Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft



Band 140

1995

Herausgegeben von der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft für das Vereinsjahr 1994 Eigenverlag

Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft

Band 140

1995

Vereinsjahr 1994

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: Friedrich Koller, Anton Beran, Kurt Mereiter, p. A. Institut für Petrologie, Universität Wien - Geozentrum, Althanstraße 14, A-1090 Wien Für den Inhalt sind die Autoren selbst verantwortlich.

Kleinoffsetdruck: Anton Riegelnik, Piaristengasse 19, A-1080 Wien Printed in Austria

INHALT

<u>Originalarbeiten</u>	S.	7
Flörke, O.W.: Silicondioxide - SiO ₂ - Minerals	S.	9
Klötzli, U.S.: Boron isotope systematics from the Larderello geothermal field (Italy) and associated boron isotope fractionation factors	S.	35
Banko, A.G.: Wasser- und Alkaligehaltbestimmung von Beryllen anhand der FTIR-Spektroskopie	S.	49
Ertl, A.: Elbait, Olenit, Dravit-Buergerit-Mischkristalle, Dravit, Uvit und ein neuer Al-Turmalin(?) von Österreichischen Fund- stellen	S.	55
Götzinger, M.A.: Mineralische Rohstoffe und Archäologie im Bereich des Kamptales, im Bezirk Krems, Niederösterreich	S.	73
Winkler, W.: Gemeinsamkeiten und Unterschiede in der Betrach- tungsweise geowissenschaftlicher Fragestellungen in den USA und Österreich	S.	87
Koziol, M. und Oberhänsli, R.: Die südliche Eklogitzone im Ötztal	S.	95
Kirchmayer. M.: Ist der Mineralogieprofessor Karl Ludwig von Giesecke der Mitautor des Librettos von Mozarts Zauberflöte, wie Felix Karl Ludwig Machatschki im Jahre 1960 mir gegen- über meinte, oder nicht?	S.	119
Vorträge	S.	125
Stalder HA.: Edel- und Schmucksteine aus der Schweiz	S.	127
Haack, U. und Lévêque, J.: Bleiisotope: Anwendungen in Lagerstättenkunde, Archäometrie und Umweltforschung am Beispiel des Harzes	S.	131
Keppler, H.: Wasser im Erdmantel	S.	143

Auzende, J.M., Spadea, P. and Naudur Scientific Party: Nautile submarine observations of the present-day activity at the superfast East Pacific Rise (1993 Naudur cruise)	S. 149
Lüttge, A.: Kinetik heterogener Mineralreaktionen	S. 155
Koller, F. und Weber, L.: Südafrikaexkursion der Österreichischen Mineralogisch Gesellschaft (1 21. Februar 1993)	S. 179
3. Österreichisches Fluid Info Treffen Abart, R., Eppel, H. and Pozzorini, D.: Examples of kinetically	S. 213
regional- and contact metamorphic environments	S. 214
Egle, S., Hoernes, S., Kiesl, W. und de Wit, M.: Fluidbewegung im Kap-faltengürtel und im Karoo-Becken, Südafrika	S. 215
Gunter, W.D., Wiwchar, B. and Perkins, E.H.: Aquifer disposal of CO ₂ -rich greenhouse gases: extension of experiment by modelling	S. 218
Kaindl, R. Und Hoinkes, G.: Flüssigkeitseinschlüsse im hochmetamorphen Kristallingebiet des Westlichen Ötztal- Stubai-Komplexes	S 219
Kozlowski, A. and Metz, P.Tourmalinization in Izera Mts., South- Western Poland	S. 220
Jarmolowicz-Szulc, K.: Fluid inclusions in the sedimentary rocks from the Polish lowlands, Western Poland	S. 221
Neumayr, P.: Metamorphic fluids in the Meatiq Basement Complex (Eastern Desert, Egypt): Evidence for a "clockwise" P-T path	S. 222
deposit (Bohemian Massif)	S. 225
<u>MinPet 94</u> - Verspätet eingelangtes Abstrakt Ettinger, K., Postl, W., Taucher, J. und Walter, F.: Minerale der	S. 229
Osumilith-Gruppe aus dem steirisch-burgenländischen Vulkangebiet, Österreich	S. 230
Kurzfassungen von Diplomarbeiten und Dissertationen österreichi- scher Universitäten	S. 233
Buchhosprachupgen	5 246
שטרוטבאויפטווטוועפוו	3. 240
Ima News	S. 248

<u>Vereinsmitteilungen</u>	S.	255
Satzungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft	S.	256
Tätigkeitsbericht über das Vereinsjahr 1994	s.	260

Originalarbeiten

SILICONDIOXIDE - SiO2 - MINERALS

by

Otto W. Flörke⁺

(eingelangt am 28. 2. 1995, angenommen am 25. 3. 1995)

Abstract

 SiO_2 contributes ca. 75 wt% to the earth's crust. Free silica on earth, where water plays a decisive role in rock forming processes, predominantly occurs as quartz. In moon rocks, however, which have been formed under dry conditions, quartz is a rarity, in place of it cristobalite or tridymite occur. - Silica minerals have crystal structures with open SiO₄-tetrahedra frameworks. If they are noncrystalline the structure consists of random tetrahedral networks or of tetrahedra clusters. The only exception from the tetrahedral crystal chemistry is stishovite whose structure represents a nearly closest packing of oxygen with silicon in octahedral coordination. With the exception of the not well equilibrated structures of the tridymites and of coesite, trans-configuration of adjacent tetrahedra governs the structures. - Crystal chemical features are correlated with properties and transformation behaviour. Structural incorporation of impurities via substitution and addition at interstities is discussed in contrast to submicroscopical inclusion of volatile and nonvolatile impurities.

The members of the SiO₂ mineral family are systematically described:

A) The crystalline minerals stishovite, coesite, quartz with the microcrystalline and water containing species chalcedony and quartzine, moganite, cristobalite, tridymites, cristobalite/tridymite stacking polytypes, opal-C and -CT with the textured varieties lussatite and lussatine and melanophlogite. Paramorphs of quartz after other silica minerals are mentioned.

⁺ Prof. Dr. O. W. Flörke Institut für Mineralogie Ruhr-Universität Bochum Universitätsstraße 150 D-44780 Bochum, Deutschland

B) The noncrystalline minerals opal-AG with the varieties precious and potch opal, opal-AN (hyalite), lechâtelierite with the species silica fulgurite and impactite.

Introduction

 SiO_2 contributes ca. 75 wt% to the earth's crust. It is the major constituent of rock forming minerals in magmatic and metamorphic rocks (s. CONDIE, 1970). Even a great part of minerals in sediments and soils is silicatic (s. SIEVER, 1970). - Free silica on earth predominantly occurs as quartz, which makes up 12-14 wt% of the crust. It should be noted, however, that enormous masses of not or scarcely solidified opal-AG and opal-CT occur at the ocean floors. Differently from rock forming processes on earth - where water plays a decisive role - silicatic bodies, which have been crystallized under hot and dry conditions as e.g. slag, glasses or moon rocks bear quartz only as rarity and only if Na⁺, Ca²⁺ or preferably Li⁺ and Mg²⁺ were present during crystallization. In these cases quartz can crystallize and persist well above its so called temperature of stability (1140 K at ambient pressure) up to 1300-1400 K (SCHULMAN et al., 1949; RIECK & STEVELS, 1951; FLÖRKE, 1955a). Normally, however, cristobalite and tridymite represent the free silica in these bodies.

Principles of SiO₂ crystal chemistry

With the exception of stishovite all known silica minerals have structures with ordered frameworks if they are crystalline, random networks if they are noncrystalline glasslike (-AN), or gel like clusters (-AG) of SiO_4 -tetrahedra, sharing all 4 oxygen ligands with their's own kind. The structures have spacy interstities in the crystalline and voids in the noncrystalline minerals. In the latter case even a certain number of nonbridging oxygen (Trennstellen) occurs. The volume demand of oxygen in the elementary cell of the crystalline minerals is ca. 30 - 45 %. Stishovite, however, represents a nearly closest packing of oxygen with 68 % demand.

Four sp³-hybrid orbitals of silicon in the coordination tetrahedron overlap with the two 2p orbitals of oxygen, forming strong sigma-bonds (s. PAULING, 1980). Minor additional pi-bond contributions come from overlap of silicon 3d with the oxygen orbitals and explains the shortening of Si-O bond length with increasing Si-O-Si bond angle (HILL & GIBBS, 1979). The bond character is ca. 1:1 ionic to covalent. The difference of electronegativities of silicon and oxygen is ca. 1.7. This favours Si-O-Si bond angles of about 145° (O'KEEFE & HYDE, 1978). The mean Si-O bond distance is 0.161 - 0.162 nm (Fig. 1). This short distance indicates high bond strength (quartz 452 kJ/mole). In combination with the 3-dimensional tetrahedral linking it causes high elasticity (LEVIEN et al., 1980; compressibility see D'AMOUR et al., 1979) and high melting temperature (cristobalite at ambient pressure 2000 K). It explains the high activation temperature for reconstructive transformations in absence of chemical activation (quartz to cristobalite at ambient pressure ca.

1400 K) and the stranding of these transformations - the monotropic character - if energy is taken away from the system. The hardness of quartz (7 MOHS) and the high transformation- and devitrification-temperature of silica glass (ca. 1400 K) are explained too by these crystal chemical facts. The displacive transformations, however, are reversible and - with one exception at tridymite - cannot be frozen.



Fig. 1: Silica crystal chemistry; a) tetrahedron, b) octahedron, c) TRANS- and CISconfiguration of adjacent tetrahedra.

The variability of the Si-O-Si bond angle and the revolving of the tetrahedra around their bridging oxygen accounts for the topological and displacive variability of the crystalline frameworks and for the many members of the silica mineral family (Tab. 1). Stacking disorder makes this family still more complex.

In the crystalline structures generally the favourable TRANS configuration of adjacent tetrahedra is realized (Fig. 1). The only known exceptions with mixtures of TRANS and CIS configurations are the tridymites (3/4 TRANS 1/4 CIS) (FLÖRKE & NUKUI, 1981; GRAETSCH & FLÖRKE, 1991) and Coesite. CIS configuration deforms the tetrahedra into slightly strechted trigonal pyramids in tridymite. In coesite it is responsible for an unusually high Debye-Waller factor of the bridging oxygen in the tetrahedra chains which run along the c-direction (GIBBS et al., 1977; GEISINGER et al., 1987).



Fig. 2: Schematic 2-dimensional representation of chemical point defects in SiO₂ frameworks; broken line: hydrolytic, solid line: alkaline nonbridging oxygen; S: substitutional, I: interstitial defect (FLÖRKE & MARTIN, 1993).

Impurity traces in silica minerals

The influence of alcali ions and of water (chemical activation) on formation and transformation of silica minerals (e.g. STOECK, 1992) reflects the ability of the structural frameworks to incorporate impurity traces as frame weakening defects. The random network of silica glass is subjected to the same effect, however, it has not the stoichiometric limitations, which are necessitated by the crystalline order. Therefore, the transition from pure silica glass to silicate glasses with increasing concentrations of foreign components is fluid. A tendency of the crystalline silica

minerals for solid solution with their stuffed derivatives (e.g. quartz/eucryptite, cristobalite/carnegieite, tridymite/nepheline) is not observed in nature (cf. PALMER, 1994).



Fig. 3: Scheme of water species binding in and at SiO_2 frameworks; A: strongly bonded, B1: at outer surfaces, B2: molecular water clusters in submicropores, C: substitution of SiO_4 by $(OH)_4$, D1: surface silanol, D2: silanol groups at nonbridging oxygen.

One mechanism of structural incorporation is the substitution of Si^{4+} by Ge^{4+} or Ti^{4+} at small extent. Much more important is the substitution by Al^{3+} or Fe^{3+} (secondarily by B^{3+}) coupled with addition of Li, Na, Mg at interstities.

Less important is the coupled substitution of silicon by AI^{3+} and P^{5+} . Last but not least the formation of hydrolytic or alcaline nonbridging oxygens (Fig. 2) by incorporation of H₂O or M₂O (Li, Na, and in the open framework of cristobalite and tridymite also K, Rb, and in the former even Cs) shall be noted. The high mobility of these defects at comparably low temperatures accounts for activation of the reconstructive transformations as well as for hydrolytic weakening and plastic deformation of quartz under stress at higher confining pressure (cf. NICOLAS & POIRIER, 1976). All these mechanisms allow the entrance of only traces into the crystalline silica structures. The concentration of nonvolatile impurities in guartz rarely exceeds 600, of protons 800 ppm Si. Higher values point to submicro-inclusions. Water can reach values up to 1000 ppm Si and more if molecules or molecular clusters are included. The models for entrance of water, as revealed by infrared spectroscopy, are shown in Figure 3. The uncertainty of discrimination between structural incorporation and microstructural inclusion goes back to the principal difficulty to differentiate by means of geochemical analysis between these defects of dimensionality 0 and 3 and their fluid transitions. Models for impurity entrance are shown in Figure 4. Growth sector specific inequality is a function of growth velocity, increasing with increasing velocity. Therefore, proton concentrations in the <r> sector of quartz (sector beyond the $\{1011\}$ faces) in many natural cases are higher than in <z> sectors ($\{01\overline{1}1\}$). The differences may differ in the same crystal from foot to head. The tendency for impurity segregation followed by skeletal growth with impurity inclusion, increases with increasing supersaturation of the mobile mother phase.

