, Grossular = 3, Spessartin = 4) und Klinopyroxen (Diopsid = 1, Hedenbergit = 2, Jadeit + Akmit = 3, Enstatit + Ferrosilit = 4) der Raumgruppen C2/c und P2/n nach der unten aufgeführten Gleichung. Temperatur und Druck sind in K und kbar anzugeben. Die Quellen zu den verschiedenen Mischungsparametern sind im Text angegeben. Die chemischen Symbole beziehen sich auf den Gehalt des betreffenden Elements pro Formeleinheit der entsprechenden Phase. $X_{Mg} = Mg/(Mg + Fe^{2+})$.

	i-j Granat	
	I	II
1-2	-5255 - 3·P	2500 - 3·P
2-1	12050 + 30·P	12550 + 30·P
1-3	4561 + 100·P	12550 - 100·P
3-1	-3025	4200
1-4	1200	1200
4-1	1200	1200
2-3	4184 - 15.606·T + 100·P	13400 + 100·P
3-2	16933	46900
2-4	12552	12552
4-2	12552	12552
3-4	0	0
4-3	0	0

Omphazit (gegenüber Modell I geänderte Werte für II in geschweiften Klammern)

	I (C2/c)	II (P2/n)
1-2	17000 {15000}	17000 {15000}
2-1	-6000 {-9000}	-6000 {-9000}
1-3	24500 + 7·T	0
3-1	-5700 + 25·T	0
1-4	(26125-38.43·P)· X_{Mg} + (18682-86.4·P)· X_{Fe_2} +	
4-1	(32301-6.7·P)· X_{Mg} + (20001-27.1·P)· X_{Fe_2} +	
2-3	34500 + 7·T {35500 + 7·T}	10000 {11000}
3-2	4300 + 25·T {5300 + 25·T}	10000 {11000}
2-4	(26125-38.43·P)· X_{Mg} + (18682-86.4·P)· X_{Fe_2} +	
4-2	(32301-6.7·P)· X_{Mg} + (20001-27.1·P)· X_{Fe_2} +	
3-4	-5700 + 25·T + (26125-38.43·P)· X_{Mg} + + (18682-86.4·P)· X_{Fe_2} +	(26125-38.43·P)· X_{Mg} + + (18682-86.4·P)· X_{Fe_2} +
4-3	24500 + 7·T + (32301-6.7·P)· X_{Mg} + + (20001-27.1·P)· X_{Fe_2} +	(32301-6.7·P)· X_{Mg} + + (20001-27.1·P)· X_{Fe_2} +

Fortsetzung von Tab. 2.

Granat: $X_1 = \text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Mn} + \text{Mg} + \text{Ca})$, $X_2 = \text{Mg}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Mn} + \text{Mg} + \text{Ca})$,
 $X_3 = \text{Ca}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Mn} + \text{Mg} + \text{Ca})$, $X_4 = \text{Mn}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Mn} + \text{Mg} + \text{Ca})$

Omphazit: $X_1 = \text{Ca} \cdot X_{\text{Mg}}$ $X_2 = \text{Ca} \cdot X_{\text{Fe}^{2+}}$ $X_3 = \text{Na}$ $X_4 = 1 - (\text{Ca} + \text{Na})$

$$\begin{aligned} RT \cdot \ln \gamma_1 = & 2W_{2-1}^G \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot (1-X_1) + W_{1-2}^G \cdot X_2^2 \cdot (1-2X_1) + \\ & 2W_{3-1}^G \cdot X_1 \cdot X_3 \cdot (1-X_1) + W_{1-3}^G \cdot X_3^2 \cdot (1-2X_1) + \\ & 2W_{4-1}^G \cdot X_1 \cdot X_4 \cdot (1-X_1) + W_{1-4}^G \cdot X_4^2 \cdot (1-2X_1) - \\ & 2X_2 \cdot X_3 \cdot (X_3 \cdot W_{2-3}^G + X_2 \cdot W_{3-2}^G) - \\ & 2X_2 \cdot X_4 \cdot (X_4 \cdot W_{2-4}^G + X_2 \cdot W_{4-2}^G) - \\ & 2X_3 \cdot X_4 \cdot (X_4 \cdot W_{3-4}^G + X_3 \cdot W_{4-3}^G) + \\ & W_{1-2-3}^G \cdot X_2 \cdot X_3 \cdot (1-2X_1) + W_{1-2-4}^G \cdot X_2 \cdot X_4 \cdot (1-2X_1) + \\ & W_{1-3-4}^G \cdot X_3 \cdot X_4 \cdot (1-2X_1) - 2W_{2-3-4}^G \cdot X_2 \cdot X_3 \cdot X_4 \end{aligned}$$

$$W_{1-2-3}^G = (W_{12}^G + W_{21}^G + W_{13}^G + W_{31}^G + W_{23}^G + W_{32}^G) / 2$$

Zur Berechnung der anderen Aktivitätskoeffizienten sind die den Komponenten zugeordneten Zahlen 1 bis 4 lediglich systematisch zu vertauschen.

Tab. 3: Thermodynamische Größen pro Mol des Endglieds Hedenbergit bei Standardbedingungen nach verschiedenen Quellen. $V(T,P) = V^\circ + a(T-298) + b(T-298)^2 - (c(P-1) + d(P-1)^2)$

ΔH_f° kJ	S° J/K	V° J/bar	$a(\sigma)$ $10^{-6}/K$	b $10^{-10}/K^2$	$c(\beta)$ $10^{-7}/\text{bar}$	d $10^{-12}/\text{bar}^2$	Quellen
-	170.29	6.827	29.8	-	8.33	-	DAVIDSON & LINDSLEY (1989)
-2837.50	174.2	6.788	38.9	-	8.2	-	PATTISON & NEWTON (1989)
-2843.45	175.0	6.795	38.9	-	8.2	-	HOLLAND und POWELL (1990)
-2846.8	170.8	6.788	27.8	83	8.7	1.7	Diese Arbeit - Modellsatz I
-2850.2	169.4	6.788	27.8	83	8.7	1.7	Diese Arbeit - Modellsatz II

Die Daten für das Modell I wurden aus der Arbeit von GANGULY und SAXENA (1987) bezogen. Das Modell II stammt aus WOOD (1987). Beim Heranziehen der experimentellen Daten wurden folgende Einschränkungen hinsichtlich der beteiligten Klinopyroxene gemacht. Die Gehalte pro Formeleinheit von Si sollten größer als 1.75 und diejenigen von Na kleiner als 0.06 sein. Ferner müßte die Summe von Ca+Na größer als 0.75 und damit der Gehalt an Orthopyroxenkomponente der Klinopyroxene weniger als 25 Mol% betragen. Dadurch wurden nur 19 Messungen von ELLIS und GREEN (1979) ausgewertet, welche bei Temperaturen zwischen 750° und 1300°C und Drucken von 24 und 30 kbar durchgeführt worden waren. Hinzu kamen 29 Datenpunkte von PATTISON und NEWTON (1989), wobei die Mehrzahl dieser Daten jeweils einem Mittel von Werten aus 2 Experimenten entsprach. Die Ergebnisse von PATTISON und NEWTON (1989) waren im Temperaturbereich zwischen 800° und 1200°C bei Drucken von 15 und 29 kbar erzielt worden. Obwohl die Einschränkung der Jadeit- und Orthopyroxen-Gehalte in den herangezogenen Klinopyroxenen auch die Annahme einer idealen Mischung dieser Komponenten in Klinopyroxen gerechtfertigt hätte, wurde bereits ein reales Mischungsmodell vorgegeben, das dem endgültigen Modell für C2/c-Pyroxene (Tab. 2) schon weitgehend entsprach. Zur thermodynamischen Beschreibung der binären Mischreihe Diopsid-Jadeit konnte auf Messungen von GASPARIK (1985) zurückgegriffen werden. Das durch eine Redlich-Kister-Gleichung ausgedrückte reale Mischungsmodell von GASPARIK (1985) wurde allerdings in eine Formulierung mittels Margules-Parameter umgesetzt. Die Beschreibung des realen Verhaltens der Mischreihe Hedenbergit-Jadeit beruhte zunächst auf der Annahme, daß es der Diopsid-Jadeit-Mischung entspricht. Weiterhin konnte für Mischungen zwischen den Klinopyroxenkomponenten Diopsid und Hedenbergit und den Orthopyroxenkomponenten Enstatit und Ferrosilit auf Margules-Formulierungen von DAVIDSON und LINDSLEY (1989) zurückgegriffen werden. Allerdings wurden die beiden Orthopyroxenkomponenten zu einer Komponente zusammengefaßt werden, wobei die entsprechenden Margules-Parameter, wie in Tab. 2 angegeben, mit dem relativen Molenbruch für $Fe^{2+} = Fe^{2+} / (Mg + Fe^{2+})$, bzw. Mg, multipliziert und anschließend addiert wurden. Das Verhalten der Mischreihe Jadeit-Orthopyroxen wurde versuchsweise durch Addition der Margules-Parameter der Mischreihen Jadeit-Diopsid und Diopsid-Orthopyroxen beschrieben (Tab. 2). Die Margules-Parameter für die verschiedenen ternären Klinopyroxenmischreihen konnte durch Addition der entsprechenden Parameter der binären Mischungen erhalten werden (Tab. 2). Der Einbau von Al anstelle von Si wurde als pseudoideale Mischung (siehe Tab. 1) angesehen. Dies unterstützen experimentelle Untersuchungen zur Mischreihe Diopsid-CaAl₂SiO₆ (siehe GANGULY und SAXENA, 1987).

Zur Ermittlung der gesuchten thermodynamischen Größen (ΔH_i^0 , S^0 und W^G) der Diopsid-Hedenbergit-Mischreihe wurden geschätzte Werte vorgegeben und daraus Temperaturen errechnet, die mit denjenigen der zugehörigen Experimente verglichen wurden. Nach mehreren iterativen Schritten konnte ein Minimum der Abweichung zwischen den experimentell bestimmten und den errechneten Temperaturen beobachtet werden. Dabei zeigte es sich, daß bei getrennter Betrachtung der Daten von ELLIS und GREEN (1979) einerseits und der Werte von PATTISON und NEWTON (1989) andererseits etwa identische Ergebnisse erzielt worden wären. Die ermittelten thermodynamischen Eigenschaften des Hedenbergitendglieds sind in Tab. 3 aufgeführt. Sie stimmen relativ gut mit früheren Angaben anderer Autoren überein. Die beiden angewandten Al-Granatmischungsmodelle besitzen nur einen geringen Einfluß auf die abgeleiteten thermodynamischen Eigenschaften von Hedenbergit. Dies gilt auch für

die Beschreibung des realen Mischungsverhaltens der Diopsid-Hedenbergit Mischreihe mittels Margules-Parameter (siehe Tab. 2). In beiden Fällen bestätigte sich das von PATTISON und NEWTON (1989) vorhergesagte deutlich asymmetrische Mischungsverhalten. Demgegenüber hatten BISHOP (1980) und SAXENA et al. (1986) ein symmetrisches Mischungsmodell ($W_{1,2}^G = W_{2,1}^G$) mit einem P-T-unabhängigen Margules-Parameter nahe 12 kJ/Mol abgeleitet. Auch DAVIDSON und LINDSLEY (1989) benutzten ein symmetrisches Modell jedoch mit einem W^G von nur 3.3 kJ/Mol.

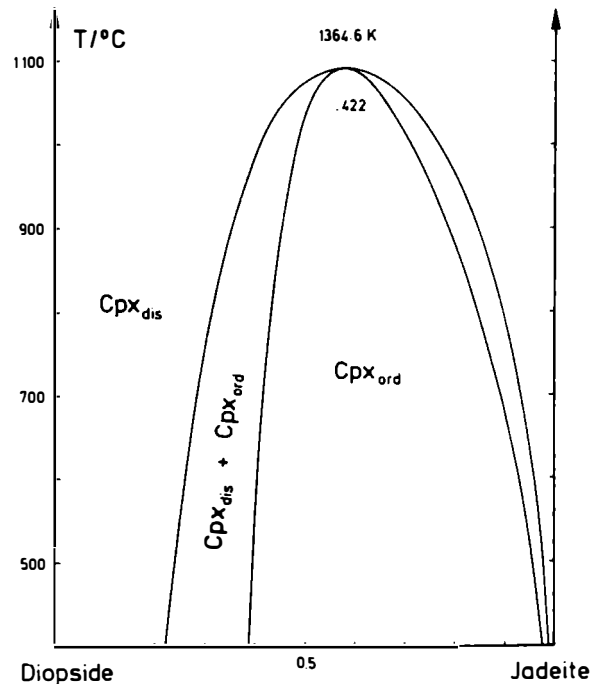


Abb. 2: Phasendiagramm für die binäre Mischreihe Diopsid - Jadeit. Die dargestellten Gleichgewichtsbeziehungen der in den Raumgruppen C2/c und P2/n kristallisierenden Klinopyroxene (Cpx_{dis} und Cpx_{ord}) wurden mittels der Aktivitäten und Aktivitätskoeffizienten der betreffenden Endglieder errechnet, welche sich aus den Angaben der Tabellen 1 und 2 ergeben.