After the revolutionary march of the quartz oscillator, the question after the nature of impurity traces more than ever presses for an answer. It is of fundamental importance for choice of benefication processes for uses as an industrial mineral (JUNG, 1992).

Cristobalite in well developed microcrystals from 10 years used silica bricks had less than 1 wt.% of nonvolatile impurities. Natural cristobalite in its highly defected microstructure includes higher amounts. Tridymites behave similarly (SCHNEIDER & FLÖRKE, 1982; SEIFERT-KRAUS & SCHNEIDER, 1984; SCHNEIDER, 1986).

SiO₂ mineral family

"Mineral" indicates occurrence in nature, the phase may be crystalline or noncrystalline, and names are only given to minerals. "Keatite", therefore, is a misnomer, for this phase has never been found in nature and "silica-K" would be better. It will not be treated here like other non-mineral silica phases (cf. FLÖRKE & MARTIN, 1993). A detailed treatment of silica minerals is given by FRONDEL (1962). A recent review of silica knowledge is attempted by HEANEY et al. (1994), however, this book suffers from the lack of correspondence between the articles by the different authors. Table 1 lists the hitherto known silica minerals. It includes enantiomorphs and displacive low/high polymorphs. It should be noted, however, that at ambient conditions no high-polymorphs of silica minerals persist. - Agate is a silica rock with different constituent minerals (chalcedonys, opals and others). Other silica rocks are quartzite, quartz arenite, diatomite, porcellanite, radiolarite, geyserite and chert (cf. FLÖRKE & MARTIN, 1993; Tab. 1.4). The petrogenesis of chert has been recently treated by KNAUTH (1994).

Table	1:	The	silica	mineral	family
-------	----	-----	--------	---------	--------

Name	Crystallinity/microstructure	Occurrence on earth		
Crystalline minerals:				
Stishovite Coesite	micro mecro to micro	impact rocks impact and metamorphic rocks		
Quartz left-/right-handed low-/high-polymorphous Chalcedony CH _{LF} Quartzine CH _{LS}	macro to micro micro/fibrous F - " F +	_, general hydrothermal to diaganetic milieu		
Moganite	micro/lepidospheric	volcanic miliau		
Cristobalite left-/right-handed low-/high-polymorphous stacking disordered variation s	micro to macro see Fig. 11	hydrothermal milieu, volcanic rocks		
Tridymite until now: 5 high-polymorphs 3 low-polymorphs stecking disordered veriations	macro to micro see Fig. 11 see Fig. 11	like cristobelite, growth from den- dritic cristobelite nuclei		
Crystalline opals Opal-C' Lussatine O-C _{LF} Opal-CT Lussatite O-CT _{LS}	micro predominantly cristobalitic/platy, massy fibrous F - cristobalitic-tridymitic/lepidospheric, massy fibrous F +	hydrothermal to diagenetic miliau, silicic oozes at ocean floors		
Melanophlogite ***	micro to macro	rare in hydrothermally active milieu; maybe altered to quartz		
Noncrystalline minerals:				
Opal-A ^{**} Opal-AG ^{**} Precious opal ^{**} Potch opel ^{**} Opal-AN = Hyalite ^{*5} Lechâtelierite ⁵⁵ Silica impactite	gel-like SiO ₂ •nH ₂ O clusters closest packing of isometric micro-spheres irregular accumulation of anisometric spheres 3-dimensional random tetrahedra network/ botryoidal crusts or spheres with characte- ristic stress birefringence 3-dimensional random tetrahedra network, free of water	hydrothermal to diagenatic milieu, silicic oozes at ocean floors deposited from hydrothermal silicic fluid on cool rock substrates or into water meteorite impact		
Silica fulgurite		lightning flash into silica rocks or quartz sand		

Footnotes to table 1:

F • • • • •	: : :	optical character of fibre axes contains H_2O , predominantly as SiOH contains H_2O as SiOH and as molecular water contains guest molecules CH_4 , N_2 , CO_2
s	:	hydrothermal silica glass
ss	:	pyrogenic silica glass, not sharply to distinguish from silicate rock glasses
micro	:	the individual crystallites cannot be resolved with the naked eye



Fig. 4: Principles of impurity distribution in crystals.
A: Structural incorporation, a) at random, b) growth sector specific, c) zonal, oscillatory at stationary, sporadic at nonstationary growth.
B: Microstructural inclusion, caused by d) skeletal growth, e) dendritic growth, f) accumulation and overgrowth, e.g. in fissures.
C: Types of fluid inclusions (after NASH & THEODORE, 1971), L: liquid, V: vapour, polygons: crystals.

It is interesting that the silica mineral family encloses very few minerals which form macrocrystals (Tab. 1), however, very much microcrystalline and noncrystalline members. Figure 5 shows a scheme of the fluid transitions of these states of crystallinity and noncrystallinity.

A: The crystalline silica minerals

Stishovite in the earth's crust is found in impact rocks (CHAO et al., 1962). A review of high pressure behaviour of silica is given by HEMLEY et al. (1994). Stishovite crystallizes in the rutile type (PREISINGER, 1962; SCLAR et al., 1962; SPACKMAN et al., 1987). Under extreme p-, T-conditions Si forms six sp^3d^2 -hybrid orbitals and is octahedrally coordinated with oxygen. The octahedra share two opposite edges and two corners, forming a very close oxygen packing. If not quenched on pressure release, it transforms beyond ca. 1800 K into coesite. At ambient pressure it is metastable and transforms by heating at ca. 800 K into

noncrystalline silica. Contrary to the other silica minerals it is almost insoluble in diluted HF, whereas its solubility in water is comparable with silica glass (BOHM & STÖBER, 1966).



Fig. 5: Scheme of transition from the macro-crystalline into the noncrystalline state.

Coesite occurs in metoritic impact and in high pressure metamorphic rocks. It crystallizes in its own structure type. Four-membered rings of tetrahedra in UD configuration are interlinked by Si_2O_7 groups in CIS configuration to chains which run along the c-axis. In b-direction these chains are linked by Si_2O_7 groups in TRANS configuration. The apparent Si-O-Si angle in the CIS groups is 180° which is a very improbable value (GIBBS et al., 1981). The Debye-Waller factor of the bridging oxygen is unusually high indicating an average structure of domains with much better equilibrated tetrahedra configurations (GIBBS et al., 1977; LEVIEN & PREWITT, 1981). In diluted HF it is much less soluble than quartz. The solubility in water is similar to quartz (BOHM & STÖBER, 1966).

Quartz is the stable silica mineral under ambient conditions (Fig. 6). A comprehensive treatise of the mineralogy of quartz from alpine shear fissures by POTY (1969), which has not become widespread may be cited here, standing in for the

innumerable papers on quartz mineralogy, many of which are cited by FRONDEL (1962) and JUNG (1992). The most important feature of its structure are helices with a repeat distance of 3 tetrahedra along the c-axis. The winding is left-handed with respect to usually crystallographic setting in space group $P3_2^2$ and right-handed in $P3_1^2$. Structural L-quartz turns the vibration plane of polarized light in the definition of BIOT clockwise and R-quartz counterclockwise. The discrimination of L- and R- with morphological arguments in the contrary sense still today causes serious confusion in literature (DONNAY & LE PAGE, 1978). Six structural helices envelop channels with fourfold (I_4) and sixfold (I_6) oxygen coordinated interstitial sites. Polarity along the a-axes accounts for piezoelectricity and makes quartz a voltage-pressure transducer and frequency controller. Tiny tuning forks of quartz oscillate in each electronic watch, and in devices with analog-digital conversion quartz elements work as time keepers.



Fig. 6: p-T diagram of SiO₂ minerals; the borderline of tridymite to quartz and cristobalite runs close to the temperature axis from ca. 1200 - 1800 K.

The low/high transformation is rapid, reversible and not freezable. At ambient pressure it takes place at 846 K. The pressure dependence is + 26° kbar⁻¹ (COHEN & KLEMENT, 1967). The transformation has premonitory character with increasing rotatory disorder of tetrahedra in dauphiné-twin positions with increasing temperature (ARNOLD, 1962; GRIMM & DORNER, 1975; DOLINO et al., 1983).

Table 2: Quartz gems

Name	colour; appearance; origin of colour [*] ; remarks			
	Monocrystalline macroquartz, possibly twinned			
Rock crystał Amethyst	colourless; transparent violet different in different growth sectors or coloured in patches; transparent, translucent to milky opaque; Fe(S) + Fe(I) radiation activated colour centres; poly- synthetically microtwinned			
Smoky quartz	faint to dark smoky brown to black ("Morion"), frequently zonal or specky colour distribution; transparent, translucent, opaque; (misnomer "smoky topaz") (AI + e)(S) radiation activated colour centres			
Citrine	yellow to yellowish brown with smoky cast; transparent; Fe(I) colour centres. Burnt amethyst yellow to yellow brown with reddish tints; transparent to translucent; Fe ₂ O ₃ precipitates; microtwinned like amethyst (misnomer "topaz")			
Rose quartz	pale pink to deep rose red, purplish or lavender cast; transparent, translucent, milky; Ti(I) colour centres			
Rosa quartz	light rosa; transparent, translucent; (AI + P)(S) colour centres			
Blue quartz	in reflected light milky- to lavender-blue, in transmitted light complementary yellowish to brown; translucent, opaque; Rayleigh-scattering at submicroscopical rutile needles			
Rutile quartz	colourless or smoky with radiating bundles or gratings (sagenite) of yellow to red or brown rutile needles; transparent			
Star quartz Milk quartz	asterism due to oriented precipitation of submicroscopic rutile needles white; opaque; scattering of light at minute flaws, pores and colourless inclusions			

Polycrystalline microquartz

Quartz cats aya	gravish green, reflecting a milky wafe of light; translucent; oriented inclusions of fibrous amphibole
Hawk eye	dark greenish blue, fibrous luster, banded; opaque; quartz impregnation of blue fibrous crocidolite asbestos
Tiger eya	yellow to yellow brown, fibrous luster, banded; opaque; quartz impregnation of oxidized crocidolite asbestos
Aventurine	spangled green chalcedony; translucent; inclusions of scales of chromium-muscovite fuchsite
Agate	banded, in reflected light gray to bluish gray or black, in transmitted light com- plementary brownish and white opaque; translucent and black or white opaque; translucent bands posess open porosity and are colourable by infiltration, white opaque bands are not colourable
Опух	agate with alternating black and white bands, used for carving of cameos
Sard	brown to red chalcedony; translucent; naturally coloured by infiltration with humic acid iron solutions and precipitation of iron oxide hydrates
Sardonyx	alternating reddish brown or red, black and white bands
Cernelian	red chalcedony; translucent; dispersed Fe ₂ O ₂ particles
Chrysoprase	bright green chalcedony; translucent; dispersed nickel silicate hydrate. Plasma dark to dull green chalcedony; opaque to translucent;
Prase	dispersed ferrous silicates (chlorites, amphiboles)
Heliotrope	dark green to gravish green plasma with red spots of carnelian or jasper
(Bloodstone)	
Moss agata	various coloured dendritic inclusions in translucent chalcedony
Iris or rainbow agate	specks of monochromatic colours in sard matrix changing by tilting the piece; Bragg- diffraction of light at periodic microstructural features
Jasper	varied red, yellow, brown and green chert; opaque; iron coloured impurities.

) (S):substitutional, (I):interstitial.



Fig. 7: Map of anomalous biaxial character due to inequivalent Si site occupation by substitutional Fe in amethyst (Bladveld, Namibia) cut parallel (0001); A: axial angles 2V (dots), B: traces of optical planes (lines) in different growth sectors, C: plate in the PLM, polars partly crossed, BT: sectors with polysynthetic submicroscopic brazil-twinning, left out for measurement; longest edge of object 3 cm (GIESE, 1983).

Twinning is a frequent feature, predominantly after the dauphiné-law (L-/L- or R-/R-after [00.1] or the brazil-law (L-/R- after $\{11\overline{2}0\}$ or of mixtures of both. Its influence on growth and properties of amethyst was analyzed by RÖLLER (1991). Quartz has a distinct cleavage after $\{10\overline{1}1\}$ (cf. FRONDEL, 1962) which is rather spectacular in hydrothermal or pegmatitic veins (FLÖRKE et al., 1981). Quartz is the only crystalline silica phase which is artificially grown - manmade after JUNG (1992) - in large crystals with a worldwide production of ca. 2 kt/anno.

The gem varieties of monocrystalline quartz are listed in Table 2. The colour varieties amethyst, citrine, rosa, rose and smoky quartz owe their beauty intrinsic trace element defects, which by activation with ionizing radiation produce colour centres (cf. LEHMANN & BAMBAUER, 1973). Radioactivity is the natural source for this radiation. The amethyst centres are produced by Fe, substituting Si, coupled with charge compensating addition of Fe at I₄-interstities (20 - 100 ppm Si as a rule). Similar Al-concentrations with compensating Li and Na at I₄-interstities lead to smoky quartz centres.



Fig. 8: Twisted aggregate of quartz crystals with tessin habit; hydrothermally grown in 0.01n aqueous NaOH solution at 670 K, 35 MPa by B. MARTIN (Bochum); long edge 30 mm.

Both types of centres are paramagnetic defects, measurable with electron-spinresonance spectroscopy ESR (SCHNADT & SCHNEIDER, 1970; WEIL, 1984; SIEBERS, 1986; PANKRATH, 1988). Quartz without Fe or less than ca. 50 ppm Si cannot be coloured by radiation and represents true rock crystal. The depth and shade of colouration in smoky quartz increases with the ratio Li/Al ppm Si. With values above 0.15 the smoky colour becomes visible and changes with increasing values from light to dark brown (JUNG, 1992). Growth kinetics produce inequal distribution of colour centres within the crystal. The concentration is higher in < r >than in $\langle z \rangle$ sectors (in smoky quartz up to ca. the factor 2). Additional inequal distributions of AI or Fe at the 3 structural equivalent Si sites occur in these sectors. Both inequalities increase with increasing velocity of growth (BARRY et al., 1965; SIEBERS, 1986; PANKRATH, 1988). Whereas the growth sector inequalities cannot be equalized by tempering, it requires long distance diffusion, the site inequalities can be offset by tempering, for this requires only next nearest neighbour hopping. The activation energy for AI is at ambient pressure ca. 210 -290 kJ/mole and at 200 MPa confining pressure ca. 230 - 440, depending on Li or Na dominance (PANKRATH, 1988: PANKRATH & FLÖRKE, 1994). The site inequality causes anomal biaxial character (BARRY et al., 1965) with values 2V of e.g. 2 - 10° for amethyst. In the case of biaxial character, produced by elastic deformation, the optical planes are rather irregularly oriented, whereas in the case discussed here they are oriented (Fig. 7).

The zoned, speckled and cloudy distribution of colour shade in amethyst and smoky quartz - on condition of equal, colour centre activating, radiation dose - is directly correlated with the concentration of Fe or Al defects (SIEBERS, 1986; PANKRATH, 1988; JUNG, 1992). The reasons for the differences in colour intensity may be systematized as follows:

- Temporal decrease in supersaturation of the mother solution results in decrease of defectiviness from foot to head and from inside to outside of the crystal, accompanied by decrease of reflection of white light at inner surfaces and increase of equality of impurity segregation and colour centre distribution. Cleavage products after {1011} e.g. heal into misshapen crystals with a predominant pair of opposite {1011} faces.
- 2) Change of geometry of growth space, cleaving, breaking and deformation of the growing crystal changes the flow dynamics of the mother solution and the anisotropy of transport of matter, accompanied by change of distortion of crystal habit with differences between individuals of different mutual orientation in the growth space.
- Fluctuations in supply, composition and physico-chemical state of the mother solution due to geodynamic events is associated with zonal distributions of irregular zone breadth.
- 4) Rhythmic segregation during stationary growth causes zonal distribution with microscopic pseudoperiodically spaced zones.
- 5) Face specific non-equilibrium incorporation of impurities causes different colours and hue in different growth sectors, e.g. citrine colours in the <c> sector in a broken and healing amethyst.
- Dauphiné-twinning causes macro to submicro intergrowth of sectors or slices with different colour centre concentrations. Brazil-twinning is of no primary influence.

The specification and distribution of water is treated for quartz from metamorphic rocks and from other environments by MEINECKE (1993). Fluid inclusions in quartz (Fig. 4c) are mainly composed of H_2O , CO_2 , N_2 , CH_4 and NaCl (POTY, 1967; MULLIS, 1987).

Chalcedony CH_{LF} and Quartzine CH_{LS}, the microcrystalline fibrous quartz varieties, consist of submicroscopical L- and R-lamellae after the 1011 lattice slice (GRAETSCH et al., 1987; GRAETSCH, 1994). The very abundant chalcedony CH_{LE} microscopically consists of fibres with length fast optical character. It is the constituent mineral of flint, chert and agate. In flint and chert the fibres are microspherulitic and randomly oriented. In agate the white opaque horizontal layers consist preferably of granular microquartz, whereas the translucent layers consist of radiating spherulites of chalcedony CH_{1 F}, which have developed by digestion of the formerly opal-C. This had been deposited from a liquid mother phase following the earth's gravity. The microstructure of these layers may contain some residual opal, it cannot be infiltrated by aqueous solutions. Wall lining layers, which during their deposition from the mother fluid did not follow the gravity, have a microstructure of encountering paraboloidal fibre bundles of CH_{IE}, which started from spherulitic nuclei at the outer boundary surface of the layer. Under the microscope at crossed polarizers the paraboloids show wrinkle banding (Runzelbänderung; BERNAUER, 1927) due to systematic rotation of the c-axes of the individual microcrystallites around the fibre direction (a-axes). This phenomenon, for which the reason is not yet known, is not correlated with the twisted growth (Quindel) of quartz macrocrystals, where the individual crystals are of the same handyness (Fig. 8). The microstructure of the wall lining layers can be infiltrated by solutions. Visually they appear translucently blue-gray in the reflected and brownish in the transmitted light. High hardness and toughness, together with high purity, makes these layers a valuable industrial material. Trials for syntheses have failed yet.



Fig. 9: X-ray powder diffractograms of at left: quartz, chalcedony, quartzine, moganite; arrows indicate additional weak reflections due to pseudoperiodic stacking of L- and R-lattice slices of quartz structure; at right: opal-AG, opal-CT, opal-C, cristobalite C_0 , tridymite L3- T_0 ; intensity scaled to equal hights of the first reflection.

Quartzine CH_{LS} with length slow optical character of fibres occurs in agate layers between wall lining CH_{LF} layers in fibre bundles with a characteristic plait pattern on microscopical inspection (MARTIN, 1991).

A description of these microcrystalline quartz species, which are characterized by small, however, decisive water contents, is given by MARTIN (1991), FLÖRKE et al. (1991), GRAETSCH (1994). A broad variety of microstructural features, light scattering and colouring inclusions produces the gem varieties of microcrystalline quartz (Tab. 2).

Moganite with lepidospheric aggregates of length slow optical character forms dense translucently gray or friable white masses. Only the latter consist entirely of moganite whereas the former masses contain admixtures of chalcedony. It occurs in ignimbrites at SW Gran Canaria (FLÖRKE et al., 1984). The crystal structure represents a new type in the group of systematically twinned Ito-structures. One L- and R-1011 lattice slice each of the quartz structure are intergrown in the unit cell. Thereby they are characteristically distorted, forming a tetrahedral Si-lattice site in the twin plane which does not exist in the quartz structure (MIEHE & GRAETSCH, 1992; GRAETSCH et al., 1994a, b). Moganite has been postulated to occur widespread (HEANNEY & POST, 1992), however, this goes back to a confusion with the similar stacking faults of quartz (GRAETSCH, 1994) as e.g. in the Brewster bands of amethyst crystals, causing diffuse rods in the reciprocal lattice parallel $r_{10\overline{1}1}^*$ and $r_{01\overline{1}1}^*$ (RÖLLER, 1991). In chalcedony and quartzine these faults have high density and produce by their interaction a pseudoperiodic repeat. The X-ray patterns therefore show weak additional reflections which were first described by GRAETSCH (1985) (Fig. 9). The small amounts of water in moganite, like in chalcedony are mainly bound as silanole group water (Fig. 3).

Cristobalite occurs on earth in the ground mass and in vesicles of volcanic rocks, in dendritic aggregates as devitrification in obsidians, in pyrogenically altered quartz rocks and in the crusts of fulgurites. X-raying reveals that natural cristobalites are stacking disordered. It is the low pressure high temperature modification of SiO₂ (Fig. 6). The structure can be derived from the zincblende type with Si occupying the Zn and Si positions and oxygen between them. The SiO₄-tetrahedra are all in TRANS configuration with each other (Fig. 1). Sheets of rings of 6 Tetrahedra (6T) in up-and-down (UD) position ($6T_{UD}$ -rings) are stacked in parallel orientation in a 3-sheet sequence ABC. The framework has large interstitial cages wherein trace elements with rather large ionic radii (e.g. Cs⁺) can be incorporated. The displacive low-high transformation is rapid, reversible and - though in ordered cristobalite it has a hysteresis of ca. 20 K - cannot be frozen (Fig. 11; FLÖRKE 1957). The missing of suitable macrocrystals prevents precise determination of properties and the discussion of consequences from the enantiomorphy.

Tridymites occur in similar environments, and in most cases they have developed from dendritic cristobalite nuclei, following the nucleation-growth scheme given by FLÖRKE & NUKUI (1988). From hydrothermal transport tridymite crystallizes preferably in tabular crystals. However, even ideally hexagonal looking crystals with smooth surfaces and sharp edges are highly defected in their interior (NUKUI & FLÖRKE, 1987). Analogous to the derivation of the cristobalite structure, the principle of tridymite structure may be derived from the wurtzite type. Sheets of $6T_{UD}$ -rings are stacked in a 2-sheet sequence AC'. The apostrophe indicates that the C-sheet is in antiparallel position to sheet A (cf. FLÖRKE, 1967). The framework has open channels wherein preferably Na and K traces can be incorporated. The Si₂O₇ groups, which are linking the sheets, are in CIS configuration. The structure, therefore, with respect to bonding requirements is much less balanced than the cristobalite structure and requires at the formation the presence of charge screening protons or alcali ions. Tridymites undergo complex displacive transforma-

tions as a consequence of their delicate stability (Fig. 11). Phase relationships and X-ray powder patterns of tridymites are treated by GRAETSCH & FLÖRKE (1991).



Fig. 10: Tridymite (CIS-) stacking fault in cristobalite (TRANS-) sequences, schematic (GRAETSCH, 1994).

Cristobalite-Tridymite stacking polytypism is provoked by the close structural relationships (analogous to cubic-hexagonal closest packing polytypism JAGODZINSKI, 1954, 1964). During growth or transformation stacking faults of the tetrahedral sheets form in cristobalite and tridymite (Fig. 10) (FLÖRKE, 1955a; SCHNEIDER & FLÖRKE, 1986). 3-sheet and 2-sheet sequences intergrow at random and in varying thicknesses (FLÖRKE et al., 1990).

Stacking disorder changes all properties and especially the low-high transformation behaviour (Fig. 11). Therefore, one has to discriminate thoroughly between ordered and disordered cristobalite and tridymite (C_0 , C_D and T_0 , T_D). Terms like "tridymite S" or "meteoritic tridymite" and "tridymite M" or "terrestrial tridymite" are missleading and redundant synonyms for T_0 and T_D respectively.



Fig. 11: Displacive polymorphism and stacking polytypism of cristobalite and tridymite; a) on heating, b) on cooling, c) decreasing with increasing stacking disorder, d) gradual, e) on quenching to 77 K, f) under stress; stacking disorder: w = weak, m = medium, s = strong.

Crystalline opal¹, **opal-C and opal-CT**, produce X-ray patterns with rather diffuse interferences (Fig. 9) (FLÖRKE, 1955b; JONES & SEGNIT, 1971; FLÖRKE et al., 1990, 1991; GRAETSCH, 1994). They differ with respect to the degree of cristobalite/tridymite stacking disorder. Opal-C contains ca. 20 - 30 % tridymitic sequences. No extended domains of prevailing cristobalitic or tridymitic sequences exist (GRAETSCH, 1994). The pattern is rather similar to strongly disordered synthetic cristobalite C_{Ds} . In opal-CT a ca. 1:1 mixing of 3- and 2-sheet sequences produces X-ray patterns which are distinctly different from the opal-C pattern (Fig. 9).

Opal-CT crystallizes in submicroscopic platelets forming lepidospheric dense aggregates without preferred orientation. The birefringence is very weak or almost not recogniceable. In postvolcanic environments, however, opal-CT which had been deposited from a fluid mother phase, frequently forms botryoidal crusts of radiating spherulites which develop into an encounter microstructure of parallel fibrous bundles and length slow optical character. In this cases the birefringence is distinct. For this microstructural variety the name lussatite (opal-CT_{LS}) should be used (FLÖRKE et al., 1975, 1976, 1991).

1

All so-called "common" opals fall into this category.

Opal-CT is a main component of silicic oozes at the ocean floors. Opal-C crystallizes in submicroscopic platelets which are aggregated into piles. It is preferably found in horizontal layers of agate. The birefringence is weak and undulatory. If microscopically visible fibres are developed, their optical character is length fast. This is the case when the piles are in rather good mutual orientation. The name **lussatine** (opal-C_{1 F}) should be used for this variety (GRAETSCH, 1994).

Both, lussatine and lussatite, show anisotropic small angle X-ray scattering (Fig. 12) (GRAETSCH et al., 1994b). Due to the varying microstructure, the crystalline opals contain varying amounts of non-structural water. The predominant part of it is molecular $H_2O(mol)$, trapped in the pores of the microstructure (LANGER & FLÖRKE, 1974, GRAETSCH, 1994).