Während die bislang betrachteten Klinopyroxene in der Raumgruppe C2/c kristallisieren, können intermediäre Mischglieder zwischen den Endgliedern Jadeit und Diopsid-Hedenbergit eine Symmetrieerniedrigung aufgrund von Kationenordnung erleiden. Solche Klinopyroxene der Raumgruppe P2/n zeigen ein Mischungsverhalten, das durch das in Tab. 1 angegebene pseudoideale Aktivitätsmodell annähernd beschrieben werden kann. Dies konnte HOLLAND (1983) zumindestens für die binäre Mischreihe Jadeit-Diopsid durch Hochdruckexperimente aufzeigen. Unter Annahme der Gültigkeit eines solchen pseudoidealen Aktivitätsmodells für P2/n-Pyroxene und des Mischungsverhaltens für C2/c-Pyroxene nach Tab. 2 wurde ein Phasendiagramm für die Mischreihe Jadeit-Diopsid berechnet (Abb. 2). Dieses Phasendiagramm zeigt

eine relativ große Ähnlichkeit mit solchen, die aus natürlichen Klinopyroxenen gewonnen wurden (z.B. CARPENTER, 1980). Damit scheint der gemachte Ansatz zum thermodynamischen Mischungsverhalten von C2/c- und P2/n-Diopsid-Jadeit-Mischkristallen vernünftig zu sein.

Das thermodynamische Mischungsverhalten der Reihe Hedenbergit-Jadeit konnte schließlich aus natürlichen, in der Literatur beschriebenen Granat-Omphazit-Paaren phengitführender Eklogite abgeleitet werden. Zu diesem Zweck wurden mehr als 30 Literaturstellen herangezogen, wobei die Bildungstemperaturen dieser Mineralpaare häufig nach der von RÄHEIM und GREEN (1974) ermittelten Mg-Fe²⁺-Verteilung auf Granat und Omphazit bestimmt worden waren. Da bei der angesprochenen Auswertung Al-Granate auftraten, welche auch etwas Spessartinkomponente enthielten, mußte zunächst das thermodynamische Mischungsverhalten solcher Mn-haltiger Al-Granate berücksichtigt werden. Die Angaben, die GANGULY und SAXENA (1987) zu den binären Mischreihen Spessartin-Grossular und Spessartin-Pyrop gemacht hatten, wurden übernommen, um die zuvor benutzten ternären Al-Granatmischungsmodelle zu erweitern (siehe Tab. 2). Zudem konnte auf Daten von POWNCEBY et al. (1987) für die Mischreihe Spessartin-Almandin (Tab. 2) zurückgegriffen werden. Unter Verwendung des erweiterten quaternären Al-Granatmischungsmodells I führte die Addition von 10 kJ zu den zuvor verwendeten Margules-Parametern für die Mischreihe Hedenbergit-Jadeit, welche denjenigen der Mischreihe Diopsid-Jadeit anfangs gleichgesetzt worden waren, sowohl für C2/c- wie auch P2/n-Pyroxene zu brauchbaren Ergebnissen. Die zurückgerechneten Temperaturen entsprachen im Mittel denjenigen der herangezogenen Literaturstellen. Im Fall des erweiterten Al-Granatmischungsmodells II war eine entsprechende Addition von 11 kJ erforderlich.

2.3 Aktivitätsmodelle für Muscovit und Al-Seladonit in natürlichen Kalihellglimmern

Die von MASSONNE (1991a) abgeleiteten Aktivitätsmodelle für die Muscovit- und Al-Seladonit-Komponente in Hellglimmern des *KMASH*-Systems wurden um den Faktor $K/(K+Na+Ca+Ba)$ erweitert, da in natürlichen Phengiten neben Kalium weitere Kationen in der Glimmerzwischenschicht vorhanden sind. Zudem wurde dem Aktivitätsmodell von Al-Seladonit der Faktor $(Al^o/(Al^o+Fe^{3+}+Cr))^2$ beigefügt, der die partielle Substitution von oktaedrisch koordiniertem Al durch Fe³⁺ und Cr berücksichtigt. Beide Faktoren ergeben sich aus der Annahme idealer Mischbarkeit. Die Mischreihe Muscovit-Paragonit verhält sich aber keinesfalls ideal. Dies konnten beispielsweise CHATTERJEE und FLUX (1986) experimentell zeigen. Ihre Redlich-Kister-Formulierung wurde übernommen, um die idealen Mischungsmodelle sowohl für Muscovit, wie auch für Al-Seladonit (Tab. 1) mit einem Aktivitätskoeffizienten zu multiplizieren, der ausschließlich den K-Na-Austausch in natürlichen Phengiten berücksichtigt. Allerdings übt dieser Koeffizient keinen Einfluß auf die P-T-Lage der in Abb. 1 dargestellten Gleichgewichte aus. Auch das thermodynamische Verhalten von Mischungen aus Fe²⁺- und Mg-Silikatendgliedern ist häufig nicht ideal (NAVROTSKY, 1987). Deshalb wurde das Al-Seladonitmodell zusätzlich mit einem Aktivitätskoeffizienten multipliziert, um die Fe²⁺-Al-Seladonit-Komponente in natürlichen Phengiten zu berücksichtigen. Dieser Koeffizient konnte wie folgt formuliert werden: $RT \cdot \ln \gamma = W^{G^*} \cdot X_{Fe^{2+}}^2$. Für W^{G^*} wurden in Analogie zu anderen Mg-Fe²⁺-Silikatmischungen Werte zwischen 0 und 10 kJ/Mol probeweise eingesetzt (siehe Abschnitt 4). Die hier beschriebenen Aktivitätsmodelle erfordern sicherlich noch weitere Verbesserungen in der Zukunft.

3. Geohygro-metrie an Amphibol-Phengit-führenden eklogitischen Paragenesen

Die P-T-Werte, welche durch die Berechnungen der in Abb. 1 dargestellten Gleichgewichte erhalten werden, sind unabhängig von der zur Zeit der Gleichgewichtseinstellung in einem eklogitischen Gestein herrschenden Wasseraktivität. Berücksichtigt man jedoch weitere Gleichgewichte, an denen H₂O beteiligt ist, so ist dann eine Aktivität für H₂O festlegt, wenn ihre P-T-Lage mit dem zuvor aus den wasserabwesenden Gleichgewichten ermittelten P-T-Wert vereinbar ist (MASSONNE 1991b). Beispiele für derartige Gleichgewichte sind Reaktionen, an denen die Amphibolkomponente Tremolit sowie Quarz oder die Chloritkomponente Klinochlor beteiligt sind. Ein ideales Aktivitätsmodell für Tremolit befindet sich in Tab. 1. In natürlichen Amphibolen zeigt jedoch zumindestens die Mischreihe Tremolit-Glaukophan, die in Amphibolen aus Eklogiten eine große Rolle spielt, kein ideales thermodynamisches Verhalten, welches bereits aus der ausgeprägten Mischungslücke zwischen beiden Endgliedern (z.B. REYNARD und BALLEVRE, 1988) deutlich wird. Dies wurde durch Einführung eines Aktivitätskoeffizienten berücksichtigt, der wie folgt formuliert wurde: $RT \cdot \ln \gamma_{\text{Trem}} = W^G \cdot X_{\text{Na}(\text{M}4)}^2$. Werte für W^G um 27 kJ/Mol führen zu einer Mischungslücke zwischen Na- und Ca-Amphibolen, die etwa derjenigen natürlicher Amphibole entspricht, sofern diese nur geringe Fe³⁺-Gehalte aufweisen.

Die beschriebene hygrometrische Methode kann sicherlich nur halbquantitative Angaben zur Wasseraktivität während der Eklogitmetamorphose machen. Somit sollten die ermittelten Werte vorsichtig interpretiert werden. Hierzu wird folgender Vorschlag gemacht: Werte > 0.5 dürften das Vorhandensein einer freien wasserreichen Fluidphase anzeigen. Werte < 0.35 sollten auf die Abwesenheit einer solchen Fluidphase hindeuten. Bei zusätzlichem Fehlen einer Karbonatphase in den entsprechenden Gesteinen kann sogar mit der vollständigen Abwesenheit einer freien Fluidphase gerechnet werden.

4. Ausgewählte Beispiele zur Geothermobarometrie und Geohygro-metrie an phengitführenden Eklogiten

Nach der oben beschriebenen geothermobarometrischen Methode konnten phengitführende Eklogite von etwa 40 verschiedenen Lokalitäten unter Verwendung der Kompu-ter-Software von BROWN et al. (1988) ausgewertet werden, wobei die Berechnung der Gleichgewichte wegen der P-T-Abhängigkeit der Margules-Parameter iterativ erfolgte. Zu den herangezogenen Gesteinen zählten die bereits in Abschnitt 2.2 erwähnten mehr als 30 in der Literatur sorgfältig dokumentierten Eklogite. Allerdings wurden die in der Literatur angegebenen Strukturformeln von Amphibol, Granat, Omphazit und Phengit, analog zu den selbst erstellten Mikrosondenanalysen nach einem einheitlichen Schema erneut berechnet, da die nur aus den Berechnungen resultierenden Fe³⁺-Gehalte der angesprochenen Minerale, insbesondere diejenigen von Omphazit, einen Einfluß auf die zu berechnenden P-T-Daten haben. Detaillierte Angaben zu der selbst durchgeführten Mikrosondenanalytik sowie den Strukturformelberechnungen finden sich bei MASSONNE (1991b). Im Fall der Strukturformel von Omphazit sei erwähnt, daß diese nach Normierung auf 6 Sauerstoffe und eine Summe von 4 Kationen die folgende Gleichung erfüllen müßte: $\text{Na} = 2 \cdot \text{Ti} + \text{Al}^{\circ} + \text{Fe}^{3+} - \text{Al}^{\dagger}$. Um dies immer zu erreichen, wurden in einigen Fällen Korrekturen an den Si- oder

Na-Gehalten durchgeführt, die aber im Rahmen des Analysefehlers lagen. Beispielsweise konnten Si-Gehalte > 2.000 pro Formeleinheit Omphazit generell auf 2.000 herabgesetzt werden. Die Entscheidung, ob ein C2/c- oder P2/n-Omphazit in dem auszuwertenden Eklogit vorlag, wurde nach Abb. 2 getroffen.

Von den ausgewerteten Eklogiten werden diejenigen von drei geologisch interessanten Regionen herausgegriffen und im folgenden diskutiert. Die ausgewählten Eklogite zeigen exemplarisch die verschiedenen P-T-Pfade, beziehungsweise P-T-Bedingungen, die sich auch aus den Mineralen der anderen betrachteten Eklogite ergaben. Beim Vergleich der P-T-Daten, welche aus der Anwendung der beiden unterschiedlichen Aktivitätsmodellsätze I und II resultieren, konnte folgendes festgestellt werden: I liefert Metamorphosedrucke, die gegenüber II im Mittel um etwa 4.5 kbar niedriger liegen, sofern die Raumgruppe P2/n für den entsprechenden Omphazit angenommen wurde. Im Fall von C2/c-Omphaziten lagen diese Druckdifferenzen im Mittel bei etwa 7 kbar. Die Größe des Druckunterschieds konnte durch Einführen eines W^{G} für das Aktivitätsmodell von Al-Seladonit (siehe Abschnitt 2.3) von 10 kJ für I und 0 kJ für II gemildert werden. Das Herabsetzen dieses Parameters von 10 auf 0 kJ/Mol führte allerdings nur zu 0.5 bis 1 kbar niedrigeren Drucken bei den ausgewerteten Eklogiten. In den wenigen Fällen der beobachteten Koexistenz von Plagioklas, Quarz und Omphazit konnte das von HOLLAND (1983) kalibrierte Geobarometer angewandt werden, um die hier berechneten Metamorphosedrucke zu überprüfen. Danach scheint die Anwendung des Aktivitätsmodellsatzes I zu Drucken zu führen, die um etwa 2 kbar zu niedrig abgeschätzt werden. Die Anwendung des Modellsatzes II bewirkt eine entsprechende Überschätzung des Metamorphosedrucks. Die P-T-Angaben der nachfolgenden Beispiele beziehen sich auf den leicht druckunterschätzenden Aktivitätsmodellsatz I.

4.1 Attisch-kykladischer Kristallinkomplex - Ägäis

In den unteren Deckeneinheiten des Attisch-kykladischen Kristallinkomplexes, einer Baueinheit des Helleniden-Orogens, treten verschiedenartige Hochdruckgesteine wie Blauschiefer und Eklogite auf (DÜRR, 1986). Ihre Metamorphose erfolgte im Eozän. Während des Oligozäns-Miozäns erfolgte eine Grünschiefer- bis Amphibolit-fazielle Überprägung.