Melanophlogite is a very rare silica mineral with a porous tetrahedra frameworkstructure (porosile) and CH_4 , N_2 or CO_2 as guest molecules (templates) in the structural cages (GIES et al., 1982; GIES, 1993). They can be driven out by heating, whereby the hydrocarbons are partly decomposed and leave black residues behind (therefrom the name). It forms in milieu of hydrothermal activity at very low pressure in different geological settings (cf. GRASSELINI-TROYSI & ORLANDI, 1972).

Paramorphs of quartz are reconstructive transformation pseudomorphs after coesite (SCHREYER, 1991), cristobalite, tridymite and melanophlogite (cf. FLÖRKE, 1959). The spherulitic chalcedony of horizontal agate layers is microcrystalline paramorphic after opal-C or -CT wherein it has been nucleated at random (FLÖRKE et al., 1991). The digestion of opal by quartz must not be complete in any case. In cherts, deformed remnants or well preserved paramorphs of this kind can be frequently found.

B: The noncrystalline silica minerals

Opal-AG with its microstructural varieties **precious** and **potch opal** has a gel-like microstructure, consisting of submicroscopical SiO₂.nH₂O spheres with diameters of about half of the wavelengthes of visible light. The interstities of the sphere packings are enriched with water (LANGER & FLÖRKE 1974). Its X-ray pattern is shown in Figure 9. In precious opal the spheres are homometric and closest packed. Cubic packing with many hexagonal faults is the rule. In potch opal the spheres are heterometric and therefore irregularily packed. The ordered sphere packings act as diffraction lattice for visible light, producing the brilliant display of monochromatic colours for which opal is famous (SANDERS, 1968). Volume parts with coherent packing in themselves but with different mutual orientations produce the arrangement of specks of colour. The irregular packing in potch opal reflects and scatters light. In remission, therefore, they occur bluish-gray and in transmission yellowish-brown. Traces of transition element impurities, especially of iron, may modify the colour by absorption.



Fig. 12: Small-angle X-ray scattering of opal- C_{LF} (lussatine) at right (F = direction of fibre orientation), of potch opal-AG middle and opal-AN (hyalite) at left; Cu K α (Ni-filtered).

In precious opals light scattering at the boundaries and interstities of the spheres produces the milky veiling of colour display. If reflection and scattering of light are suppressed by non-wavelength-specific absorption, the opals - precious or potch-are called "black". Colloidal iron sulphides are assumed to produce this opaque absorption (cf. LEECHMAN, 1969).¹

Opal-AG forms by flocculation when colloidal hydrous silica suspensions percolate through water-permeable clays or alteration products of volcanic rocks which filter off the silica spheres from the water (JONES & SEGNIT, 1969). Due to its parti-

I am very grateful to Dr. Vera M. F. HAMMER, Wien, who made me aware of the language problems in the description of opal appearance. The term "iridescent" means the display of a colour spectrum which changes relatively to the position of the observers eyes. "Iridescence" additionally comprises the selective scattering of light, and that the shine or shimmer of surfaces is associated with a play of colours. "Opalescent" means iridescence associated with blue-whitish (milky) scattering of light. In all these terms, a variety of light-physiological sensations is - not very precisely - tied with physical findings. The German language knows the term "irisieren", meaning to shimmer (in German "schillern") in the colour display of the rainbow. "Opaleszenz", "opaleszent" and "opaleszieren" means to "possess or produce a shimmer like opal by scattering of light".

culate microstructure opal-AG produces isotropic small angle X-ray scattering (Fig. 12) (GRAETSCH, 1994). This is a criterion for discrimination from opal-AN.

Opal-AN (Hyalite) is a water containing silica glass with a continuous 3-dimensional network of tetrahedra. - With small deviations in the half-maximum breadth of the diffuse band at about 4 Å, the X-ray pattern of opal-AN is almost identical with that of opal AG (AN: 8.5° 20Cu-Ka, AG: 9°). Water is bound predominantly as silanol group water H_2O (SiOH) at nonbridging oxygen in the network. Opal-AN does not produce small angle X-ray scattering (Fig. 12).

It forms botryoidal crusts in vescicles or at fissures and clefts of volcanic rocks or little spheres in crater lakes if a fluid aqueous silica solution is quenched (FLÖRKE et al., 1974, 1985). Due to the formation process hyalites are of very high purity with respect to nonvolatile traces.

Lechâtelierite comprises the varieties silica-fulgurite, formed by lightning strike on quartz sands or silica rocks, and silica-impactite originating from silica melts produced by meteorite impact. The lack of distinct stoichiometry makes the boundary between lechâtelierites and silicate glasses fluid. It may be arbitrarily drawn at ca. 3 mol% of nonsilica components. Under this premise lechâtelierites are very rare minerals.

Acknowledgement

Ekkehart Tillmanns gave the impetus for this paper, and it had never been written without his delicate pressure.

References

d'AMOUR, H., DENNER, W., SCHULZ, H. (1979): Structure determination of alphaquartz up to 68 x 10⁸ Pa. - Acta Cryst., <u>B35</u>, 550 - 555..

ARNOLD, H. (1962): Die Struktur des Hochquarzes. - Z. Krist., <u>117</u>, 467 - 469.

- BARRY, T., McNAMARA, P., MOORE, W. (1965): Paramagnetic resonance and optical properties of amethyst. J. Chem. Phys. <u>42</u>, 2599 2606.
- BERNAUER, F. (1927): Über Zickzackbänderung (Runzelbänderung) und verwandte Polarisationserscheinungen an Kristallen und Kristallaggregaten. - N. J. Mineral. Geol. Paläontol., Beilage B., <u>55</u>, 92 - 143.
- BOHN, E., STÖBER, W. (1966): Coesit und Stishovit als isolierte natürliche Mineralien. - N. Jb. Mineral. Monatsh., <u>1966</u>, 86 - 96.
- CALVERT, S.E. (1983): Sedimentary geochemistry of silicon. In: ASTON, S.R. (Ed.): Silicon geochemistry and biogeochemistry. Academic press, London.
- CHAO, E.C.T., SHOEMAKER, E.M., MADSEN, B.M. (1960): First natural occurrence of coesite. Science, <u>132</u>, 220 222.
- CHAO, E.C.T., FAHEY, J.J., LITTLER, J., MILTON, D.J. (1962): Stishovite, SiO₂, a very high pressure new mineral from Meteor Crater, Arizona. - J. Geophys. Res., <u>67</u>, 419 - 421.

- COHEN, L.H., KLEMENT, W. jr. (1967): High-low quartz inversion: determination to 35 kilobars. - J. Geophys. Res., <u>72</u>, 4245 - 4251.
- CONDIE, K.C. (1970): Section 14. In: WEDEPOHL, K.H. (Ed.): Handbook of Geochemistry Vol. II-2, , Springer, Berlin.
- DOLINO, G., BACHHEIMER, J.-P., GERVAIS, F., WRIGHT, A.F. (1983): La transformation alpha-beta du quartz: le point sur quelques problèmes actuels: Transition ordre désordre ou displacive, compartement thermodynamique. -Bull. Minéral., <u>106</u>, 267 - 285.
- DONNAY, J.D.H., LE PAGE, Y. (1978): The vicissitudes of the low-quartz crystal setting or the pitfalls of enantiomorphism. Acta Cryst., <u>A34</u>, 584 594.
- FLÖRKE, O.W. (1955a): Strukturanomalien bei Tridymit und Cristobalit. Berichte Dtsch. Keram. Ges., <u>32</u>, 369 381.
- FLÖRKE, O.W. (1955b): Zur Frage des "Hoch"-Cristobalit in Opalen, Bentoniten und Gläsern. - Neues Jahrb. Mineral. Monatsh., <u>1955</u>, 217 - 223.
- FLÖRKE, O.W. (1957): Über die Röntgen-Mineralanalyse und die thermische Ausdehnung von Cristobalit und Tridymit und über die Zusammensetzung von Silikamassen. - Berichte Dtsch. Keram. Gesellsch., <u>34</u>, 343 - 353.
- FLÖRKE, O.W. (1959): Die Regelungserscheinungen bei der paramorphen Umwandlung von SiO₂-Kristallen. - Z. Krist., <u>112</u>, 126 - 135.
- FLÖRKE, O.W. (1967): Die Modifikationen von SiO₂. Fortschritte Mineral., <u>44</u>, 181 - 230.
- FLÖRKE, O.W., JONES, J.B., SEGNIT, E.R. (1973): The genesis of hyalite. N. Jb. Mineral. Monatsh., <u>1973</u>, 82 - 89.
- FLÖRKE, O.W., JONES, J.B., SEGNIT, E.R. (1975): Opal-CT crystals. N. Jb. Mineral. Monatsh., <u>1975</u>, 369 - 377.
- FLÖRKE, O.W., HOLLMANN, R., VOM RAD, U., RÖSCH, H. (1976): Intergrowth and twinning in opal-CT lepispheres. - Contrib. Mineral. Petrol., <u>58</u>, 235 -242.
- FLÖRKE, O.W., MIELKE, H.G., WEICHERT, J., KULKE, H. (1981): Quartz with rhombohedral cleavage from Madagascar. Amer. Mineral., <u>66</u>, 596 600.
- FLÖRKE, O.W., FLÖRKE, U., GIESE, U. (1984): Moganite, a new microcrystalline silica mineral. N. Jb. Mineral. Abhandl., <u>149</u>, 325 336.
- FLÖRKE, O.W., FLUX, S., SCHRÖDER, B. (1985): Hyalith vom Steinwitzhügel bei Kulmain. - N. Jb. Mineral. Abhandl., <u>151</u>, 87 - 97.
- FLÖRKE, O.W., NUKUI, A. (1988): Strukturelle Pathologie von Tridymit. N. Jb. Mineral. Abhandl., <u>158</u>, 175 182.
- FLÖRKE, O.W., GRAETSCH, H., JONES, J.B. (1990): Hydrothermal deposition of cristobalite. N. Jb. Mineral. Monatshefte, <u>1990</u>, 81 85.
- FLÖRKE, O.W., GRAETSCH, H., MARTIN, B., RÖLLER, K., WIRTH, R. (1991): Nomenclature of micro- and non-crystalline silica minerals, based on structure and microstructure. - N. Jb. Mineral. Abhandl., <u>163</u>, 19 - 42.
- FLÖRKE, O.W., MARTIN, B. (1993): Silica modifications and products. Ullman's Encyclopedia Industrial Chem., <u>A23</u>, chap. 1, 583 - 599.
- FRONDEL, C. (1962): The system of mineralogy vol. III Silica minerals. 7th ed., Wiley: New York.
- GEISINGER, K.L., SPACKMAN, M.A., GIBBS, G.V. (1987): Exploration of structure, electron density distribution and bonding in coesite with Fourier and

pseudoatom methods using single-crystal X-ray diffraction. - J. Phys. Chem., <u>91</u>, 3237 - 3244.

- GIBBS, G.V., PREWITT, C.T., BALDWIN, K.J. (1977): A study of the structural chemistry of coesite. Z. Krist. <u>145</u>, 108 123.
- GIES, H., GERKE, H., LIEBAU, F. (1982): Chemical composition and synthesis of melanophlogite, a clathrate compound of silica. - N. Jb. Mineral. Monatsh., <u>1982</u>, 119 - 124.
- GIES, H. (1993): Porosils. Ullman's Encyclopedia Industr. Chem., <u>A23</u>, chap. 8, 647 651.
- GIESE, U. (1983): Einfluß von Realbau, Verunreinigungen und Kristallwachstum auf einige Eigenschaften natürlicher und synthetischer Quarzkristalle. - Thesis for diploma, Univ. Bochum, Germany, 108 p.
- GRAETSCH, H. (1985): Struktur, Gefüge und Eigenschaften von Chalcedon und Opal-C in brasilianischen Achat-Geoden. - Dissertation (thesis) Univ. Bochum, Germany, 143 p.
- GRAETSCH, H. (1994): Structural characteristics of opaline and microcrystalline silica minerals. - In: HEANNEY, P.J., PREWITT, C.T., GIBBS, G.V. (Eds.): Reviews in mineralogy <u>29</u>: Silica. - Mineral. Soc. Amer. Washington., 209 -232.
- GRAETSCH, H., FLÖRKE, O.W., MIEHE, G. (1987): Structural defects in microcrystalline silica. Phys. Chem. Minerals, <u>14</u>, 249 257.
- GRAETSCH, H., FLÖRKE, O.W. (1991): X-ray powder diffraction patterns and phase relationship of tridymite modifications. Z. Krist., <u>195</u>, 31 48.
- GRAETSCH, H., TOPALOVIC, I., GIES, H. (1994a): NMR spectra of moganite and chalcedony. Eur. J. Mineral., <u>6</u>, 459 464.
- GRAETSCH, H., GIES, H., TOPALOVIC, I. (1994b): NMR, XRD and IR study on microcrystalline opals. Phys. Chem. Minerals., <u>21</u>, 166 175.
- GRASSELINI-TROYSI, M., ORLANDI, P. (1972): Sulla melanoflogite del Fortullino (Livorno). - Atti. Soc. Tosc. Sci. Nat. Mem., <u>A79</u>, 245 - 250.
- GRIMM, H., DORNER, B. (1975): On the mechanism of the alpha-beta phase transformation of quartz. Phys. Chem. Solids, <u>36</u>, 407 413.
- HEANNEY, P.J., PREWITT, C.T., GIBBS, G.V. (Eds.) (1994): Reviews in mineralogy vol., <u>29</u>: Silica. Mineral. Soc. Amer.: Washington.
- HEANNEY, P.J., POST, J.E. (1992): The widespread distribution of a novel silica polymorph in microcrystalline quartz varieties. Science, <u>255</u>, 441 443.
- HEMLEY, R.J., PREWITT, C.T., KINGMA, K.J. (1994): High pressure behaviour of silica. - In: HEANNEY, P.J., PREWITT, C.T., GIBBS, G.V. (Eds.): Reviews in mineralogy <u>29</u>: Silica- Mineral. Soc. Amer. Washington., 41 - 81.
- HILL, R.J., GIBBS, G.V. (1979): Variation in d(T-O) and <u>/</u> TOT in silica and silicate minerals, phosphates and aluminates. Acta Cryst., <u>B35</u>, 25 30.
- IISHI, K. (1978): Lattice dynamical study of the alpha-beta quartz phase transition. - Amer. Mineral. <u>63</u>, 1190 - 1197.
- JAGODZINSKI, H. (1954): Wachstums- bzw. Umwandlungs-Polytypie bei SiC und ZnS. - N. Jb. Mineral. Monatsh., <u>1954</u>, 209 - 225.
- JAGODZINSKI, H. (1964): Diffuse disorder scattering by crystals. In: RAMA-CHANDRAN, G.N. (Ed.): Advanced methods of crystallography. - Academic Press: London, 181 - 219.