Die Hochdruckgesteine der Kykladeninsel Sifnos wurden von SCHLIESTEDT (1980) gründlich petrologisch bearbeitet. In seiner Arbeit gibt SCHLIESTEDT für 9 eklogitische Gesteine (Proben: 100, 225, 241, 368, 425, 530, 571, 573, 74-92) sowohl Kern-, wie auch Randanalysen von Granat, Omphazit und Phengit an. Als Beispiel für diese Mineralzusammensetzungen sind in Tab. 4 diejenigen der Probe 225 (Mineralkernelanalysen = 225c, Randanalysen = 225r) aufgeführt, welche als einzige der neun Proben auch Quarz und Na-Amphibol enthält. Die P-T-Werte, welche sich nach Anwendung der hier beschriebenen geothermobarometrischen Methode auf die 18 ausgewählten Mineraltripel ergeben, können Abb. 3 entnommen werden. Anhand dieser P-T-Werte wurde ein Metamorphosepfad abgeleitet, welcher unter Berücksichtigung eines geschätzten relativen Fehlers von $\pm 40^{\circ}\text{C}$ und ± 1 kbar, 17 der 18 in Abb. 3 eingetragenen P-T-Felder berührt. Ein 2σ -Bereich für die angegebenen Fehlerintervalle ist mit dieser Beobachtung vereinbar. Der prograde Metamorphosepfad der Eklogite von Sifnos (Abb. 3) verläuft entlang eines sehr niedrigen geothermischen Gradienten von etwa $20^{\circ}\text{C}/\text{kbar}$ ($\sim 6.5^{\circ}\text{C}/\text{km}$). Dabei wurde ein

Druckmaximum von etwa 26 kbar bei einer Metamorphosetemperatur nahe 535°C erreicht. Anschließend erfuhren die Hochdruckgesteine eine leichte Abkühlung im Verlauf der Hebungphase. Das von SCHLIESTEDT (1980) sowie von OKRUSCH und BRÜCKER (1990) aufgrund der Paragonit-Abbaureaktion zu Disthen und Jadeit abgeschätzte P-Maximum von 20 kbar bei maximalen Temperaturen von 530°C für den Höhepunkt der Hochdruckmetamorphose im Eozän ist nur mit dem hier abgeleiteten Endstadium der Eklogit-faziellen Metamorphose vereinbar. Vermutlich überschätzten die genannten Autoren die ihren Druckangaben zugrundeliegenden Paragonitaktivitäten der Hellglimmer, die mit Omphazit koexistierten.

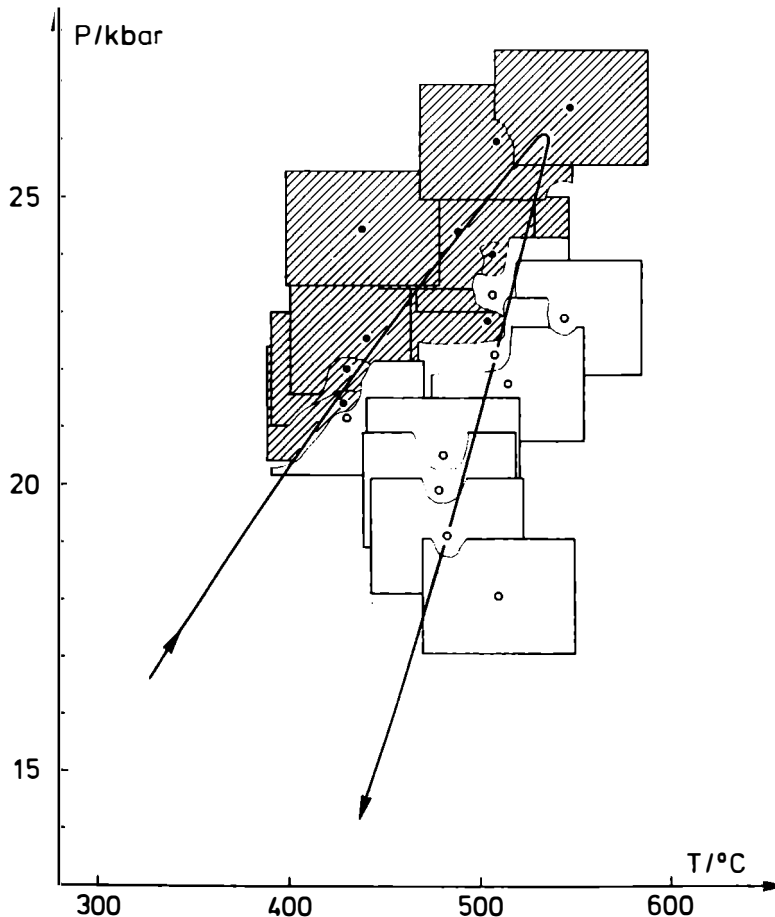


Abb. 3: P-T-Entwicklung von Eklogiten der Kykladen-Insel Sifnos abgeleitet aus Mineralkernzusammensetzungen (P-T-Punkte mit schraffiertem 2σ -Fehlerbereich) und Randzusammensetzungen, welche von SCHLIESTEDT (1980) publiziert worden waren.

Die Wasseraktivität während der Hochdruckmetamorphose konnte nur aus den von SCHLIESTEDT (1980) angegebenen Mineralanalysen der Probe 225 errechnet

werden. Für die Mineralkernzusammensetzungen ergibt sich ein sehr kleiner Wert von 0.035, während die Randzusammensetzungen eine Wasseraktivität etwas größer als 1 liefern. Im Gegensatz zur prograden Metamorphose scheint erst während der Hebung der Hochdruckgesteine eine freie wässrige Fluidphase zugegen gewesen sein.

4.2 Franciscan Formation - Kalifornien

Gesteine des Franciscan treten in einer Zone auf, die sich in einer maximalen Breite von 100 km in NNW-SSE-Richtung über den gesamten USA-Bundesstaat Kalifornien erstreckt. Schon recht frühzeitig wurde die Metamorphose dieser Gesteine auf die mesozoische Subduktion der Pazifischen Platte unter den Nordamerikanischen Kontinent zurückgeführt (HAMILTON, 1969). In Verbindung mit diesem Ereignis bildeten sich Hochdruckgesteine wie Blauschiefer und Eklogite, die aber heute nur als häufig hausgroße Blöcke ("knockers") in einer Melange vorliegen, welche größtenteils aus sehr niedriggradig metamorphen Sedimenten besteht.

WAKABAYASHI (1990) untersuchte verschiedene Metabasite des Franciscan, welche in der Umgebung von San Francisco als tektonische Blöcke auftreten. Unter anderem aufgrund von Plagioklas- und Chlorit-Einschlüssen in Granaten aus Eklogiten forderte WAKABAYASHI einen gegen den Uhrzeigersinn gerichteten P-T-Verlauf dieser Metabasite, wobei Minimaldrucke von 13 kbar während des Druckhöhepunkts erreicht wurden. Die Anwendung der in dieser Arbeit vorgestellten thermobarometrischen Methode auf WAKABAYASHI's Eklogite (Proben TEC2, TIBB) der Tiburon Insel, die wenige km nördlich San Francisco gelegen ist, bestätigen prinzipiell den von WAKABAYASHI (1990) vorhergesagten P-T-Verlauf (Abb. 4). Auch der P-T-Wert für das frühe Stadium der Metamorphose, welcher hier mit etwa 8.5 kbar und 530 °C aus Zusammensetzungen von Granat- und Klinopyroxen-Kernen sowie Phengit der 1. Generation der Probe TIBB (Tab. 4, TIBBc) ermittelt wurden, stimmen mit WAKABAYASHI's Angaben gut überein. Aus den Mineralrandzusammensetzungen der Eklogite der Tiburon Insel ergeben sich jedoch Drucke, die nahe 18 kbar liegen. Dabei wurde für die Probe TIBB eine Temperatur von etwa 700 °C abgeleitet, während die Minerale der Probe TEC2 eine Metamorphosetemperatur unterhalb 600 °C liefern. Die Mineralrandzusammensetzungen von TEC2 könnten ein späteres Metamorphosestadium (III in Abb. 4) als diejenigen der Probe TIBB (Tab. 4, TIBBr) repräsentieren.

Wenige km südwestlich Healdsburg treten in der Franciscan Melange Eklogitblöcke auf, die u.a. von COLEMAN et al. (1965) beschrieben wurden. Die hier untersuchte Probe FF3 wurde dem Junction School Eklogit entnommen. Dieser Eklogit enthält Phengit, welcher aber teilweise zusammen mit Chlorit Granat verdrängt. Auch Glaukophan und Titanit sind Minerale einer späten Metamorphosephase, die Klinopyroxen und Rutil ersetzen. Mineralphasen eines frühen Metamorphosestadiums sind dagegen in Granat eingeschlossen. Zu den Einschlußphasen zählen relativ Akmitreiche Klinopyroxene und Si-reiche Phengite (Tab. 4, FF3c). Zusammen mit Granatkernzusammensetzungen ergeben sie überraschend hohe Drucke von etwas mehr als 27 kbar bei Metamorphosetemperaturen nahe 600 °C. Zusammensetzungen von

Tab. 4. Vereinfachte Strukturformeln repräsentativer Mikrosondenanalysen von Granat, Omphazit, Phengit und Amphibol aus Eklogiten, deren P-T-Entwicklungen in dieser Arbeit erörtert werden.

	225c	225r	TEC2	TIBBc	TIBBr	FF3c	FF3r1	FF3r2	15882c	15882r	15885c	15885r
GRANAT:												
Al	1.956	1.938	2.000	2.000	2.000	1.934	1.934	1.951	1.949	1.946	1.972	1.982
Fe ³⁺ + Cr		0.044	0.062	-	-	-	0.066	0.066	0.049	0.051	0.054	0.028
	0.018											
Ca	0.720	0.949	0.837	0.875	0.831	0.796	0.750	0.908	0.749	0.451	0.731	0.571
Fe ²⁺	2.080	1.793	1.801	1.520	1.647	1.684	1.814	1.620	1.755	1.892	1.579	1.399
Mn	0.103	0.034	0.085	0.286	0.064	0.275	0.051	0.151	0.053	0.048	0.042	0.033
Mg	0.097	0.202	0.277	0.319	0.458	0.245	0.385	0.320	0.443	0.609	0.648	0.997
OMPHAZIT:												
Al ⁱ	0.002	-	0.017	-	0.020	0.006	0.010	0.007	0.010	0.017	0.015	0.016
Ti	-	-	0.002	0.001	0.003	0.002	0.002	0.001	0.002	0.002	0.002	0.002
Al ^p	0.392	0.430	0.430	0.123	0.431	0.396	0.462	0.402	0.424	0.407	0.450	0.440
Fe ³⁺ + Cr		0.165	0.137	0.108	0.060	0.064	0.215	0.075	0.066	0.068	0.085	0.007
	0.008											
Fe ²⁺	0.144	0.125	0.134	0.205	0.150	0.103	0.138	0.124	0.109	0.120	0.064	0.081
Mn	-	-	-	0.004	0.003	0.005	0.001	0.001	-	-	0.001	-
Mg	0.308	0.311	0.356	0.640	0.389	0.294	0.347	0.426	0.419	0.404	0.488	0.485
Ca	0.435	0.429	0.445	0.782	0.479	0.376	0.444	0.517	0.492	0.503	0.541	0.548
Na	0.556	0.568	0.525	0.185	0.481	0.609	0.531	0.463	0.486	0.479	0.446	0.436
PHENGIT:												
Al ⁱ	0.441	0.531	0.660	0.783	0.611	0.421	0.587	0.668	0.583	0.547	0.745	0.680
Ti	0.010	0.010	0.016	0.043	0.014	0.001	0.002	0.009	0.027	0.034	0.018	0.014
Al ^p	1.400	1.485	1.555	1.577	1.519	1.344	1.448	1.484	1.435	1.400	1.601	1.604
Fe ³⁺ + Cr		-	-	-	0.023	0.012	0.003	0.005	0.002	0.012	-	0.007
	0.008											
Fe ²⁺	0.261	0.179	0.144	0.146	0.143	0.306	0.182	0.186	0.155	0.159	0.054	0.047
Mn	-	-	0.003	-	0.008	0.006	0.004	0.005	-	-	-	-
Mg	0.334	0.339	0.318	0.260	0.330	0.369	0.376	0.352	0.411	0.445	0.331	0.331
xK	0.986	0.919	0.924	0.840	0.936	0.982	0.954	0.915	0.933	0.942	0.827	0.833
xNa	0.014	0.081	0.076	0.160	0.064	0.008	0.015	0.057	0.065	0.057	0.150	0.158
AMPHIBOL:												
Al ⁱ	0.152	0.127		1.585	0.648			0.070			0.628	0.568
Ti	0.022	-		0.079	0.010			0.001			0.012	0.010
Al ^p	1.370	1.635		0.926	0.754			1.611			0.763	0.597
Fe ³⁺ + Cr		0.317		0.382	0.649			0.486			0.327	0.369
	0.254											
Fe ²⁺	2.279	1.168		1.099	0.718			1.168			0.276	0.956
Mn	-	-		0.022	0.017			0.013			0.004	0.011
Mg	1.103	1.815		2.225	3.011			1.880			3.577	3.172
Ca	0.109	0.089		1.329	1.249			0.109			1.322	1.540
Na	2.025	1.932		1.041	0.861			1.908			0.800	0.592
K+Ba	-	-		0.152	0.025			0.004			0.030	0.024

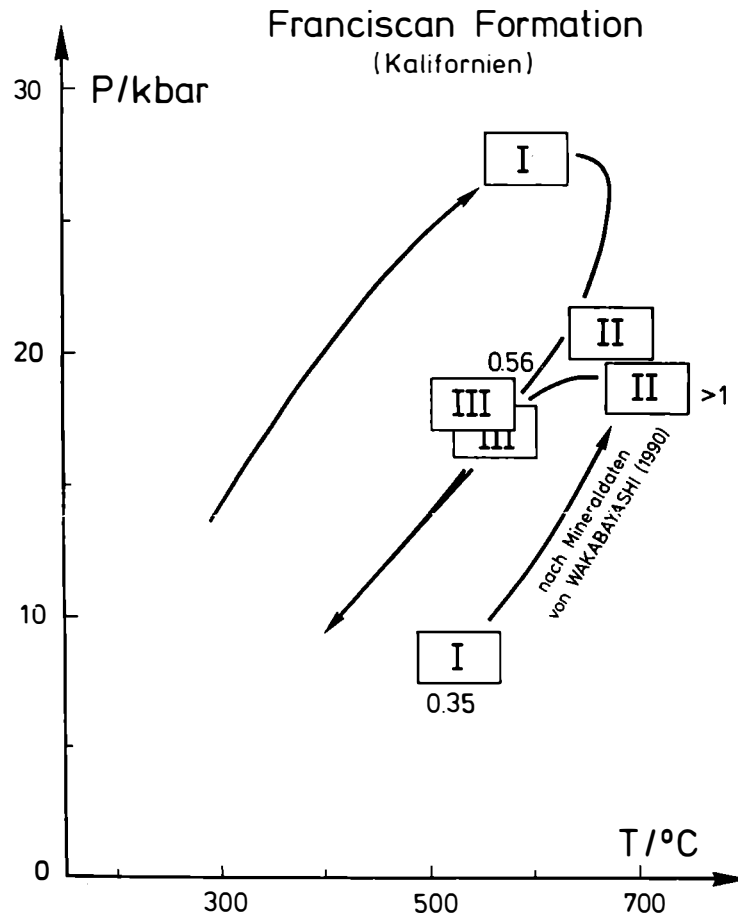
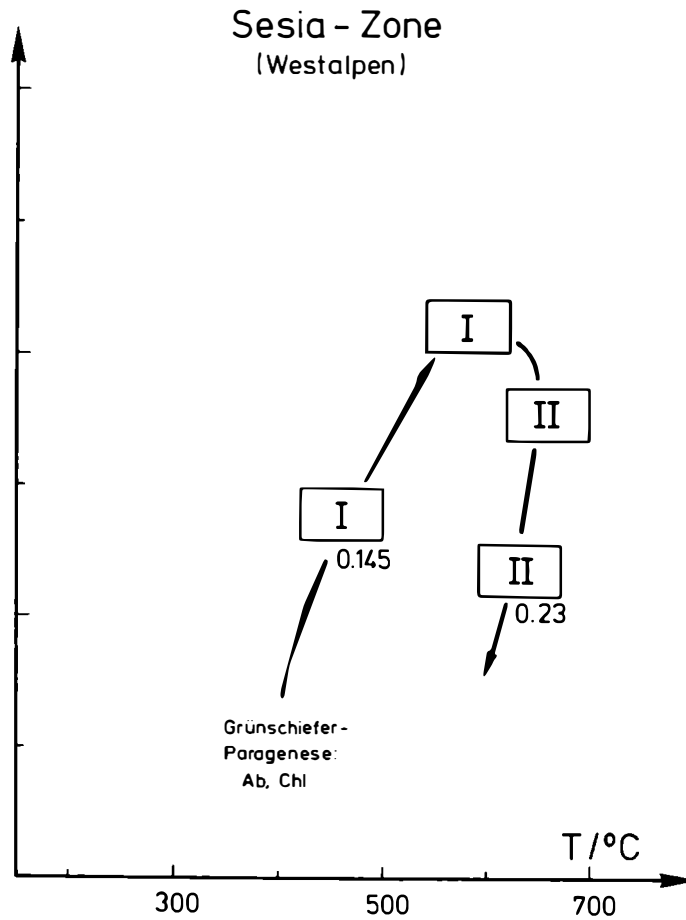


Abb. 4: P-T-Entwicklung von Eklogiten des Franciscan (oben: Tiburon Insel nach Daten von WAKABAYASHI (1990) sowie Junction School Eklogit) und der Sesia Zone (gegenüberliegende Seite). Die P-T-Daten der verschiedenen Metamorphosestadien (römische Ziffern) wurden unter Heranziehen der Mikrosondenanalysen der Tabelle 4 errechnet und hier mit einem geschätzten relativen 2σ -Fehler von 40°C und 1 kbar eingetragen. Die berechneten Wasseraktivitäten entsprechen den Zahlenangaben, die einigen P-T-Werten zugeordnet wurden.

Granat- und Omphaziträndern sowie von Kernen grober Phengite (Tab. 4, FF3r1) weisen auf eine nachfolgende Druckabnahme von etwas mehr als 6 kbar und eine Temperaturerhöhung um etwa 80°C hin (Abb. 4). Während des abschließenden Metamorphosestadiums III kam es neben den Mineralneubildungen um Granat und Klinopyroxen auch zur Equilibrierung dieser beiden Phasen, was durch Mikrosondenmessungen im Bereich der wenigen verbliebenen Granat-Omphazit-Kontakte (Tab. 4, FF3r2) belegt werden kann. Dadurch konnten unter Berücksichtigung von Randzusammensetzungen grober Phengite auch die P-T-Bedingungen dieses Stadiums mit



Zu Abb. 4; vgl. auf vorhergehender Seite.

etwa 18 kbar und 540°C ermittelt werden. Damit deutet sich auch für den Junction School Eklogit eine Abkühlungsgeschichte an wie sie bereits für die Eklogite der Tiburon Insel abgeleitet wurden (Abb. 4).

Die geohyrometrische Methode konnte auf die quarzführende Eklogitprobe TIBB, zu der WAKABAYASHI (1990) mehrere Amphibolanalysen publiziert hatte, und die Probe FF3 angewendet werden. Im letzteren Fall war es jedoch nur möglich, eine Wasseraktivität für das letzte Metamorphosestadium III zu errechnen, bei dem Na-Amphibol und Chlorit neu entstanden war. Die Berechnungen deuten an, daß eine freie wässrige Fluidphase während der Metamorphose in Tiefen zugegen war, die lithostatischen Drucken von etwa 20 kbar entsprechen. Demgegenüber fehlte vermutlich eine solche Fluidphase während der frühen Metamorphose der Probe TIBB bei Drucken unterhalb 10 kbar.

4.3 Sesia Zone - Westalpen

Die dem ehemaligen austroalpinen Plattenrand zugerechnete Sesia Zone in den Westalpen enthält zahlreiche Vorkommen verschiedenartiger Hochdruckgesteine, die im Verlauf der Eoalpinen Kollisionsgeschichte entstanden sind (COMPAGNONI, 1977). Zu diesen Hochdruckgesteinen zählen auch phengitführende Eklogite. Solche Gesteine wurden an der Bergstation der Seilbahn zum Monte Mucrone beprobt, wo sie in großen Blöcken auftreten. Die Probe 15882 enthält neben Granat, Omphazit und einem relativ Si-reichen Phengit nur etwas Amphibol und Rutil. Die aus den Zusammensetzungen der Mineralkerne (Tab. 4, 15882c) errechneten Metamorphosedrucke liegen bei 21 kbar (Abb. 4). Die Randzusammensetzungen der Minerale (Tab. 4, 15882r) belegen einen nachfolgenden Druckabfall von nicht ganz 4 kbar bei einer Temperaturzunahme auf etwa 650°C. Die Probe 15885 zeigt zusätzlich zu den genannten Phasen der Probe 15882 Quarz, Paragonit, Zoisit und Plagioklas. Dieser Feldspat stand zumindestens während des späten Eklogitstadiums im Gleichgewicht mit Quarz und Omphazit. Albit- und Chloriteinschlüsse in großen Granat- und Omphazitkristallen der Probe 15885 weisen möglicherweise auf ein frühes grünschieferfazielles Metamorphosestadium hin. Daran schloß sich ein Eklogitstadium an, dessen frühe P-T-Bedingungen aus den Kernzusammensetzungen von Phengit, Granat und Omphazit (Tab. 4, 15885c) mit etwa 14 kbar und 460°C abgeleitet wurden. P-T-Berechnungen mit den Randzusammensetzungen dieser Minerale (Tab. 4, 15885r) ergeben deutlich höhere Temperaturen von 630°C bei nur 12 kbar Druck. Unter der Annahme, daß die beiden bearbeiteten Eklogite der Sesia Zone eine gemeinsame Metamorphosegeschichte erlebt haben, welche nur durch Gleichgewichtseinstellungen zu unterschiedlichen Zeiten wiedergegeben wird, ergibt sich der in Abb. 4 gezeigte P-T-Pfad. Nach der Versenkung der Gesteine aus einem normalen kontinentalen Krustenniveau bis in Tiefen von etwa 70 km schloß sich eine Heraushebung der Gesteine an, die zunächst mit einer deutlichen Temperaturerhöhung auf 650°C und einer anschließenden leichten Temperaturabnahme einherging. Die von POGNANTE (1989) beschriebenen Lawsonite, die sich in eklogitischen Gesteine der Sesia Zone während eines späten Metamorphosestadiums gebildet haben, könnten auf eine mehr oder weniger isobare Abkühlung im Anschluß an das hier festgelegte Stadium II (Abb. 4, rechts) hinweisen. Jedoch muß auch damit gerechnet werden, daß die Eklogite der Sesia Zone sehr unterschiedliche P-T-Pfade durchlaufen haben. Dies kann sogar für die beiden hier untersuchten Eklogite nicht ganz ausgeschlossen werden. Dabei wäre es denkbar, daß der Eklogit 15882 einen maximalen Metamorphosedrucke erlebt hat, der deutlich über demjenigen der Probe 15885 gelegen hat.

Die Ergebnisse der auf die quarzführende Probe 15885 angewandten Geohygrothermometrie weisen sowohl für das frühe Stadium der Eklogitmetamorphose, wie auch für das Spätstadium, auf die Abwesenheit einer wässrigen Fluidphase, wenn nicht sogar einer freien Fluidphase überhaupt, hin.

5. Schlußfolgerungen zum geodynamischen Hintergrund der verschiedenen P-T-Entwicklungen phengitführender Eklogite

Die auf eine große Anzahl phengitführender Eklogite angewandte Geothermobarometrie mittels des Aktivitätsmodellsatzes I führte zu P-T-Daten, die unterschiedlichen

Gleichgewichtseinstellungen während der Hochdruckmetamorphose zugerechnet werden müssen. Erstaunlicherweise zeigen die ermittelten P-T-Werte zwei Häufungen, welche durch die beiden P-T-Felder der Abbildung 5 umrissen werden. In Verbindung mit den an einigen der betrachteten Eklogite abgeleiteten P-T-Pfade konnte daraus das folgende genetische Bild entworfen werden: Die Eklogitmetamorphose scheint zum einen bei P-T-Bedingungen abzulaufen, die entlang eines relativ engen Bereichs geothermischer Gradienten zwischen 6-7°C/km ($\sim 20^\circ\text{C}/\text{kbar}$) liegen (siehe z.B. Abb. 3). Es wird angenommen, daß die Bildung der entsprechenden Eklogite, die hier als Subduktionszonen-Eklogite bezeichnet werden, im oberflächennahen Bereich einer subduzierten Lithosphärenplatte, also aus der subduzierten ozeanischen Kruste, erfolgte. Frühe Modellierungsversuche zur thermischen Struktur im Bereich von Subduktionszonen unter Annahme relativ geringer Reibungswärmen, welche durch die aneinander vorbeifließenden Platten entstehen, hatten bereits auf derart niedrige T/P-Verhältnisse im Bereich der subduzierten ozeanischen Kruste hingewiesen (z.B. TURCOTTE und SCHUBERT, 1973). Andererseits ergibt ein großer Teil der ausgewerteten Eklogite P-T-Werte, die nicht in das enge Feld der Subduktionszonen-Eklogite hineinfallen, sondern in das P-T-Feld der Abbildung 5 für "Diverse Eklogite". Diese Beobachtung kann zum Teil durch eine Überprägung von Subduktionszonen-Eklogiten während ihres Aufstiegs insbesondere bei gleichzeitiger Aufheizung erklärt werden. Diese mehr (z.B. Junction School Eklogit, Abb. 4 links) oder weniger (z.B. Eklogite von Sifnos, Abb. 3) gründliche Überprägung erfolgte allerdings noch im Bereich der Eklogitfazies. Die nahezu vertikale Versenkung kontinentaler Kruste, beispielsweise verursacht durch Deckenstapelung im Verlauf einer Plattenkollision, muß aber auch als eine weitere wichtige Ursache für die Entstehung von Eklogiten angesehen werden. Dies ist bislang sicherlich nicht ausreichend von Petrologen in Betracht gezogen worden. Bei dieser Art der Eklogitmetamorphose kommt es zu einer Versenkung möglicherweise bis in Tiefen von 70 km (siehe Abb. 4). Dies entspricht allerdings den bekannten Niveaus von Gebirgswurzeln und damit möglichen Aufenthaltsstiefen von Abschnitten der kontinentalen Kruste. Eine weitere Ursache für das Zustandekommen von P-T-Bedingungen des Feldes für "Diverse Eklogite" könnte die Einbeziehung basischer Gesteine in einen Akkretionskeil sein, der am Rande subduzierter Platten entsteht. Durch die Stapelung vorwiegend relativ kühlen Sedimentmaterials, welches von der subduzierten Platte abgeschert wird, können sich P-T-Bedingungen einstellen, die geothermischen Gradienten bis herab zu $10^\circ\text{C}/\text{km}$ entsprechen (siehe PLATT 1986). Beispielsweise dürften die von MARESCHE und ABRAHAM (1981) bearbeiteten Eklogite in einem Akkretionskeil am Nordrand der südamerikanischen Platte entstanden sein. Aus der vorangegangenen Diskussion wird ersichtlich, daß die gründliche Untersuchung der frühen Metamorphosegeschichte der Eklogite die entscheidenden Kriterien liefert, in welchem geodynamischen Umfeld ein Eklogit entstanden ist. Deshalb sollte gerade den Mineraleinschlüssen in den Phasen Granat und Omphazit große Aufmerksamkeit geschenkt werden, um die Frögeschichte der Eklogite aufzuklären.