- JONES, J.B., SANDERS, J.V., SEGNIT, E.R. (1964): Structure of opal. Nature, 210, 990 - 991.
- JONES, J.B., SEGNIT, E.R. (1969): Water in sphere type opal. Mineral. Mag., <u>37</u>, 357 361.
- JONES, J.B., SEGNIT, E.R. (1971): The nature of opal I. Nomenclature and constituent phases. J. Geol. Soc. Austral., <u>18</u>, 57 68.
- JUNG, L. (1992): High purity natural quartz; part I. Quartz Technol. Inc., Liberty Corner, N. Jersey.
- O'KEEFE, M., HYDE, B.G. (1978): On Si-O-Si configurations in silicates. Acta Cryst., <u>B34</u>, 27 32.
- KNAUTH, L.P. (1994): Petrogenesis of chert. In: HEANNEY, P.J., PREWITT, C.T., GIBBS, G.V. (Eds.): Reviews in mineralogy <u>29</u>: Silica. - Mineral. Soc. Amer. Washington, 233 - 258.
- LANGER, K., FLÖRKE, O.W. (1974): Near infrared absorption spectra (4.000 9.000 cm⁻¹) of opals and the role of "water" in these SiO₂ nH₂O minerals. Fortschr. Mineral., <u>52</u>, 17 51.
- McLAREN, A.C., PHAKEY, P.P. (1966): Electron microscope study of brazil twin boundaries in amethyst. Phys. statu solidi, <u>13</u>, 413 422.
- McLAREN, A.C., PITKETHLY, D.R. (1982): The twinning microstructure and growth of amethyst quartz. Phys. Chem. Minerals, <u>8</u>, 128 135.
- LEECHMAN, F. (1961): The opal book. Ure Smith Pty. Ltd.: Sidney.
- LEHMANN, G., BAMBAUER, H.U. (1973): Quartz crystals and their colors. -Angew. Chem. Internat. Ed., <u>12</u>, 288 - 291.
- LEVIEN, L., PREWITT, C.T., WEIDNER, D.J. (1980): Structure and elastic properties of quartz at pressure. Amer. Mineral., <u>65</u>, 920 930.
- LEVIEN, L., PREWITT, C.T. (1981): High pressure structure and compressibility of coesite. - Amer. Mineral., <u>66</u>, 324 - 333.
- MARTIN, B. (1991): Kristallstruktur, Gefüge und Eigenschaften der mikrokristallinen Quarzspezies Chalcedon CH_{LF} und Quarzin CH_{LS} und der synthetischen SiO₂-Phase Keatit K_{LS}. - Dissertation (thesis) Univ. Bochum, Germany, 114p.
- MEINECKE, J. (1993): Spezifikation und Verteilung von Wasser in gesteinsbildendem Quarz in Beziehung zu Kristallisationsbedingungen, Druck-, Temperatur- und Verformungsgeschichte. - Dissertation (thesis) Univ. Bochum, Germany, 146p
- MIEHE, G., GRAETSCH, H. (1992): Crystal structure of moganite: a new structure type for silica. Europ. J. Mineral., <u>4</u>, 693 706.
- MULLIS, J. (1987): In: FREY, M. (Ed.): Low temperature metamorphism. Chap. 5, Bladie: Glasgow.
- NASH, J.T., THEODORE, T. (1971): Ore fluids in the porphyr copper deposits at Copper Canyon, Nevada. - Econ. Geol., <u>66</u>, 385 - 399.
- NICOLAS, A., POIRIER, J.P. (1976): Crystalline plasticity and solid state flow in metamorphic rocks. J. Wiley & Sons, London.
- NUKUI, A., FLÖRKE, O.W. (1987): Three tridymite structural modifications and cristobalite, intergrown in one crystal. Amer. Mineral., <u>72</u>, 167 169.
- PANKRATH, R. (1988): Spurenelementeinbau in Tief-Quarz als Funktion der Wachstumsbedingungen und Umprägungen unter trockenen und hydrothermalen Bedingungen. - Dissertation (thesis) Univ. Bochum, Germany, 239p.

- PANKRATH, R., FLÖRKE, O.W. (1994): Kinetics of Al-Si exchange in low and high quartz: Calculation of Al-diffusion coefficients. - Europ. J. Mineral., <u>6</u>, 435 -457.
- PALMER, D.C. (1994): Stuffed derivatives of the silica polymorphs. In: HEANNEY, P.J., PREWITT, C.T., GIBBS, G.V. (Eds.): Reviews in mineralogy 29: Silica. - Mineral. Soc. Amer. Washington, 83 - 112.
- PAULING, L. (1980): The nature of silicon-oxygen bonds. Amer. Mineral., <u>65</u>, 321 - 323.
- POTY, B. (1969): La croissance des cristaux de quartz dans les filons sur l'example du filon de la Gardette (Bourg d'Oisans) et des filons du massiv du Mont-Blanc. - Thèse, Univ., Nancy, France, 161 p.
- PREISINGER, A. (1962): Struktur des Stishovits, Höchstdruck-SiO₂. Naturwiss., <u>49</u>, 345.
- RIECK, G.D., STEVELS, J.M. (1951): The influence of some metal ions on the devitrification of glasses. J. Soc. Glass Technol., <u>35</u>, 284 288.
- RÖLLER, K. (1991): Korrelation von Zwillingsbau und Kristallwachstum bei Fedotierten natürlichen und synthetischen Quarzkristallen. - Dissertation (thesis) Univ. Bochum, Germany, 121p.
- SANDERS, J.V. (1968): Diffraction of light by opal. Acta Cryst., <u>A24</u>, 427 434.
- SCHNADT, R., SCHNEIDER, J. (1970): The electronic structure of the trapped hole center in smokey quartz. Phys. Condens. Mat., <u>11</u>, 19 42.
- SCHNEIDER, H., FLÖRKE, O.W. (1982): Microstructure, chemical composition and structural state of tridymite. N. Jb. Mineral. Abhandl., <u>145</u>, 280 290.
- SCHNEIDER, H. (1986): Chemical composition of tridymite and cristobalite from volcanic and meteoritic rocks. N. Jb. Mineral. Mh., <u>1986</u>, 433 444.
- SCHNEIDER, H., FLÖRKE, O.W. (1986): High temperature transformation of tridymite single crystals to cristobalite. Z. Krist., <u>175</u>, 165 176.
- SCHREYER, W. (1991): Hochdruckminerale als Zeugen tiefer Versenkung von Sedimentgesteinen ins Erdinnere. - Geographie heute, <u>92</u>, 38 - 39.
- SCHULMAN, J.H., CLAFFY, E.W., GINTHER, R.J. (1949): Some observations on the crystallization of silicic acid. Amer. Mineral., <u>34</u>, 68 73.
- SCLAR, C.B., CARRISON, L.C., SCHWARTZ, C.M. (1962a): Optical crystallography of coesite. Amer. Mineral., <u>47</u>, 1292 1302.
- SCLAR, C.B., YOUNG, A.P., CARRISON, L.C., SCHWARTZ, C.M. (1962b): Synthesis and optical crystallography of stishovite, a very high pressure polymorph of SiO₂. - J. Geophys. Res., <u>67</u>, 4049 - 4054.
- SEIFERT-KRAUS, U., ŠCHNEIDER, H. (1984): Cation distribution between cristobalite, tridymite and coexisting glass phase in used silica bricks. Ceramics internat., <u>10</u>, 135 142.
- SIEBERS, F.B. (1986): Inhomogene Verteilung von Verunreinigungen in gezüchteten und natürlichen Quarzen als Funktion der Wachstumsbedingungen und ihr Einfluß auf kristallphyskalische Eigenschaften. - Dissertation (thesis), Univ. Bochum, Germany, 133p.
- SIEVER, R. (1970): Section 14. In: WEDEPOHL, K.H. (Ed.): Handbook of Geochemistry vol. <u>II-2</u>, Springer: Berlin.
- SPACKMAN, M.A., HILL, R.J., GIBBS, G.V. (1987): Exploration of structure and bonding in stishovite with fourier and pseudoatom refinement methods using

single crystal and powder X-ray diffraction data. - Phys. Chem. Minerals, <u>14</u>, 139 - 150.

- STOECK, R. (1992): Strukturelle Mechanismen der rekonstruktiven Phasenumwandlungen von Quarz und Cristobalit, Nephelin (NaAlSiO₄) in Carnegieit und AlPO₄-Tridymit in AlPO₄-Cristobalit. - Dissertation (thesis) Univ. Bochum, Germany, 118p.
- WEIL, J. (1984): A review of electron spin spectroscopy and its application to the study of paramagnetic defects in crystalline quartz. Phys. Chem. Minerals, <u>10</u>, 149 165.

BORON ISOTOPE SYSTEMATICS FROM THE LARDERELLO GEOTHERMAL FIELD (ITALY) AND ASSOCIATED BORON ISOTOPE FRACTIONATION FACTORS

by

Urs S. Klötzli⁺

(eingelangt am 21. 11. 1994, angenommen am 2. 3. 1995)

Abstract

The boron isotopic systematics and concentrations of geothermal fluids, vapours and minerals from the geothermal field of Larderello (Tuscany, Italy) are presented. Boron provenance is clearly reflected in the boron isotopic composition: boron from bore hole vapours originates in the evaporitic "Anidriti di Burano" series; it shows marine δ^{11} B-values between + 25.5‰ and + 35.9‰. Fresh water boron is derived from the desorbable boron of the flysch sequence of the Ligurids; its composition varies between + 11.4‰ and + 22.5‰. Sassolites are depleted in ¹¹B by 5‰ with respect to the fluids. Empirical mineral/fluid fractionation factors are 0.9953 for sassolite and 0.9963 for sborgite. Negative thermal ionisation mass spectrometry is used to analyse the boron isotopic composition in combination with isotope dilution for concentration analysis. Many of the analytical problems encountered with the traditional positive thermal ionisation method can be overcome using this new technique.

Introduction

The high mobility of boron together with the large relative mass difference between the two stable isotopes ¹⁰B and ¹¹B can produce large natural isotopic variations. Two major boron reservoirs can be distinguished (δ^{11} B-values are reported relative to NBS 951 boric acid with ¹¹B/¹⁰B = 4.04362):

- 1) seawater with $\delta^{11}B = +40\%$ to +50%
- 2) a "crustal" reservoir with $\delta^{11}B = -20\%$ to +10%

⁺ Dr. Urs. S. Klötzli Laboratory for Geochronology and Isotopegeology Institute of Geology, University of Vienna Franz Grillstaße 9 A-1030 Vienna, Austria

This large spread in isotopic composition of boron can be used to investigate the origin and circulation paths of fluids in volcanics and hydrothermal systems, the origin of boron in minerals (in particular tourmalines and borates), subduction and recycling of crustal material, seafloor metamorphism, weathering, etc.

The geothermal field of Larderello is situated in the northern part of the central Apennine Belt south-west of Florence (Tuscany, Italy). It is well known for its boric acid fluids and for the production of electricity from geothermal fluids. There has been some debate concerning the origin of these geothermal fluids. Are the fluids of purely magmatic origin or do they represent meteoric water penetrating through the sediments overlying the supposed heat source? Taking the large fractionation of boron isotopes between "marine" and "crustal" environments into account, boron isotope geochemistry should allow a characterisation of the geothermal fluids.