Berechnete Wasseraktivitäten > 0.5 , die auf die Anwesenheit einer wässrigen Fluidphase hindeuten, treten erstaunlicherweise ganz bevorzugt bei Metamorphosedrucken um 20 kbar auf (Abb. 5). Dagegen scheinen solche hohen Wasseraktivitäten bei Subduktionszonen-Eklogiten und solchen, die bei relativ niedrigen Drucken < 15 kbar gebildet wurden, eher die Ausnahme zu sein. Einen Grund für diese Beobachtung kann hier nicht gegeben werden. Allerdings wird es in Zukunft wichtig sein, dieser Beobachtung nachzugehen, da die Anwesenheit einer wässrigen Fluidphase

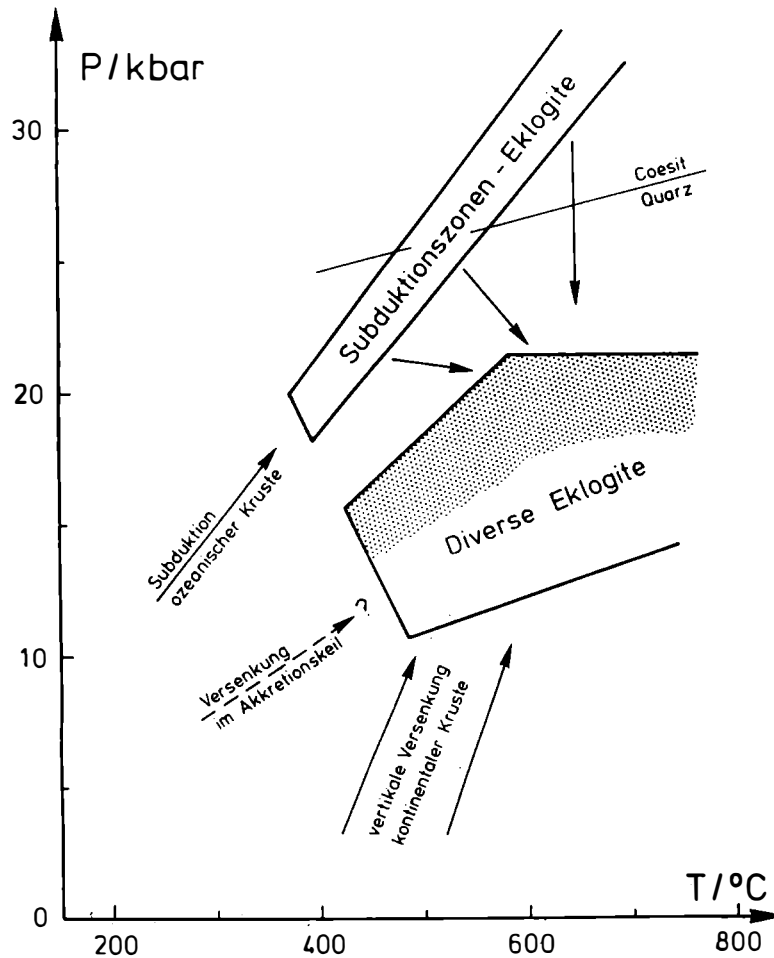


Abb. 5: P-T-Felder, in denen die mittels der hier diskutierten Geothermobarometrie für etwa 40 phengitführende Eklogite berechneten Metamorphosebedingungen gehäuft auftreten. Die Felder sind zu hohen Temperaturen hin offen, da auch bei Temperaturen oberhalb 750°C, insbesondere bei hohen Wasserdrücken, Phengite in Paragenese mit Granat und Omphazit stabil sein können. Höhere Temperaturen als 800°C wurden jedoch nicht errechnet. Die Pfeile kennzeichnen mögliche Metamorphosepfade. Der schattierte Bereich des Feldes für "Diverse Eklogite" soll auf relativ häufig errechnete Wasseraktivitäten > 0.5 aufmerksam machen. Die Lage der Coesit-Quarz-Kurve beruht auf Experimenten von MIRWALD und MASSONNE (1980).

die rheologischen Eigenschaften von Hochdruckgesteinen und die Schmelzebildung in ihnen beeinflusst.

Danksagungen

F. Koller danke ich für die Anregung, den im November 1990 in Wien gehaltenen Vortrag mit gleichem Thema in einer Kurzfassung schriftlich niederzulegen. Für die Durchsicht einer früheren Fassung dieser Arbeit bedanke ich mich bei T. Theye.

Literatur

- BERMAN, R.G. (1988): Internally-consistent thermodynamic data for minerals in the system $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO-MgO-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$. - J. Petrol., 29, 445-522.
- BERMAN, R.G., BROWN, T.H. (1985): Heat capacity in the system $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO-MgO-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$: representation, estimation, and high temperature extrapolation. - Contrib. Mineral. Petrol., 89, 168-183.
- BISHOP, F.C. (1980): The distribution of Fe^{2+} and Mg between coexisting ilmenite and pyroxene with application to geothermometry. - Am. J. Sci., 280, 46-77.
- BROWN, T.H., BERMAN, R.G., PERKINS, E.H. (1988): Geo-Cal: Software package for calculation and display of pressure-temperature-composition phase diagrams using an IBM or compatible Personal Computer. - Computer & Geoscience, 14, 279-289.
- CARPENTER, M.A. (1980): Mechanism of exsolution in sodic pyroxene. - Contrib. Mineral. Petrol., 71, 289-300.
- CHATTERJEE, N.D., FLUX S. (1986): Thermodynamic mixing properties of muscovite - paragonite crystalline solutions at high temperatures and pressures, and their geological application. - J. Petrol., 27, 677-693.
- COLEMAN, R.G., BEATTY, L.B., BRANNOCK, W.W. (1965): Eclogites and eclogites: their differences and similarities. - Geol. Soc. Am. Bull., 76, 483-508.
- COMPAGNONI, R. (1977): The Sesia-Lanzo Zone: High pressure - low temperature metamorphism in the austroalpine continental margin. - Rend. Soc. Ital. Mineral. Petrol., 33, 335-374.
- DAVIDSON, P.M., LINDSLEY, D.H. (1989): Thermodynamic analysis of pyroxene-olivine-quartz equilibria in the system CaO-MgO-FeO-SiO_2 . - Amer. Mineral., 74, 18-30.
- DÜRR, S. (1986): Das Attisch-kykladische Kristallin. - In: JACOBSHAGEN, V. (Ed.) Geologie von Griechenland; Beiträge zur regionalen Geologie der Erde, 19, 116-148; Berlin (Borntraeger).
- ELLIS, D.J., GREEN, D.H. (1979): An experimental study of the effect of Ca upon garnet-clinopyroxene Fe-Mg exchange equilibria. - Contrib. Mineral. Petrol., 71, 13-22.
- GANGULY, J., SAXENA, S.K. (1987): Mixtures and mineral reactions. - In: WYLLIE, P.J., EL GORESY, A., von ENGELHARDT, W., HAHN, T. (Eds.) Minerals and Rocks, 19, 291 pp.; Berlin (Springer).
- GASPARIK, T. (1985): Experimentally determined compositions of diopside-jadeite pyroxene in equilibrium with albite and quartz at 1200-1350°C and 15-34 kbar. - Geochim. Cosmochim. Acta, 49, 865-870.

- HAMILTON, W.B. (1969): Mesozoic California and the underflow of the Pacific mantle. - *Geol. Soc. Am. Bull.*, 80, 2409-2430.
- HOLLAND, T.J.B. (1983): The experimental determination of activities in disordered and short-range ordered jadeitic pyroxenes. - *Contrib. Mineral. Petrol.*, 82, 214-220.
- HOLLAND, T.J.B., POWELL, R. (1990): An enlarged and updated internally consistent thermodynamic dataset with uncertainties and correlations: The system K_2O - Na_2O - CaO - MgO - MnO - FeO - Fe_2O_3 - Al_2O_3 - TiO_2 - SiO_2 - C - H_2 - O_2 . - *J. Metamorphic Geol.*, 8, 89-124.
- JACKSON, S.L. (1989): Extension of Wohl's ternary asymmetric solution model to four and n components. - *Amer. Mineral.*, 74, 14-17.
- MARESCH, W.V., ABRAHAM, K. (1981): Petrography, mineralogy, and metamorphic evolution of an eclogite from the Island of Margarita, Venezuela. - *J. Petrol.*, 22, 337-362.
- MASSONNE, H.-J. (1990): Phengite geobarometry applied to eclogitic rocks. - *Terra Abstr.* 2, KV-KNGMG Meeting, 31.
- MASSONNE, H.-J. (1991a): High-pressure, low-temperature metamorphism of pelitic and other protoliths based on experiments in the system K_2O - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O . - *Eur. J. Mineral.* 3, in press.
- MASSONNE, H.-J. (1991b): Pressure, temperature and anatexis evolution of eclogites from the Variscan Münchberg Massif, Germany. - eingereicht bei *Eur. J. Mineral.*
- MIRWALD, P.W., MASSONNE, H.-J. (1980): The low-high quartz and quartz - coesite transition to 40 kbar between 600° and 1600°C and some reconnaissance data on the effect of $NaAlO_2$ component on the low quartz - coesite transition. - *J. Geophys. Res.*, 85, 6983-6990.
- NAVROTSKY, A. (1987): Models of crystalline solutions. - In: CARMICHAEL, I.S.E., EUGSTER, H.P. (Eds.) *Thermodynamic modeling of geological materials: Minerals, fluids and melts; Reviews in Mineralogy*, 17, 35-69.
- OKRUSCH, M., BRÜCKER, M. (1990): Eclogites associated with high-grade blueschists in the Cyclades archipelago, Greece: A review. - *Eur. J. Mineral.*, 2, 451-478.
- PATTISON, D.R.M., NEWTON, R.C. (1989): Reversed experimental calibration of the garnet-clinopyroxene Fe-Mg exchange thermometer. - *Contrib. Mineral. Petrol.*, 101, 87-103.
- PLATT, J.P. (1986): Dynamics of orogenic wedges and the uplift of high pressure metamorphic rocks. - *Geol. Soc. Am. Bull.*, 97, 1037-1053.
- POGNANTE, U. (1989): Tectonic implications of lawsonite formation in the Sesia zone (Western Alps). - *Tectonophysics*, 162, 219-227.
- POWELL, M.I., WALL, V.J., O'NEILL, H.S.C. (1987): Fe-Mn partitioning between garnet and ilmenite: experimental calibration and applications. - *Contrib. Mineral. Petrol.*, 97, 116-126.
- RÅHEIM, A., GREEN, D.H. (1974): Experimental determination of the temperature and pressure dependence of the Fe-Mg partition coefficients for coexisting garnet and clinopyroxene. - *Contrib. Mineral. Petrol.*, 48, 179-203.
- REYNARD, B., BALLEVRE, M. (1988): Coexisting amphiboles in an eclogite from the Western Alps: new constraints on the miscibility gap between sodic and calcic amphiboles. - *J. Metamorphic Geol.*, 6, 333-350.
- SAXENA, S.K., SYKES, J., ERIKSSON, G. (1986): Phase equilibria in the pyroxene quadrilateral. - *J. Petrol.*, 27, 843-852.

- SCHLIESTEDT, M. (1980): Phasengleichgewichte in Hochdruckgesteinen von Sifnos, Griechenland. - Diss. Techn. Univ. Braunschweig, 145 pp.
- TURCOTTE, D.L., SCHUBERT, G. (1973): Frictional heating of the descending lithosphere. - J. Geophys. Res., 78, 5876-5886.
- WAKABAYASHI, J. (1990): Counterclockwise P-T-t paths from amphibolites, Franciscan complex, California: relics from the early stages of subduction zone metamorphism. - J. Geol., 98, 657-680.
- WOOD, B.J. (1987): Thermodynamics of multicomponent systems containing several solid solutions. - In: CARMICHAEL, I.S.E., EUGSTER, H.P. (Eds.) Thermodynamic modeling of geological materials: Minerals, fluids and melts; Reviews in Mineralogy, 17, 71-95.

TÄTIGKEITSBERICHT ÜBER DAS VEREINSJAHR 1990

1. Im Vereinsjahr 1990 fanden folgende Vorträge und Veranstaltungen statt:

Veranstaltungsort: Wien

22. 1. Prof. Dr. A. Preisinger (Wien)
Neue Klassen von Materialien (homogene und inhomogene Strukturen)
16. 2. Kranzniederlegung anlässlich des 20. Todestages von Prof. Dr. Felix Machatschki, Wiener Zentralfriedhof; Gedenkworte von Prof. Dr. J. Zemann
5. 3. Prof. Dr. H. Fueß (Darmstadt)
"Anwendung der Synchrotronstrahlung und der Neutronenbeugung auf Festkörperprobleme"
7. 3. Filmvorführung "The Magic of Minerals"
Ein neuer Film über die besten Mineralstufen und Edelsteine aus tschechoslowakischen Sammlungen mit einer Einführung in englischer Sprache von Ing. Z. Pacal (Prag).
26. 3. Dr. Ch. Köberl (Wien)
"Impaktkrater und ihre Bedeutung in den Erdwissenschaften"
14. 5. Doz. Dr. Th. Armbruster (Bern)
"Aspekte der Kristallchemie exzentrischer Kationen in Mineralien"
11. 6. Dr. G. Brey (Mainz)
"Geothermobarometrie des oberen Erdmantels"
18. 6. Prof. Dr. A.-M. Fransolet (Liège)
"Progress and trends in the mineralogy of the granitic pegmatites"
29. 10. Prof. Dr. Z. Johan (Orléans)
"Platinum mineralizations in Alaskan-Type intrusive complexes: mineralogy and genesis"
5. 11. Prof. Dr. D. Möhlmann (Berlin)
"Kometenmodelle - Rückblick auf Halley 1986"
12. 11. Dr. O. Thalhammer (Leoben)
"Gold-Quarz-Gänge in NW - New South Wales, Australien. Möglichkeiten der Mobilisation von Au während Deformation und Metamorphose"
19. 11. Dr. R. Wäsch (Berlin)
"Mineralogie und Geochemie von Mars, Phobos und des Kometen Halley"

26. 11. Dr. H.J. Massonne (Bochum)
"Druck - Temperatur - Entwicklung eklogitischer Gesteine abgeleitet mittels Phengiten"

Die durchschnittliche Besucherzahl der Vorträge lag am Veranstaltungsort Wien bei 20. Zusätzlich wurden drei Bestimmungsabende und zwei Sammlerabende mit Vorträgen von Herrn Dr. K. Becherer und Herrn K. Fechner abgehalten. Die Gesellschaft war zu vier Vortragsveranstaltungen eingeladen.

Vom November bis Dezember fand unter der Leitung von Herrn Dr. G. Niedermayr eine Mineralien-Trekking-Tour nach Ostnepal statt, an der 10 Personen teilnahmen.

Veranstaltungsort: Graz

Die Vorträge wurden gemeinsam mit dem Naturwissenschaftlichen Verein für Steiermark und dem Joanneum-Verein veranstaltet.

15. 5. Doz. Dr. Th. Armbruster (Bern)
"Kristallchemie und Mineralogie des Lithiums"
12. 6. Dr. G. Brey (Mainz)
"Geothermobarometrie des oberen Erdmantels"
19. 6. Prof. Dr. A.-M. Fransolet (Liège)
"Prominent features of the rare minerals occurring in the Stavelot-Massif, Belgium"
16. 10. Dr. I. Dunkl, (Budapest)
"Fissiontrack-dating as a tool for unravelling postmetamorphic histories in Hungary"
8. 11. Dr. E. Dachs (Salzburg)
"Metamorphosegeschichte des südlichen Großvenedigers"
20. 11. Univ. Prof. Dr. F. Brix (Wien)
"Die Bedeutung der Kohlenwasser-Exploration für die geologische Erforschung Österreichs"
22. 11. Dr. B. Moser (Graz)
"Vulkane Südtaliens - ein mineralogisch-geologischer Reisebericht" (Farbdiavortrag)

Die Gesellschaft wurde vom 6. bis 7. Oktober zur Herbstfachtagung des Joanneums nach Graz eingeladen (4 Vorträge und 1 Exkursion).

Veranstaltungsort: Innsbruck

16. 1. PD. Dr. M. Schliesstedt (Hannover)
"Kinetics of mineral reactions at high pressure"
15. 3. Dr. P. Ulmer (Zürich)
"Die Genese kalkalkaliner Magmen am Beispiel des Adamello"
6. 12. Dr. N. Mancktelow (ETH-Zürich)
"Laterale Extension während neogener Konvergenz in den Zentralalpen"

Veranstaltungsort: Salzburg

17. 1. Prof. Dr. E. Tillmanns (Würzburg)
"Strukturelle Charakterisierung von Zeolithen durch Pulverdiffraktometrie und Rietveldverfeinerung"
7. 3. Prof. Dr. H. Fieß (Darmstadt)
"Anwendung der Synchrotronstrahlung und der Neutronenbeugung auf Festkörperprobleme"
21. 3. Doz. Dr. I. Abs-Wurmbach (Marburg)
"Cordierit - gesteinsbildendes Mineral und Werkstoff: spektroskopische Untersuchungen an natürlichen und synthetischen Proben"
6. 6. Prof. Dr. W. Richter (Wien)
"Metamorphosebedingungen im Moldanubikum"
20. 6. Prof. Dr. A.-M. Fransolet (Liège)
"Progress and trends in the mineralogy of the granitic pegmatites"
14. 11. Dr. A. Lüttge (Tübingen)
"Kinetische Aspekte einer exemplarischen Dekarbonatisierungsreaktion"
12. 12. Prof. Dr. P. Mirwald (Innsbruck)
"Untersuchungen zur Verwitterung und Konservierung von Naturstein an Denkmälern"

MinPet90 - Neukirchen am Großvenediger

Vom 15. bis 23. September fand in Neukirchen am Großvenediger das Symposium "125 Jahre Knappenwand" - MinPet 90 statt. An dem reichhaltigen Vortrags- und Exkursionsprogramm nahmen 176 Personen aus dem In- und Ausland teil.

2. Die Abwicklung der geschäftlichen Angelegenheiten erfolgte in zwei Vorstandssitzungen.

3. Der Band 135 der Mitteilungen ist zur MinPet 90 im September erschienen. Er

enthält die Abstracts der Tagung, die Exkursionsführer, Vortragsberichte und Originalarbeiten und ist mit 244 Seiten der bisher umfangreichste Mitteilungsband.

4. Mitgliederbewegung

Mitgliederstand mit 1.1.1990 = 291

Neue Mitglieder + 15

P. Auer (Wien)
 H. Bluschke (Mauerbach)
 H. Eigner (Wien
 ETH-Bibliothek (Zürich)
 J. Haimeder (Wien)
 K. Hartmann (Wien)
 E. Irran (Wien)
 B. Kraus (Wien)
 A. Kroj (Wien)
 H. Meditz (Neumarkt, OÖ)
 E. Müller (Wien)
 R. Nitsche (Wels)
 J.F. Schlager (Wien)
 Dir. H. Soucek (Trumau)
 Prof. Dr. E.M. Walitzi (Graz)

verstorben - 5

Prof.Dr. P. Bourguignon (Liège)
 Mag.pharm. H. Frey (Traismauer)
 Prof. Dr. med. G. Gasser
 (Ehrenmitglied, Wien)
 Prof. Dr. A. Pabst (Tr. d. Becke-Med.,
 Berkeley)
 Prof. Dr. J. Robitsch (Bruck/Mur)

ausgetreten - 5

Mitgliederstand 31.12.1990 = **296**

Ehrenmitglieder + 11

Träger der Becke-Medaille + 6

Wien, 14. 1. 1991

M. Götzinger
 (Schriftführer)

MITGLIEDERVERZEICHNIS

mit Stand vom 20.1.1992

Acquisto, Eleonore; Schwaigergasse 19/9/96, 1210 Wien
Aliasgari, Dr. Hooshang; Obere Donaustr. 63/6/40, 1020 Wien
Amthauer, Prof. Dr. Georg; Institut für Mineralogie, Universität Salzburg,
Hellbrunnerstr. 34, 5020 Salzburg
Auer, Peter; Holohergasse 9/16, 1150 Wien
Augustin, Dr. Katalin; Arsenal Objekt 7/4/16, 1030 Wien
Becherer, Dr. Beate; Kübeckgasse 16/12, 1030 Wien
Becherer, Dr. Karl; Kübeckgasse 16/12, 1030 Wien
Beck-Managetta, HR Dr. Peter; Riemergasse 6, 1010 Wien
Behawetz, Dr. Hans; Johann Blohnergasse 1, 1120 Wien
Benesch, Dipl.-Ing. Friedrich; Taborstraße 68, 1020 Wien
Beran, Prof. Dr. Anton; Costenoblelgasse 2/1/3, 1130 Wien
Bergmair, Michael; Gschwandt 122, 4822 Bad Goisern
Bernroider, Dr. Manfred; 5112 Lamprechtshausen 424
Bidner, Mag. Thomas; Kapuzinergasse 20, 6020 Innsbruck
Bilek, Dr. Norbert; c/o Firma D. Swarovski & Co, 6112 Wattens
Binder, Peter; 3532 Peygarten Nr.29
Blazek, Ing. Alfred; Olbrichgasse 52, 1120 Wien
Bluschke, Horst; Buchengasse 20, 3001 Mauerbach
Boroviczeny, Dr. Franz; Geol. Bundesanstalt, Rasumofskygasse 23, 1031 Wien
Brandmaier, Peter; Aglassingerstr. 29, 5023 Salzburg
Brandstätter, Dr. Franz; Annagasse 4, 2700 Wiener Neustadt
Braunstingl, Rainer; Kirchenstr. 37a-23, 5020 Salzburg
Breitfuss, Herbert; Personalstr.4, 9300 St.Veit/Glan
Brenner, Karl; Leipzigerstr. 33/20/1/6, 1200 Wien
Bristish Museum; (Natural History), Dept. of Library Serv., Cromwell Road, London
SW 75 Bd, England
Brix, Prof. Dr. Ing. Friedrich; Donhartgasse 98, 1140 Wien
Brugger, Josef; 5741 Neukirchen 268
Castka, Helga; Markomannenstr. 15/6/35, 1120 Wien
Clar, Prof. Dr. Eberhard; Wilhelm Exnergasse 15, 1090 Wien; - Ehrenmitglied der
ÖMG
Dinterer, Ing. Fritz; Peter Jordanstraße 153/4/8, 1180 Wien
Dolak, Dr. Ernst; Hießbergerstraße 45, 3002 Purkersdorf
Dombach, Kurt; Gassergasse 38/16, 1050 Wien
Donner, Dipl.-Ing. Herbert; Am Tetern 3, 2380 Perchtoldsdorf
Drapela, Dr. Thomas; Haag 76a, 3040 Neulengbach
Dukarm, Wolfgang; Beethovenstr. 6, 2345 Brunn/Gebirge
Effenberger, Doz. Dr. Herta; Alszeile 70, 1170 Wien
Egger, Hans; Lindenweg 1, 5061 Elsbethen
Eigner, Helmut; Traisengasse 25/34/22, 1200 Wien
El-Goresy, Prof. Dr. Ahmed; Max Planck-Inst. f. Kernphysik, Postf.103980, D-6900
Heidelberg 1, BRD

Engelhardt, Prof. Dr. Wolf von; Paul-Lecklerstr. 5, D-7400 Tübingen, BRD; - Träger
der Becke-Medaille der ÖMG

Englisch, Peter; Rudolf Zelligasse 58-60/13/1, 1238 Wien

Eppensteiner, Doz. Dr. Walter; Knödelhüttenstraße 21/1/1, 1140 Wien

Ertan, Dr. Inci E.; 6 Chateau Trianon, Kenner LA 70065, USA

ETH-Bibliothek; ETH-Zürich, Rämistraße 101, CH-8092 Zürich, Schweiz

Exner, Prof. Dr. Christof; Friedlgasse 60, 1190 Wien

Fabritz, Ing. Karl; Kirchengasse 35/15, 1070 Wien

Fechner, Karl; Hansonstraße 9/3, 1100 Wien

Feitzinger, Mag. Gerhard; Neutorstr.61, 5020 Salzburg

Finger, Doz. Dr. Fritz; Institut für Mineralogie, Universität Salzburg, Hellbrunnerstr.
34, 5020 Salzburg

Fischer, Dr. Richard; Grosse Neugasse 31/19, 1040 Wien

Fitz, Dipl.-Ing. Otto; Cuviergasse 44, 1130 Wien

Fleischer, Dr. Michael; Smithsonian Institution, Washington DC 20560, USA; - Träger
der Becke-Medaille der ÖMG

Fliesser, Dr. Willibald; Elisabethstraße 4, 2301 Gross-Enzersdorf

Flügel-Kahler, Dr. Ehrentraud; Bogenweg 6, D-8520 Erlangen, BRD

Forcher, Karl; Lieferinger Hauptstr. 55, 5020 Salzburg

Frank, Prof. Dr. Wolfgang; Ferrogasse 53/8, 1180 Wien

Fransolet, Prof. Dr. Andre-M.; 33, Vieille Route de Stavelot, B-4900 Spa, Belgien

Franz, Dr. Eleonore; Neilreichgasse 92/17/1, 1100 Wien

Frasl, Prof. Dr. Günter; Inst. f. Geologie u. Paläontologie, Universität Salzburg,
Hellbrunnerstr. 34, 5020 Salzburg

Frauendorfer, Ing. Hans; Brünnerstr. 2-4/17, 1210 Wien

Freiling, Dr. Gotthard; Berchtesgadenerberggasse 18, 3400 Klosterneuburg

Friedrich, Prof. Dr. Günther; Orthstr. 6, D-5100 Aachen-Lauremberg, BRD

Fronde, Prof. Dr. Clifford; 20 Beatrice Circle, Belmont, MA 02178, USA; - Träger
der Becke-Medaille der ÖMG

Frühwirt, Quirin; 5412 Puch 129

Führer, Mag. Anneliese; Balderichgasse 22, 1170 Wien

Futschik, Walter; Löwengasse 29/26, 1030 Wien

Geologische Bundesanstalt; Bibliothek, Rasumofskygasse 23, 1030 Wien

Gier, Mag. Susanne; Kulmgasse 30/8, 1170

Göd, Dr. Richard; Alleeweg 8, 2535 Gumpoldskirchen

Götzendorfer, Dipl.Ing Karl; In der Hinterbrühl 9, 4060 Leonding/Altharting

Götzinger, Dr. Michael; Münichreiterstraße 41/4, 1130 Wien

Grameder, Johann; Michael Scherzstr. 13, 2540 Bad Vöslau

Gratzer, Dr. Reinhard; Inst. f. Geowissenschaften, Montanuniversität, 8700 Leoben

Grigoriew, Prof. Dr. D. P.; Bergbau-Institut, Leningrad 26, UdSSR; - Ehrenmitglied
der ÖMG