Until recently however, analytical difficulties associated with boron geochemistry have partly prohibited approaching such problems and questions. Using negative thermal ionisation mass spectrometry (NTI-MS) instead of the commonly used positive thermal ionisation mass spectrometry (PTI-MS) many of the analytical problems can be overcome. The aim of the investigations in Larderello are thus twofold:

- 1) To prove whether or not NTI-MS is a useful and applicable tool for isotope geochemical investigations;
- 2) To examine the origin of the geothermal fluids in Larderello.

The present work gives the first results of the investigations of fluids and minerals from the geothermal system in Larderello.

Analytical techniques

The NTI-MS is described in detail in DU CHATEAU & DE BIEVRE (1983), ZEININ-GER & HEUMANN (1983), ZEININGER (1984), HEUMANN & ZEININGER (1985), DU CHATEAU et al. (1986), VENGOSH et al. (1989) and KLÖTZLI (1991a, 1991b). BO_2^- ions are formed in a single Re-filament ion source and measured at masses 42 and 43. With the addition of La(NO₃)₃ as an activator, a 100 to 1000 fold increase in ion beam intensities as compared to the classical sodium or caesium metaborate PTI-MS is achieved. With this high sensitivity, as little as 0.1 ng of boron is needed for analysis. Data acquisition follows a normal peak jumping routine. The measured intensities are corrected for machine and load dependent fractionation and for ¹⁷O interferences.

Internal 1 σ -reproducibilities of the method are in the range of 0.04‰ to 0.2‰. External 1 σ -reproducibilities lie between 0.7‰ and 3.8‰, respectively. The reproducibilities of impure, natural samples are about twice as good as of standard materials (VENGOSH et al., 1989; KLÖTZLI, 1991a). All reported errors are 1 σ -reproducibilities.

Boron concentrations are determined with isotope dilution using a 10 B enriched spike. Depending on the sample boron concentration, the 1 σ -reproducibilities for the isotope dilution analyses vary between 0.01% (>100 ppm) and 4% (<0.1 ppm).

Geological outline

In the vicinity of Larderello five main tectonic elements may be distinguished (BENCINI & DUCHI, 1988; CAVARETTA et al., 1980; GIANELLI et al., 1978; PUXEDDU et al., 1977):

- 1) "Basement" complex: A nappe complex of pre-Hercynian gneisses, amphibolites, marbles, metagraywackes, anhydrite, quartzitic and phyllitic rocks of the Paleozoic.
- 2) Triassic Verrucano.
- 3) Tuscan nappe complex: Triassic to Oligocene formations, the lowermost being the "Anidriti di Burano" series.
- 4) "Ligurids": nappes of flysch sequences with ophiolites (Upper Jurassic to Eocene)
- 5) Autochthon: lacustrine, lagoonal (Upper Miocene) and marine Neogene sediments (Upper Miocene to Pliocene).

The complete nappe complex is of Alpine age. Today, the region forms a horst and graben structure due to extensional tectonics during the Upper Pliocene and Pleistocene. The autochthoneous Neogene sediments are mainly found in the graben structures.

The whole of Tuscany and parts of Latium were affected by an intensive Pliocene and Quaternary magmatism and volcanism (BORSI et al., 1967; DELMORO et al., 1982). Figures 1 and 2 show a geological sketchmap and a cross section of the region investigated.

The geothermal system of Larderello

Larderello is one of the biggest and longest exploited geothermal systems of the world. To our knowledge, the system was formed by the relative shallow intrusion of a magmatic body around 4 Ma ago. This intrusion must be attributed to the Pliocene and Quaternary magmatism in Tuscany mentioned above. Larderello is situated on a fault system between Roccastrada and Montecatini along which many other very young intrusives and extrusives may be found. The occurrence of leucogranitic dikes in the deepest bore holes with K-Ar white mica ages between 3.8 Ma and 2.9 Ma supports this assumption (CAVARETTA & PUXEDDU, 1990). Newly formed corundum and sanidine in the bore hole San Pompeo 2 also favours the existence of a shallow seated intrusive body. Maximum temperatures attained were between 350° C and 560° C.



Fig. 1: Geological sketch map of the geothermal area of Larderello (Tuscany, Italy) (Modified after CAVARETTA et al., 1980).
Legend: 1) Quaternary travertine; 2) Roccastrada rhyolites (2.3 Ma); 3) Upper Miocene - Pliocene sediments; 4) Ligurids; 5) Tuscan nappe: "Macigno" and "Scaglia"; 6) Tuscan nappe: Triassic and Jurassic carbonate formations; 7) Verrucario and Paleozoic phyllitic complex; 8) location of deepest boreholes.


Fig. 2: Schematic geologic cross section of the Larderello geothermal system (modified after CAVARETTA and PUXEDDU, 1990).
Legend: 1) Neogene sediments; 2) flysch units (Cretaceous-Eocene);
3) anhydrite and dolostone (Upper Triassic); 4) tectonic slices; 5) phyllite and quartzite (Silurian-Ordovician); 6) mica schist (lower Paleozoic to Precambrian); 7) gneiss (lower Paleozoic to Precambrian).

The whole geothermal system was primarily liquid dominated. In contrast, today the system is predominantly vapour dominated with 1 to 20 weight-% of vapour in the geothermal fluid phase. Fluid temperatures vary between 150° C and 260 °C. Most other geothermal systems in the region (Monte Amiata, Torre Alfina, Latera) are still liquid dominated (BENCINI & DUCHI, 1988). The therapeutic use of the boron rich fluids of Larderello has been widely discussed, but very few authors have investigated the hydro-geochemical aspects of the thermal system. BENCINI et al. (1977) distinguish three different water types. The source of boron is thought to be the evaporitic "Anidriti di Burano"-series. In an investigation of geothermal springs from Tuscany and Latium, BENCINI & DUCHI (1988) define 3 different water types:

- A) Meteoric waters percolating through the "Anidriti di Burano"-series. These waters reach the surface with no interaction with the Neogene sediments. The water samples investigated in this study belong to this group.
- B) Meteoric water percolating through the "Anidriti di Burano"-series but interacting with the Neogene sediments.

C) Meteoric water not reaching the "Anidriti di Burano"-series. These waters circulate through the Tuscan and Ligurian nappe series and the Neogene sediments.

Sample	¹¹ B/ ¹⁰ B	±1σ	±1 <i>o</i> (%)	δ ¹¹ Β	±1σ	ppm B	±1 <i>0</i>	±1σ (%)
Castelnuovo fresh water	4.0919	0.0151	0.37	+ 11.9	8	0.195	0.001	0.51
Larderello Centrale 2 geothermal water, 50° C	4.1844	0.0008	0.02	+34.8	4	139.3	0.33	0.24
Larderello Centrale 2 geothermal water, 25° C	4.1886	0.0159	0.38	+ 35.9	8	14 7 .3	0.45	0.32
Monterotondo fesh water	4.1348	0.0012	0.03	+22.5	6	12.60	0.02	0.16
Monterotondo fumarole vapour	4.0173	0.0124	0.31	-6.5	6	0.243	0.003	1.24
N75 bore hole vapour	4.1467	0.0068	0.16	+ 22.5	3	3.80	0.07	1.84
Sasso Pisano furnarole vapour	3.9179	0.0139	0.35	-30.9	7	0.702	0.002	0.29
Secolo 2 bore hole vapour	4.1492	0.0089	0.22	+ 26.1	4	88.8	0.01	0.01
Terme la Perla fresh water	4.1006	0.0086	0.21	+14.1	4	0.201	0.003	1.49

Table 1: Analytical data of fluids from Larderello (Tuscany, Italy). Values cited are from at least 3 replicate analyses.

Results

Figure 3 presents a very schematic view of the geothermal field of Larderello with the established boron systematics. All sampled localities with their respective boron isotopic composition and boron concentration are shown. Tables 1 and 2 give the analysis data.

The geothermal fluid and water samples (N75, Secolo 2, Centrale 2) exhibit δ^{11} B-values between + 25.5‰ and + 35.9‰. δ^{11} B increases from N75 to the reinjection point at Centrale 2, but the δ^{11} B-values for the two bore holes cannot be

statistically distinguished. The same is true for the samples from Centrale 2. The measured boron concentrations show the same behaviour with values between 3.8 ppm (N75) and 147.3 ppm (Centrale 2).

The boron concentration of the fresh water samples from Castelnuovo, Terme la Perla, and Monterotondo range from 0.125 ppm to 12.6 ppm. The respective δ^{11} B-values lie between +11.4‰ and +22.5‰. The sampled fumaroles from Sasso Pisano and Monterotondo show δ^{11} B-values between -30.9‰ and -6.5‰.

Sassolites from Secolo 2 and N75 have δ^{11} B-values between +18.9‰ and +22.2‰, sborgite from Centrale 2 +31.6‰. The boron concentrations of these boron minerals were not determined. Gypsum from N75 gives -1.1‰ and a boron concentration of 13.3 ppm.

Sample	¹¹ B/ ¹⁰ B	± 10	±1σ (%)	<i>δ</i> ¹¹ Β
Larderello Centrale 2 sassolite	4.1314	0.0249	0.60	+ 21.7
Larderello Centrale 2 sborgite	4.1714	0.0133	0.32	+ 31.6
N75 gypsum	4.0394	0.0345	0.85	-1.1
Secolo 2 sassolite	4.1200	0.0198	0.48	+ 18.9
Secolo 2 sassolite	4.1333	0.0015	0.04	+ 22.2

 Table 2: Analytical data of minerals from Larderello (Tuscany, Italy). Values cited are from at least 3 replicate analyses.

Discussion

Fluid systematics

The δ^{11} B-values from the bore holes (N75 and Secolo 2) indicate that the boron source is either formed by marine, evaporitic sediments (SWIHART & MOORE, 1986; VENGOSH et al., 1989) or by marine carbonates (HEMMING, 1990). A non-marine boron source is rather improbable (KLÖTZLI, 1991a). In the nappe sequence of Larderello two appropriate boron sources are found: the evaporitic "Anidriti di

Burano"-series and the Mesozoic carbonates. As the boron concentration, the permeability, and the solubility of the evaporites is far more suitable, it is concluded, that the "Anidriti di Burano" forms the boron reservoir. This conclusion is in excellent agreement with geological data proposing that the main aquifer of the geothermal system of Larderello is formed by the "Anidriti di Burano"-series (BENCINI et al., 1977; GIANELLI et al., 1978; PUXEDDU et al., 1977).

At the moment it is not known of which degree the boron isotope fractionation between the evaporites and the circulating fluid or between the fluid and the sampled steam is. Marine evaporites have δ^{11} B-values ranging from + 25.5% to +40%, thus only a total boron isotope fractionation between +0% and -15% can be postulated.

The secondary boron and ¹¹B enrichment between the bore holes and the Larderello Centrale 2 power plant can be explained in two ways:

- a) Fluids from other productive wells being fed into the Larderello Centrale 2 power plant are higher enriched in boron and ¹¹B than those sampled from the two bore holes. The measured δ^{11} B-values and boron concentrations from Larderello Centrale 2 water samples may thus just represent a mixture between different boron sources.
- b) The boron and ¹¹B enrichment is due to fractionation during evaporation and condensation processes within the cooling tower. There, water is preferentially evaporated and thus boron slightly enriched as compared to water (139.3 ppm and 147.3 ppm, respectively). ¹⁰B evaporates easier than ¹¹B leading to the observed ¹¹B enrichment (+34.8‰ to +35.9‰, respectively). Recycling of the cooled and fractionated water may lead to the observed enrichments.

At the moment it is impossible to quantify either of the proposed effects, but both may play a certain role.

The fresh water samples Castelnuovo (0.125 ppm) and Terme la Perla (0.20 ppm) show slightly elevated boron concentrations as compared to normal fresh water (0.01 ppm to 0.1 ppm). The δ^{11} B-values (+11.9‰ and +14.1‰, respectively) are distinctly lower than the values of the above mentioned hydrothermal samples. The boron of these samples seems to be derived from a completely different source, unless a presently unknown fractionation process is postulated.

 δ^{11} B-values between +13.9‰ and +15.8‰ are characteristic for the desorbable boron of fine grained, clastic, marine sediments of the Mississippi delta (SPIVACK et al., 1987), although the total range of boron fractionation in such sediments may be quite bigger. It seems possible, that boron from the two fresh water samples originates from such sediments. Different horizons of suitable lithologies are found within the geothermal system of Larderello: the Cretaceous "Scaglia"-marls and the Oligocene turbiditic "Macigno"-sandstone of the Toscanids and the flysch complex of the Ligurids. Boron of the fresh water samples is extracted from one of these clastic series. Any evident influence of hydrothermal boron from the "Burano"- series can be ruled out. The very high, near surface thermogradient of 150° C/km suggests, that the relatively cool waters originate from not to deep regions. Taking this into account, it seems most probable, that the aquifer for these waters is sited in the flysch sequence of the Ligurids. BENCINI et al. (1977) designate the water from Terme la Perla to their group C (low sulfate hot waters), which is related to the emergence of water from the flysch formation. In the division given by BENCINI & DUCHI (1988) the investigated waters fall into group C but without circulating through the Neogene sediments. Thus it may be concluded, that the fresh water from Castelnuovo and Terme la Perla is derived from the flysch formations of the Ligurids.

The fresh water sample from Monterotondo (Monterotondo 7) is clearly a mixture of fresh water from the flysch formation (Castelnuovo or Terme la Perla type) and the hydrothermal water derived from the "Burano"-series. The δ^{11} B-value of + 22.5‰ and boron concentration of 12.6 ppm are intermediate to the above described waters when these are considered as endmembers of a mixing line. This is not astonishing taking into account, that the spring of Monterotondo is situated about 150 m away from active fumaroles. Another probable explanation could be, that the water is derived from hydrothermal waters diluted with the relative light boron from the fumaroles (-6.5‰).

The sampled fumaroles Sasso Pisano and Monterotondo show negative δ^{11} B-values (-30.9‰ and -6.5‰, respectively). For the waters discussed above it seems evident, that the boron originates from marine boron reservoirs. From a geological point of view it is rather improbable, that boron from the fumaroles comes from another reservoir than boron from the investigated waters. Therefore, an isotope fractionation process must be found, which leads from the heavy marine boron (+25%) to +40%) to the lighter boron of the fumaroles. A multiple stage evaporation and condensation process could lead to the observed isotope fractionation: Boron evaporating from an aqueous fluid will be enriched in ¹⁰B in respect to the fluid. If this vapour is condensated and evaporated step wise, the boron composition can be fractionated to the fumarole values. At the moment, no experimental or on natural systems determined isotope fractionation factors exist, that would allow to quantify such fractionation processes. Using the data of this study it is possible to semi-quantify the process: As discussed for the data from the two bore holes N75 and Secolo 2, a maximum isotope fractionation of -15‰ between marine boron reservoir and vapour phase can be postulated. In a first approach, the whole evaporation process can be thought of as one single step. The vapour is led directly from the aquifer into the bore hole and does not condensate before sampling. Thus, a maximum isotope fractionation of -15‰ can be postulated for a one step evaporation - condensation process. So a two- to five-step process could lead to the observed fractionation of the boron isotopes of the fumarole vapour. But several problems arise: Is the fractionation process controlled by equilibrium processes or by kinetic processes? How large is the fraction of water sampled with the vapour and the isotope fractionation associated with it? How significant is the effect of temperature changes?



Fig. 3: Boron systematics of the Larderello geothermal system.

Mineral systematics

The sassolites $(B(OH)_3)$ investigated from the bore holes Secolo 2 and N75 are depleted in ¹¹B by approximately 5‰ (+ 18.9‰ and +22.2‰, respectively) in respect to the sampled bore hole vapour. They most probably formed directly from the boron rich fluid. This means that the sassolites should be in isotopic equilibrium with the fluid. The ¹¹B depletion of 5‰ thus may be characteristic for the equilibrium isotope fractionation between sassolites and the vapour in the fluid.

In waters with pH < 7.5 boron is co-ordinated predominantly in the planar B(OH)₂form (KAKIHANA et al., 1977; OI et al., 1989; PALMER et al., 1987; SPIVACK and EDMOND, 1987). The sampled fluids from the bore holes show pH-values between 6.5 and 7.7. This leads to the assumption that the investigated sassolites formed solely from $B(OH)_3$. In aqueous solutions planar co-ordinated $B(OH)_3$ is enriched in ¹¹B, tetragonal co-ordinated $B(OH)_4^-$ accordingly depleted in ¹¹B (KAKIHANA et al., 1977; OI et al., 1989; KLÖTZLI, 1991). This seems to be contradictory to the ¹¹Bdepletion found in the sassolites. But if all boron in the solution is planar coordinated, as may be assumed for the investigated vapour phases, this relative ¹¹Benrichment between $B(OH)_3$ and $B(OH)_4$ becomes inexistent. It thus can be concluded that the sassolites formed from boron with $\delta^{11}B = +25.8\%$ (mean value from Secolo 2 and N75). Assuming isotopic equilibrium between sassolite and vapour phase an empirical mineral/fluid fractionation factor q = 0.9953 for the isotope fractionation between sassolite and fluid phase can be calculated (KLÖTZLI, 1991a). Using the data from OI et al. (1989) fractionation factors (for 25° C) between $\alpha = 0.9904$ (Na-borates) and $\alpha = 0.9874$ (Ca-borates) are obtained. These values are higher than the values for the sassolites. Two reasons may be given: Different precipitation temperatures (> 100° C in Larderello, 25° C for the data from OI et al. (1989)) can be responsible for the observed spread, or the formation of the more complex borates investigated by OI et al. (1989) leads to a more extent isotope fractionation between the different minerals. Also, sassolite was not included in the investigations of OI et al. (1989). To our knowledge, no experimentally determined fractionation factors between sassolite and fluid phase exist. Comparable fractionation factors for sassolite - fumarole isotope fractionation from Japan vary between a = 1.008 and a = 0.9906 (60° C < T < 176° C; calculated from KANZAKI et al., 1979).

Sborgite $(Na[B_5O_6(OH)_4] \cdot 3H_2O)$ shows a ¹¹B-depletion of approximately 4‰ (50 °C < T < 100° C) in respect to geothermal water. With the same assumptions as stated for sassolite, a fractionation factor of a = 0.9963 can be calculated. Using the data from OI et al. (1989), the fractionation factor for sborgite at 25° C should be a > 0.9886 (ulexite-group with $B(OH)_3:B(OH)_4^- = 2:3$, see OI et al., 1989). Theoretically, the fractionation factor must increase with decreasing temperatures. Whether or not the relative great difference observed between empirical and theoretical fractionation factor for sborgite is only due to differences in precipitation temperature is not certain.

Gypsum from N75 shows a slightly negative δ^{11} B-value of -1.1‰, again assuming isotope equilibrium between mineral and fluid phase. The relative low value can be explained by the preferential incorporation of tetragonal co-ordinated B(OH)₄⁻ into the gypsum. With the data from KAKIHANA et al. (1977) isotope fractionation factors for the B(OH)₃ - B(OH)₄⁻ fractionation can be calculated to be between a = 1.0206 at 0° C and a = 1.0177 at 50° C, respectively. For a fluid with 6 < pH < 7.5 (that means with max. 10% tetragonal co-ordinated boron) and with $\delta^{11}B = +25.8\% \delta^{11}B$ -values for the tetragonal B(OH)₄⁻ are between +8% and +5.1%, respectively. Taking into account (KLÖTZLI, 1991a, 1992) the big relative error on δ -values in the range of the reference value ($\delta = 0$), the measured $\delta^{11}B$ -value of -1.1‰ may still be in the theoretically determined range. But as long as the mechanism of boron adsorption or incorporation into gypsum and the associated isotope fractionation effects are not known and understood, no better quantification is possible.

Conclusions

The present work demonstrates the applicability and usefulness of NTI-MS in investigating geothermal systems.

The isotopic composition of boron clearly reflects the different lithologies of reservoir formations in the geothermal field of Larderello. Thus, geothermal systems, which by convection transfer anomalous quantities of heat to the surface, seem to mobilise boron more in relation to the geological, lithological, and mineralogical environments, than in relation to temperature and chemical type of fluids in the system. This is additionally supported by the main geochemistry of the involved fluids.

In future, boron isotopes should provide a reliable tool for the investigation of geothermal fluids, their origin, thermal history and flow path.

Acknowledgements

The author would like to thank E. Jäger and K. G. Heumann for the possibility to use their laboratory facilities in Berne and Regensburg, R. Brunner, M. Flisch. M. Hügi and M. Wachsmann for their help in mass spectrometry and for fruitful discussions. The research was supported by the Swiss National Science Foundation.

<u>References</u>

- BENCINI, A., DUCHI, V., MARTINI, M. (1977): Geochemistry of thermal springs of Tuscany (Italy). Chemical Geology, <u>19</u>, 229 252.
- BENCINI, A., DUCHI, V. (1988): Boron distribution in thermals springs from Tuscany and Northern Latium (Italy). - Rendiconti della SIMP, <u>43</u>, 927 - 933.
- BORSI, S., FERRARA, G., TONGIORGI, E. (1967): Determinazione con il metodo del K/Ar della eta delle rocce magmatiche della Toscana. - Boll. Soc. Geol. Italiana, <u>86</u>, 403 - 410.
- CAVARETTA, G., GIANELLI, G., PUXEDDU, M. (1980): Hydrothermal metamorphism in the Larderello geothermal field. - Geothermics, <u>9</u>, 297 - 314.
- CAVARETTA, G., PUXEDDU, M. (1990): Schorl-dravite-ferridravite tourmaline deposited by hydrothermal magmatic fluids during early evolution of the Larderello geothermal field, Italy. - Economic Geology, <u>85</u>, 1236 - 1251.
- DE BIEVRE, P. J. (1976): Advances in Mass Spectrometry, 7, 419.
- DELMORO, A., PUXEDDU, M., RADICATI DI BROZOLO, F., VILLA, I.M. (1982): Rb-Sr and K-Ar ages on minerals at temperatures of 300° C - 400° C from deep wells in the Larderello geothermal field (Italy). - Contrib. Mineral. Petrol., <u>81</u>, 340 - 349.
- DU CHATEAU, N.L., DE BIEVRE, P.J. (1983): Boron isotopic measurements by thermal ionisation mass spectrometry using the negative BO₂ ion. Int. J. Mass. Spectrom. Ion. Proc., <u>54</u>, 289 297.
- DU CHATEAU, N. L., VERBRUGGEN, A., HENDRICKX, F., DE BIEVRE, P. (1986): Rapid accurate isotopic measurements on boron in boric acid and boron carbide. - Talanta, <u>33</u>, 291 - 297.
- GIANELLI, G., PUXEDDU, M., SQUARCI, P. (1978): Structural setting of the Larderello-Travale geothermal region. Mem. Soc. Geol. It., <u>19</u>, 476 496.
- HEMMING, N.G. (1990): Boron isotopic compositions and concentrations of modern marine carbonates. USGS Abstract, 6658.
- HEUMANN, K.G., ZEININGER, H. (1985): Boron trace determination in metals and alloys by isotope dilution mass spectrometry with negative thermal ionisation. - Int. J. of MS and Ion Processes, <u>67</u>, 237 - 252.
- KAKIHANA, H., KOTAKA, M., SATOH, S., NOMURA, M., OKAMOTO, M. (1977): Fundamental studies on the ion-exchange of boron isotopes. - Bull. Chem. Soc. Japan, <u>50/1</u>, 158 - 163.

- KANZAKI, T., YOSHIDA, M., NOMURA, M., KAKIHANA, H., OZAWA, T. (1979): Boron isotopic composition of fumarolic condensates and sassolites from Satsuma Iwo-jima, Japan. - Geochimica et Cosmochimica Acta, <u>43</u>, 1859 -1863.
- KLÖTZLI, U.S. (1991a): Die massenspektrometrische Bestimmung von Bor (Konzentrationen und Isotopenverhältnisse) mit Hilfe negativer Thermionen, Methode und geologische Anwendungen. - Ph.D. Thesis, Univ. Berne, 220 p.
- KLÖTZLI, U.S. (1991b): Negative thermal ionisation mass spectrometry: A new approach to boron isotope geochemistry. - Isotope Geoscience, <u>101</u>, 111 -122.
- KLÖTZLI, U.S. (1992): Kritische Bemerkungen zur Verwendung von relativen Isotopenverhältnissen (δ und ϵ -Werte). Mitt. Ges. Geol. Bergbaustudenten Österreich, <u>38</u>, 121 128.
- OI, T., NOMURA, M., MUSASHI, M., OSAKA, T., OKAMOTO, M., KAKIHANA, H. (1989): Boron isotopic composition of some boron minerals. - Geochimica et Cosmochimica Acta, <u>53</u>, 3189 - 3195.
- PALMER, M.R., SPIVACK, A.J., EDMOND, J.M. (1987): Temperature and pH controls over isotopic fractionation during adsorption of boron on marine clay. - Geochimica et Cosmochimica Acta, <u>51</u>, 2319 - 2323.
- PUXEDDU, M., SQUARCI, P., RAU, A., TONGIORGI, M., BURGASSI, P. (1977): Stratigraphic and tectonic study of Larderello-Travale basements rocks and its geothermal implications. - Geothermics, <u>6</u>, 83 - 93.
- SPIVACK, A.J., EDMOND, J.M. (1987): Boron isotope exchange between seawater and the oceanic crust. - Geochimica et Cosmochimica Acta, <u>51</u>, 1033 - 1043.
- SPIVACK, A.J., PALMER, M.R., EDMOND, J.M. (1987): The sedimentary cycle of boron isotopes. Geochimica et Cosmochimica Acta, <u>51</u>, 1939 1949.
- SWIHART, G.H., MOORE, P.B. (1986): Boron isotopic composition of marine and nonmarine evaporate borates. - Geochimica et Cosmochimica Acta, <u>50</u>, 1297 - 1302.
- VENGOSH, A., CHIVAS, A.R., MCCULLOCH, M.T. (1989): Direct determination of boron and chlorine isotopic compositions in geological materials by negative thermal-ionisation MS. - Chemical Geology, <u>79</u>, 333 - 343.
- ZEININGER, H. (1984): Entwicklung und Anwendung einer massenspektrometrischen Isotopenverdünnungsanalyse mit negativer Thermionisation zur Borbestimmung. - Ph. D. Thesis. Univ. Regensburg, 188 p.
- ZEININGER, H., HEUMANN, K.G. (1983): Boron isotope ratio measurements by negative thermal ionisation mass spectrometry. - Int. J. of MS and Ion Physics, <u>48</u>, 377 - 380.