Grohmann, Dr. Helmut J.; Schiffgasse 5, 8601 Bruck a. d. Mur

Grolig, Mag. Dorothea; Rudolf Zelligasse 54/2/2, 1230 Wien

Grupe, Mag. Sabine; Zollergasse 37/12a, 1070 Wien

Gutdeutsch, Prof. Dr. R.; Währingerstr. 17, 1090 Wien

Haas, Alfred; Wagramerstraße 104, 1220 Wien

Hagenguth, Dr. Gerd; Helenenstr. 12, D-4352 Herten 4, BRD

Hagenhofer, Alfred; Grillparzergasse 14, 8750 Judenburg

Hahn, Norbert; Engerthstr. 150/8/19, 1020 Wien

Hahn, Prof Dr. Theo; Templergraben 55, D-5100 Aachen, BRD

Haimeder, Johann; Preindlgasse 18/8, 1130 Wien
 Hamerschlag, Ing. Wolfgang; Gobergasse 43/5, 1130 Wien
 Hamilton, Dr. Walter; Haspingergasse 3, 2232 Deutsch Wagram
 Hammer, Dr. Vera; Theresienbadgasse 4/33, 1120 Wien
 Hammerl, Dr. Inge; Südtirolerplatz 1, 1040 Wien
 Hammerl, Stefan; Lehrmittelanstalt, Augustinerstraße 9, 1010 Wien
 Hampl, Franz; Bellgasse 28/1/2/7, 1210 Wien
 Harrer, Dipl.-Ing. Albert; Töllergasse 42/2/13, 1210 Wien
 Hartmann, Karl; Güpferlingstr. 31, 1170 Wien
 Hattinger, HR. Prok. Dipl.-Ing. Günther; Einfangbühel 14/18, 4820 Bad Ischl
 Hawle, Dr. Hermann; Sieveringer Str. 119/2/10, 1190 Wien
 Heiss, Gerhard; Gersthoferstr. 45/5, 1180 Wien
 Hemetsberger, Johann; Mommsengasse 17/22, 1040 Wien
 Heritsch, Prof. Dr. Haymo; Katzianergasse 6, 8010 Graz; - Ehrenmitglied der ÖMG
 Hille, Ing. Arnold; Schellinggasse 1/III, 1010 Wien
 Höck, Prof. Dr. Volker; 5201 Seekirchen 164
 Hofer, Dr. Franz; Kapteijnlaan 85, Veldhofen, Niederlande
 Högelsberger, Dr. Heinz; Döblinger Hauptstraße 33/15, 1190 Wien
 Hoinkes, Prof. Dr. Georg; Institut für Mineralogie, Universitätsplatz 2, 8010 Graz
 Hokke, Adolf; Schwimmschulkai 86, 8010 Graz
 Hollender, Werner; Rasumofskygasse 34/17, 1030 Wien
 Höller, Prof. Dr. Helmut; Inst. f. techn. Geologie, Petrogr. und Mineral., Techn.
 Universität Graz, Rechbauerstr. 12, 8010 Graz
 Horninger, Prof. Dr. Georg; Salzburgerstr. 4, 4713 Gallsbach
 Huber, Mag. Peter; Hohewandgasse 18, 2700 Wiener Neustadt
 Huemer, Mag. Hermann; Wolfganggasse 30/12, 1120 Wien
 Hula, Robert; Veronikagasse 29, 1170 Wien
 Institut für Bodenforschung und Baugeologie; Universität für Bodenkultur, Gregor
 Mendel-Straße 33, 1180 Wien
 Institut für Mineralogie und Kristallographie; Universität Wien, Dr. Karl Lueger-
 Ring 1, 1010 Wien
 Institut für Mineralogie und Petrographie; Universität Innsbruck, Innrain 52, 6020
 Innsbruck
 Institut für Petrologie; Universität Wien, Dr. Karl Lueger-Ring 1, 1010 Wien
 Irran, Elisabeth; Neubaugasse 25/2/9, 1070 Wien
 Jäger, Prof. Dr. Emilie; Abteilung für Isotopengeologie, Univ. Bern, Erlachstr. 9a,
 CH-3012 Bern; - Ehrenmitglied der ÖMG
 Jagodzinski, Prof. Dr. Dr.h.c. Heinz; Lärchenstraße 14, D-8035 Gauting, BRD;
 - Träger der Becke-Medaille der ÖMG
 Janda, Dr. Ingeborg; Halbgasse 8/8, 1070 Wien
 Jarosch, Dr. Dietmar; Habergasse 76/1/12, 1160 Wien
 Jelinek, Dr. Friedrich; Pötzleinsdorferstr. 2/3, 1180 Wien
 Kandutsch, Dr. Georg; Kumpfallee 47, 9500 Villach
 Kapounek, Prof. Dr. Josef; Beatrixgasse 24, 1030 Wien
 Kappel, Dr. Friedrich; A.Baumgartnerstr. 44/B1/183, 1232 Wien
 Karhut, Dr. Günter; Magnesitstr. 4, 8700 Leoben
 Karner, Hermine; Lerchengasse 29/9, 1080 Wien
 Khosrawan-Sazedj, Dr. Fereshteh; Max Emanuel Str. 7-11/1/12, 1180 Wien
 Kiesewetter, Ludwig; Mauerbachstraße 30/3, 1140 Wien
 Kiesl, Prof. Dr. Wolfgang; Gärtnergasse 5/11, 1030 Wien

Kirchmayer, Prof. Dr. Martin; Kirchstr. 16, D-6900 Heidelberg 1, BRD
 Kirchner, Prof. Dr. Elisabeth; Voggenberg 60, 5101 Bergheim
 Klein, Dr. Peter; Krottenbachstraße 122/1/1, 1190 Wien
 Knap, Rosemarie; Hauptstr. 80/5, 2391 Kaltenleutgeben
 Knauer, Dipl.-Ing. Herbert; Zeltgasse 1/7a, 1080 Wien
 Knezicek, Dr. Gerhard; Kaltenbachstr. 36, 4820 Bad Ischl
 Knobloch, Gerald; 3642 Aggsbach-Dorf 119
 Köberl, Doz. Dr. Christian; Institut für Geochemie der Universität Wien, Dr. Karl
 Lueger-Ring 1, 1010 Wien
 Köchelhuber, Dipl.-Ing. Wolfgang; Linzerstraße 352/5/4, 1140 Wien
 Kolar, Karl Johann; Mariannengasse 15/22, 1090 Wien
 Koller, Doz. Dr. Friedrich; Ullmannstraße 2/5, 1150 Wien
 Konrad, Mag. Hermann M.; Am Blumenhang 5/4, 8010 Graz
 Konzett, Jürgen; Bahnhofstr. 53, 6710 Nenzing
 Koritnig, Prof. Dr. Sigmund; V.M. Goldschmidt Straße 1, D-3400 Göttingen, BRD
 Körner, Amand; Puchheimgasse 23, 3580 Horn
 Körner, Dr. Wilfried; Sollingergasse 13/20, 1190 Wien
 Kracher, Dr. Alfred; 114 East 14th St., Ames IA 50010, USA
 Kral, Helene; Egger-Lienz-Gasse 21/36; 5020 Salzburg
 Kralik, Mag. Dr. Martin; Martinstraße 81/15, 1180 Wien
 Krampert, Walter; Hauptplatz 1, 2562 Berndorf II
 Kraus, Brigitte; Kaschlgasse 2/16, 1200 Wien
 Krch, Hans; Leitmayergasse 35/1/7, 1180 Wien
 Kroj, Alexandra; Gaudenzdorfer Gürtel 37/22, 1120 Wien
 Kruta, Dr. Thomas; Moravske Muzeum, Brno, CSFR
 Kucera, Johann; Vorgartenstraße 158/1/26, 1020 Wien
 Kudlik, Rudolf; Kasgrabengasse 29, 1190 Wien
 Kugler, Emil; Treustraße 92/6/8, 1200 Wien
 Kugler, Dipl. Ing Ernst; Seilergasse 4, 3542 Gföhl
 Kurat, Prof. Dr. Gero; Leystraße 20/c, 1200 Wien
 Kurzweil, Prof. Dr. Hans; Fr. Engelsplatz 21, 1200 Wien
 Ladurner, Prof. Dr. Josef; Defreggergasse 2, 6020 Innsbruck
 Landesmuseum Joanneum, Abt. f. Mineralogie; Raubergasse 10, 8010 Graz
 Lang, Otto Peter; Eugen-Müller-Straße 81/2, 5020 Salzburg
 Lein, Doz. Dr. Richard; Inst. f. Geologie, Universität Wien, Universitätsstraße 7, 1010
 Wien
 Lengauer, Dr. Christian; Inst. f. Mineralogie u. Kristallographie, Universität Wien, Dr.
 Karl Lueger-Ring 1, 1010 Wien
 Leopold, Dr. Gustav; Stollberggasse 21/11, 1050 Wien
 Libowitzky, Mag. Dr. Eugen; Gatterederstraße 18/15/6, 1230 Wien
 Library Knaw, Acquisitions Dept., P.O. Box 41950, NL-1009 Amsterdam,
 Niederlande
 Lieber, Walter; Engerthstr. 249/14/6, 1020 Wien
 Linke, Dr. Walter; Allhangstraße 38a, 3001 Mauerbach
 Löffler, Erwin; Hohe Wand Straße 22/5, 2344 Ma. Enzersdorf/Südstadt
 Luger, Dir. i. R. Alois; Schlagergasse 9/2/9, 1090 Wien
 Lunzer, Mag. Dr. Horst; Institut für Petrologie, Universität Wien, Dr. Karl Lueger-
 Ring 1, 1010 Wien
 Malecki, Dr. Gerhard; Peter Jordan Straße 159/4/2, 1180 Wien
 Marsch, Dr. Fritz; Aslangasse 41, 1190 Wien

Massonne, Dr. H.-J.; Inst. f. Mineralogie, Ruhr-Universität, Universitätsstraße 150,
 D-4630 Bochum 1, BRD
 Mayer, Dr. Dipl.-Ing. Helmut; Geylinggasse 35/4, 1130 Wien
 Meditz, Heinrich; Salzstr. 21, 4212 Neumarkt
 Meditz, Dipl.-Ing. Waldemar; 4202 Kirschlag b. Linz 31
 Medwenitsch, Prof. Dr. Walter; Säulengasse 15/2, 1090 Wien
 Mereiter, Doz. Dr. Kurt; Inst. f. Mineralogie, Kristallogr. u. Strukturch., Techn.
 Universität Wien, Getreidemarkt 9, 1060 Wien
 Milelich, Mag. Ronald; Leipziger Str. 33/18/15, 1200 Wien
 Miller, Doz. Dr. Christine; Karl Innerebner-Straße 103, 6020 Innsbruck
 Mirwald, Prof. Dr. Peter W.; Unterdorf 56, 6135 Stans
 Mogessie, Dr. Aberro; Inst. f. Geowissenschaften, Montanuniversität, 8700 Leoben
 Morbitzer, Ernst; Goethestraße 28, 2323 Leopoldsdorf
 Mörtl, HR. Dr. Josef; Etruskerweg 34, 9073 Viktring
 Moser, Dr. Bernd; Wickenberggasse 3, 8010 Graz
 Mottana, Prof. Dr. Annibale; Citta Universitaria, Cattedra di Mineralogia, I-00100
 Roma, Italien
 Müller, Edith; Vivenotgasse 1/20, 1120 Wien
 Müller, Dr. Gerhard; Buchhandlung in der Hofburg, Im Burgdurchgang 6, 1010
 Wien
 Müller, Doz. Dr. Harald; Gentzgasse 10/3/9, 1180 Wien
 Müller, Dkfm. Karl Heinz; Klosterneuburgerstr. 58/24, 1200 Wien
 Müller, Prof. Dr. Wolfgang F.; Inst. f. Mineralogie, Technische Hochschule, D-6100
 Darmstadt, BRD
 Naturhistorisches Museum Wien, Mineral.-Petrograph. Abteilung; Burgring 7, 1014
 Wien
 Naturwissenschaftlicher Verein für Kärnten; Museumgasse 2, 9021 Klagenfurt
 Neumair, Dipl.Geol. Andreas; Agnes-Bernauer-Str. 58, D-8000 München 21, BRD
 Neumayer, Dr. Richard; Mobil Expl. & Prod. US Inc., 12450 Greenspoint Drive,
 Houston Z 7060-1991, USA
 Niedermayr, Dr. Gerhard; Untere Augartenstr. 5/4/7, 1020 Wien
 Niemetz, Wilhelm; Servitengasse 12, 1090 Wien
 Niggli, Prof. Dr. Ernst; Kirchstraße 12, CH-3097 Liebefeld b. Bern, Schweiz; -
 Ehrenmitglied der ÖMG
 Nitsche, Robert; Eibenstr. 56/8, 4600 Wels
 Novak, Otto; Breitenfurterstraße 198, 1230 Wien
 Nowotny, Prof. Dr. Hans; Währingerstraße 42, 1090 Wien
 Nowotny, Hubert; Baumeistergasse 45/16/4, 1160 Wien
 Ntaflos, Dr. Theodoros; Buchengasse 89/3/15, 1100 Wien
 Österr. Geolog. Gesellschaft; Geologische Bundesanstalt, Rasumofskygasse 23,
 1031 Wien
 Österr. Salinen Aktienges.; Wierstr.10, 4820 Bad Ischl
 Paar, Prof. Dr. Dipl.-Ing. Werner; Pezoltgasse 46, 5020 Salzburg
 Palme, Doz. Dr. Herbert; Rosmertha Str. 80, D-6500 Mainz, BRD
 Panny, Dr. Dipl.-Ing. Lambert; Fourniergasse 13, 1130 Wien
 Parik, Robert; Sendnergasse 23-25/3/12, 2320 Schwechat
 Paulitsch, Prof. Dr. Peter; Mineralogisches Institut, Technische Hochschule, D-6100
 Darmstadt, BRD
 Pavicevic, Prof. Dr. M.K.; Univ. Belgrade, Faculty of Mining and Geology, P.O. Box
 244, Yu-11001 Belgrade, Jugoslawien

Paulus-Grill, Dr. Monika; M. Rottmayrstr. 13, 5110 Oberndorf
 Pavuza, Dr. Rudolf; Breitenseer Str. 64, 1140 Wien
 Pech, Heinz; Elisenstraße 26, 1235 Wien
 Pertlik, Prof. Dr. Franz; Gatterburggasse 25/6, 1190 Wien
 Pestal, Dr. Gerhard; Kirchensiedlung 119, 2464 Arbesthal
 Petersen, Dr. Ole V.; Geolog. Museum, Oster Voldgade 5-7, DK-1350 Copenhagen,
 Dänemark
 Petrakakis, Dr. Konstantin; Inst. f. Petrologie, Universität Wien, Dr. Karl Lueger-Ring
 1, 1010 Wien
 Pfister, Johann; Pensionistenheim Schmelz, Ibsenstraße 1/505, 1150 Wien
 Philippitsch, Dr. Rudolf; Jodersdorf 18, 9620 Hermagor
 Piso, Dr. Eberhard; Castellezgasse 1/6, 1020 Wien
 Pistotnik, Dr. Julian; Linzerstraße 439, 1140 Wien
 Ponahlo, HR. Ing. Dr. Johannes; Westbahnstraße 60/10, 1070 Wien
 Postl, Dr. Walter; Landesmuseum Joanneum, Raubergasse 10, 8010 Graz
 Poulitidis, Dr. Ch.; Steyrerstr. 14, 4571 Kematen/Krems
 Preisinger, Prof. Dr. Anton; Lerchengasse 23/2/9, 1080 Wien; - Ehrenmitglied der
 ÖMG
 Primas, Margarete; Zirkusgasse 11/15, 1020 Wien
 Pristacz, Helmut; Neustiftgasse 45, 2225 Zistersdorf
 Prochaska, Doz. Dr. Walter; Inst. f. Geowissenschaften, Montanuniversität, 8700
 Leoben
 Prominzer, Leopold; Jütnergasse 8, 2380 Perchtoldsdorf
 Proyer, Alexander; Waldbothenweg 100, 4030 Linz
 Raimann, Dr. Franz; Neubaugasse 19, 2601 Sollenau
 Rank, HR. DI. Dr. Dieter; A.-Baumgartnerstr. 54-56/A/153, 1233 Wien
 Rauscher, Anton Jun.; Hundsheim 31, 3512 Mautern
 Recke, Dr. Mechthild; Bahnsenallee 59, D-2057 Reinbeck, BRD
 Redhammer, Günther, J.; 4941 Mehrnbach 96
 Reif, Ing. Georg; St. Veitgasse 9, 1130 Wien
 Reisinger, Med.Rat. Dr. Hyazinth; Rosenthalgasse 26, 1140 Wien
 Reiter, Mag. Erich; Weinbergweg 21, 4060 Leonding
 Reiter, Walter; Alserstraße 18, 1090 Wien
 Richter, Prof. Dr. Wolfram; Knödelhüttenstraße 23, 1140 Wien
 Rieck, Branko; Hanuschgasse 2/10, 2320 Schwechat
 Riehl-Herwirsch, Dr. Georg; Institut für Geologie, Techn. Universität Wien, Karlsplatz
 13, 1040 Wien
 Rockenbauer, Dr. Wilfried; Benkenstraße 35, CH-4104 Oberwil, Schweiz
 Rossmannith, Prof. Dr. Kurt; Lindgrabengasse 19a, 1238 Wien
 Ruthner, Dipl.-Ing. Oswald; Salmgasse 12, 1030 Wien
 Salzer, Dr. Heinrich; Geystraße 1a/3, 1110 Wien
 Samwald, Klaus; Ebnerstr. 10, 3160 Traisen
 Schantl, Dr. Jörg; Maria Cebotaristr. 33/5, 5020 Salzburg
 Scharbert, Prof. Dr. Heinz; Endemanngasse 6-18/2/35, 1230 Wien
 Scharbert, Dr. Susanne; Rasumofskygasse 23, 1030 Wien
 Schauer, Dipl.-Ing. Herbert; Dirndlgasse 16, 1210 Wien-Stammersdorf
 Schermann, Dr. Otmar; Rechte Wasserzeile 18-19/4/2, 1238 Wien
 Schindler, Leo; Donaustadtstr. 27, 1170 Wien
 Schipper, Dr. Traude; 8111 Strassengel 19
 Schlager, Dipl.-Ing. Annemarie; Viktor Christgasse 9/3/27, 1050 Wien

Schlager, Johann Franz; Viktor Christgasse 9/27, 1050 Wien
 Schlömlcher, Hermine; Gerlgasse 5/1/8, 1030 Wien
 Schmidt, Dr. Franz; Bergstr. 50, 2102 Hagenbrunn
 Schmidt, Prof. Dr. Walter; Lustkandlgasse 44, 1090 Wien
 Schneider, Dipl.-Ing. Helmut; Bahnlände 73, 1100 Wien
 Schrauder, Mag. Marcus; Praterstr. 26/47, 1020 Wien
 Schreiblechner, Walter; Selzergasse 8/1/9, 1150 Wien
 Schreyer, Prof. Dr. Werner; Institut für Mineralogie, Universität Bochum, Postfach
 102148, D-4630 Bochum 1, BRD; - Träger der Becke-Medaille der ÖMG
 Schroll, HR. Prof. Dr. Erich; Haidbrunnngasse 14, 2700 Wiener Neustadt
 Schulz, Prof. Dr. Oskar; Freundsbergstraße 24, 6020 Innsbruck
 Schumann, Prof. Dr. Hilmar; Min. Petr. Inst. der Techn. Univ., Gauszstr. 29, D-3300
 Braunschweig, BRD; - Ehrenmitglied der ÖMG
 Schürmann, Dr. Kay U.; Inst. f. Mineralogie, Univ. Marburg, Lahnberge, D-3550
 Marburg/Lahn, BRD
 Schuster, Werner; Erlaufstraße 33/1, 2344 Maria Enzersdorf
 Schwaighofer, Prof. Dr. Bernd; Inst. f. Bodenf. u. Baugeol., Univ. f. Bodenkultur,
 Gregor Mendel-Str. 33, 1180 Wien
 Seemann, Dr. Robert; Sonnenweg 22, 1140 Wien
 Seifert, Leo; Weißes Kreuzgasse 96/34/2, 2340 Mödling
 Selinger, Ing. Benno; Ahornweg 22, 1220 Wien
 Siegmund, Prof. Dr. Hermann; Alserstr. 25, 1080 Wien
 Sobel, Mag.Pharm. Ralph; Währingerstraße 15/16, 1090 Wien
 Sorger, Friedrich; Kastnergasse 15/1/11, 1170 Wien
 Soucek, Dir. Heinz; Liliengasse 2, 2521 Trumau
 Sperl, Doz. Dr. Gerhard; Jahnstr. 12, 8700 Leoben
 Spindler, Mag. Dr. Peter; Piaristengasse 25/22-23, 1080 Wien
 Spötl, Mag. Dr. Christoph; Dept. Geol. Sciences, Univ. Missouri-Columbia,
 Columbia MO 65211, USA
 Springer Verlag; z. Hd. Frau Silvia Schilgerius, Mölker Bastei 5, 1010 Wien
 Stangl, Ostr. Mag. Friedrich; F. Spannringerstr. 25, 5023 Salzburg
 Stehlik, Harald; Meidlgasse 21/7, 1110 Wien
 Steinhöfler, Dipl.-Ing. Horst; Franz-Schalk-Str. 12, 5020 Salzburg
 Steininger, Mag. Harald; Liebharts-gasse 34/11, 1160 Wien
 Stelzl, Gerhard; Waltergasse 5/6/4, 1040 Wien
 Stepanovsky, Dipl.-Ing. Martin; Erlaaerstraße 69-71/2/12, 1230 Wien
 Stowasser, Prof. Dr. Hermann; Südtirolerstraße 22, 2340 Mödling
 Strasser, Albert; Schwalbenstraße 32, 5023 Salzburg
 Strunz, Prof. Dr. Dr.h.c. Hugo; Bründelsberggasse 3, D-8211 Unterwössen, BRD; -
 Ehrenmitglied der ÖMG
 Studeny, Anna; Pragerstraße 43/3/2/11, 1210 Wien
 Stumpfl, Prof. Dr. Eugen F.; Inst. f. Geowissenschaften, Montanuniversität, 8700
 Leoben
 Sulz, Margareta; Währingerstr. 74/10, 1090 Wien
 Svatos, Mattias; Hermann Bahrstraße 8/1/3, 1210 Wien
 Tessradi, Dr. Richard; Kiebachgasse 14, 6020 Innsbruck
 Tessar, Franz; Schlossberggasse 6d, 1130 Wien
 Thaller, Dr. Emil; Anton Frankgasse 8, 1180 Wien
 Thiele, Dr. Otto; Geologische Bundesanstalt, Rasumofskygasse 23, 1030 Wien
 Thier, Fritz; Troststr. 98/4/1/4, 1100 Wien

Thinschmidt, Andreas; Hellwaagstr. 15/2/21, 1200 Wien
Tillmanns, Prof. Dr. Ekkehart; Inst. f. Mineralogie u. Kristallographie, Universität
Wien, Dr. Karl Lueger-Ring 1, 1010 Wien
Tondar, Dipl.Min. Peter; Bergstr. 3, D-8069 IImmünster, BRD
Traindl, Dr. Helmut; Hickelgasse 8/1/12, 1140 Wien
Trautenberger, Ernst; Karl Friedrichgasse 10, 2482 Münchendorf
Treitl, Franz; Hutkoglweg, 7203 Wiesen
Tufar, Prof. Dr. Werner; FB Geowissenschaften, Philipps-Universität, Lahnberge,
D-3550 Marburg/Lahn, BRD
Ucik, Dr. Friedrich H.; 9071 Köttmannsdorf 150
Universitätsbibliothek; Techn. Informationsbibliothek, Welfengarten 1b, D-3000
Hannover 1, BRD
Vavra, Prof. Dr. Norbert; Sickingengasse 10, 1100 Wien
Vogel, Richard; Peitlgasse 9/2/11, 1210 Wien
Vrana, Christa; Leobersdorfer Str. 211, 2562 Berndorf II
Vrana-Czech, Josef A.; Leobersdorfer Str. 211, 2562 Berndorf II
Vyslozil, Dent. Otto; Kierlinger Str. 140, 3400 Klosterneuburg
Wänke, Prof. Dr. H.; Pfälzerwaldstr. 1, D-6500 Mainz-Hechtsheim, BRD; - Träger
der Becke-Medaille der ÖMG
Walitzi, Prof.Dr. Eva Maria; Körösistr. 27, 8010 Graz
Wallenta, Otmar; Ringstr. 11, 4421 Aschach/Steyr
Walter, Dr. Franz; Kirinweg 43, 8062 Kumberg
Wassizek, Emil; Kerschbaumergasse 12/2/1/5, 3430 Tulln
Weber, Dr. Johannes; Prinz Eugenstr. 52/12, 1040 Wien
Weinke, Doz. Dr. Helmut; Währingerstraße 38, 1090 Wien
Welsz, Leonore; Lindenweg 11, 2201 Gerasdorf
Weninger, Doz. Dr. Manfred; Am Kaolinwerk 3, D-8454 Schnaittenbach, BRD
Wickenhauser, Josef; Hirschentanzstr. 67, 2384 Breitenfurt
Wieden, HR. Prof. Dr. Dipl.-Ing. Paul; Krottenbachstraße 307/1/1, 1190 Wien
Wieseneder, Prof. DDr. Dipl.-Ing. Hans; Steinböckengasse 17, 1140 Wien; -
Ehrenpräsident der ÖMG
Wildner, Mag. Dr. Manfred; Schüttaustr. 72-78/4/14, 1220 Wien
Wimmer-Frey, Dr. Ingeborg; Alserstraße 28/26, 1090 Wien
Woletz, Dr. Gerda; Fuchselhofgasse 7/32, 1120 Wien
Wondratschek, Prof. Dr. Hans; Institut für Kristallographie der Universität, Kaiserstr.
12, Postfach 6980, D-7500 Karlsruhe 1, BRD; - Träger der Becke-Medaille
der ÖMG
Wolf, Theodor; Schöffelgasse 52, 1180 Wien
Zak, Ing. Herbert; Germergasse 38, 2500 Baden
Zednicek, Prof. Dr. Walter; Ostererweg 7/9, 8700 Leoben
Zelezny, Hedwig; Troststr. 52/42, 1100 Wien
Zemann, Prof. Dr. Josef; Universitätsstraße 10/18, 1090 Wien; - Ehrenmitglied der
ÖMG
Zobetz, Dr. Erich; Inst. f. Mineralogie, Kristallogr. u. Strukturch., Techn. Universität
Wien, Getreidemarkt 9, 1060 Wien