WASSER- UND ALKALIGEHALTBESTIMMUNG VON BERYLLEN ANHAND DER FTIR-SPEKTROSKOPIE

von

Andre G. Banko⁺

(eingelangt am 20. 2. 1995, angenommen am 27. 3. 1995)

Zusammenfassung

FTIR-spektroskopische Untersuchungen und die Wassergehaltsbestimmung von Beryllen lassen einen logarithmischen Zusammenhang zwischen dem Beryll-Wassergehalt und der H₂O-Kombinationsbande bei 5275 cm⁻¹ erkennen. Weiters werden die Intensitäten der 3234 cm⁻¹- und 3988 cm⁻¹-Banden mit dem Alkaligehalt der Berylle linear korreliert.

<u>Summary</u>

FTIR-spectroscopic measurements and the determination of the water content of beryl reveal a logarithmic correlation between the beryl-watercontent and the intensity of the H_2O -combination band at 5275 cm⁻¹. In addition, the intensities of the 3234 cm⁻¹- and 3988 cm⁻¹-bands are linearly correlated to the content of alkali metals.

Für die FTIR-spektroskopischen Messungen wurden parallel zur c-Achse geschnittene, beidseitig polierte Plättchen (Dicke = 0,0507 bis 0,0168 cm) von folgenden natürlichen Beryllen angefertigt:

- 1.) A grünlicher, eisenhältiger Beryll/pegmatitische Paragenese/Marabaia-Minas Gerais-Brasilien
- 2.) CM rosa gefärbter Beryll/pegmatitische Paragenese/Coronel Murta-Minas Gerais-Brasilien
- Mag. Andre G. Banko
 Universität Wien Geozentrum
 Institut für Mineralogie und Kristallographie
 Althanstraße 14, A-1090 Wien

- 3.) 4B grüner, chromhältiger Beryll/metamorphe Paragenese/*Santa Terzinha de Goias-Goias-Brasilien*
- 4.) N9 hellblau gefärbter eisenhältiger Beryll/pegmatitische Paragenese/Nagar-Pakistan
- 5.) S1 bläulicher, eisenhältiger Beryll/pegmatitische Paragenese/Shigar-Pakistan
- 6.) K7 blau gefärbter, eisenhältiger Beryll/pegmatitische Paragenese/Kunar-Afghanistan

Probe	a der Kombinationsschwingung (5275 cm-1)	Gew.% H2O
A4	136,1	0,10
A2	211,8	0,21
A3	228,5	0,33
A1	254,9	0,43
A9	282,3	0,81
A5	300,8	1,12
К7	339,3	2,23
4B	355,8	2,95

Tab. 1: Absorptionskoeffizienten *a* und entsprechende Wassergehalte der untersuchten Proben.

Von den Proben wurden vor und nach der thermischen Behandlung polarisierte sowie unpolarisierte IR-Spektren (8000 cm⁻¹ bis 400 cm⁻¹) mit einem Perkin-Elmer FTIR-Spektrometer 1760X aufgenommen. Die Bestimmung des Beryll-Wassergehaltes wurde nach einem elektrolytischen Verfahren mit dem DuPont-Moisture Evolution Analyzer 903-H vorgenommen.

Die Menge der zur Wasserbestimmung verwendeten Beryllplättchen betrug 15,66 bis 5,98 mg. Die Proben wurden in einem Al_2O_3 -Tiegel in unterschiedlichen Zeitintervallen (18 bis 120 Minuten), teilweise bis zur vollständigen Dehydratisierung, auf eine Temperatur von 954° C erhitzt. Der Gehalt an Alkalimetallen (Na⁺, K⁺) konnte mit der ARL-SEMQ Mikrosonde bei einer Beschleunigungsspannung von 15 kV und einem Probenstrom von 15 nA gemessen werden.

Im Rahmen dieser Untersuchung wurden die 5275 cm⁻¹-Bande der H₂O-Kombinationsschwingung von H₂O-I- und H₂O-II-Molekülen (WOOD & NASSAU, 1967; AINES & ROSSMAN, 1984) mit nicht-polarisierter IR-Strahlung sowie die Absorptionsbanden bei 3234 cm⁻¹ und 3988 cm⁻¹ mit polarisierter IR-Strahlung gemessen.

Die Berechnung der integralen Extinktion erfolgte nach einem zum Beispiel in BRÜGEL (1969) angegebenen Näherungsverfahren:

$$E_{i} = \frac{1}{2} * \pi * \log(I_{o}/I) * HB$$

 $E_i = integrale Extinktion$ $I_o = Intensität des Untergrunds beim Bandenmaximum$ I = Intensität des Bandenmaximums

 $HB = Halbwertsbreite (cm^{-1})$



Fig. 1.: Graphische Darstellung des funktionellen Zusammenhangs zwischen dem integralen Absorptionskoeffizenten *a* und dem Wassergehalt (Gew.%) der Berylle; die wahren Meßwerte werden im Diagramm als Punkte dargestellt.

Während bei den Proben K7 und 4B der absolute Wassergehalt gemessen werden konnte (vollständige Dehydratisierung bei 954 °C), war es bei verschiedenen Kristallplättchen der Probe A (A1, A2, A3, A4, A5 und A9) nur möglich, den relativen Wasserverlust in Beziehung mit der abnehmenden Absorptionsbande der H₂O-Kombinationsschwingung (5275 cm⁻¹) zu bringen (Tab. 1).

Somit konnte ein Zusammenhang zwischen dem Wassergehalt des Berylls und dem integralen Absorptionskoeffizienten $a = E_i/d$ der H₂O-Kombinationsschwingung (5275 cm⁻¹) erstellt werden (d = Dicke der Kristallplatte in cm), der einer logarithmischen Funktion unterliegt (siehe auch Fig. 1.):

y = 290 + 139 * logx es folgt x = 10 ^(y - 290/139)
x = Gew.%-H₂O;
$$y_{5275} = a$$

Gew.%-H₂O = 10 ^(a-290/139)

Anhand dieser Funktion und der gemessenen Intensität der H_2O -Kombinationsschwingung (5275 cm⁻¹) kann der Wassergehalt eines Berylls bestimmt werden. Diese Methode einer quantitativen Wasseranalyse unterliegt einer logarithmischen Funktion und beruht somit nicht auf der Grundlage eines linearen Lambert-Beer'schen Gesetzes.

Weiters konnte eine lineare Korrelation zwischen dem Alkaligehalt (Na⁺, K⁺) der Berylle und den Intensitäten der mit polarisierter IR-Strahlung, parallel zur c-Achse des Beryllkristalls gemessenen Absorptionsbanden bei 3234 cm⁻¹ und 3988 cm⁻¹ festgestellt werden (Tab. 2).

Probe	Alkalimetalle (Gew.%)	a der Absorptionsbande (3234 cm-1)
4B	2,28	876,6
СМ	1,15	455,6
N9	0,62	199,3
К7	0,55	144,5
S1	0,22	72,9
А	0,09	36,1

Tab. 2: Gehalt an Alkalimetallen und entsprechende Absorptionskoeffizienten *a* in den untersuchten Proben.



Fig. 2: Graphische Darstellung der linearen Korrelation des integralen Absorptionskoeffizienten *a* mit dem Alkaligehalt (Gew.%) der Berylle; die Meßpunkte werden als Dreiecke dargestellt.

Der Gehalt an Alkalimetallen wird hauptsächlich durch Na⁺ bestimmt, der K⁺-Gehalt liegt an der Nachweisgrenze von 0,03 Gew.%. In fast allen gemessenen Proben können Mg²⁺ und Fe²⁺ als Substitutionskomponenten für Al³⁺ und die Alkalimetalle als Komponenten zum Ladungsausgleich angesehen werden (HAWTHORNE & CERNY, 1977; GOLDMAN et al., 1978).

Der Zusammenhang zwischen dem Alkaligehalt in Gew. % und der Intensität der Absorptionsbande bei 3234 cm⁻¹ stellt eine lineare Korrelation dar, die durch folgende Regressions-Geradengleichnung ausgedrückt werden kann (siehe auch Fig. 2.):

 $\gamma = 395,6x - 26,2 \ (r^2 = 0,99186)$

es folgt x = (y + 26,2)/395,6x = Gew.%-Alkalimetalle; $y_{3234} = a$

Gew.%-Alkalimetalle = $(\sigma + 26,2)/395,6$

Die Spektren der Absorptionsbanden bei 3234 cm⁻¹ und 3988 cm⁻¹ wurden im polarisierten IR-Licht, parallel zur c-Achse des Berylls aufgenommen. Bei einer Messung mit polarsierter IR-Strahlung, senkrecht zur c-Achse des Beryllkristalls verschwinden diese beiden Absorptionbanden vollständig. Berücksichtigt man die Frequenzbereichangaben von NAKAMOTO et al. (1955) so könnte es sich bei der 3234 cm⁻¹-Bande um eine streng parallel zur c-Achse orientierte OH-Gruppe mit einer mittelstarken O-H...O-Brückenbindung handeln.

Bezüglich der Absorptionsbande bei 3998 cm⁻¹ kann, ihre Zuordnung betreffend, derzeit noch keine Angabe gemacht werden.

<u>Literatur</u>

- AINES, R.D., ROSSMAN, G.R. (1984): The high temperature behavior of water and carbondioxid in cordierit and beryl. Am. Mineral., <u>69</u>, 319 327.
- BRÜGEL, W. (1969): Einführung in die Ultrarotspektroskopie. Wissenschaftl. Forschungsber., <u>62</u>, Darmstadt, Steinkopffverlag
- GOLDMAN, D.S., ROSSMAN, R.G., PARKIN, K.M. (1978): Channel constituents in beryl. - Phys. and Chem. Mineral, <u>3</u>, 225 - 235.
- HAWTHORNE, F.C., CERNY, P. (1977): The alkalimetal position in Cs-Li beryl. -Can. Mineral., <u>15</u>, 414 - 421.
- NAKAMOTO, K., MARGOSHES, M., RUNDLE, R.E. (1955): Stretching frequencies as a function of distances in hydrogen bonds. - J. Amer. Chem. Soc., <u>77</u>, 6480 - 6488.
- WOOD, D.L., NASSAU, K. (1967): Infrared spectra of foreign molecules in beryl. -J. Chem. Phys., <u>47</u>, 2220 - 2228.

ELBAIT, OLENIT, DRAVIT-BUERGERIT-MISCHKRISTALLE, DRAVIT, UVIT UND EIN NEUER AL-TURMALIN(?) VON ÖSTERREICHISCHEN FUNDSTELLEN

von

Andreas ERTL⁺

(eingelangt am 21. 4. 1995, angenommen am 12. 7. 1995)

<u>Zusammenfassung</u>

Von verschiedenen österreichischen Fundstellen werden die Turmaline Elbait, Olenit, Dravit-Buergerit-Mischkristalle, Dravit, Uvit und ein neuer Al-Turmalin (?) mit den jeweiligen Mineralparagenesen beschrieben. Die röntgenographisch bestimmten Gitterkonstanten werden diskutiert und Literaturdaten gegenübergestellt. Ergänzend werden EDX-Analysen angegeben.

<u>Summary</u>

The turmalines elbaite, olenite, dravite-buergerite-crystals, dravite, uvite and a new Al-tourmaline (?) with their typical mineral parageneses from several Austrian localities are described. Lattice parameters determined by X-ray analyses are discussed and compared with data from bibliographic reference. Complementary EDX-analyses are reported.

I. EINLEITUNG

Da in jüngerer Zeit immer wieder interessante Turmalinfunde gemacht wurden, und generell in Österreich viele Turmaline nicht näher spezifiziert worden sind, werden in diesem Bericht einige interessante Turmaline verschiedener Fundstellen näher beschrieben. Außerdem wird versucht, die nicht immer korrekt verwendete umfangreiche Nomenklatur entsprechend der International Mineralogical Association zu erläutern. Der genaue Fundort des jeweiligen Turmalinvorkommens ist der angeführten Literatur^{*}zu entnehmen.

Andreas Ertl
 Universität Wien - Geozentrum
 Institut für Mineralogie und Kristallographie
 Althanstraße 14, A-1090 Wien

II. UNTERSUCHUNGSMETHODEN

Von den untersuchten Turmalinen wurden anhand von Pulverdiffraktometeraufnahmen die Gitterkonstanten berechnet. Die Diffraktometeraufnahmen erfolgten mit CuK*a*-Strahlung und einem Graphit-Sekundäi-Monochromator. Für die Messungen wurde ein PHILIPS PW 3020 Goniometer verwendet. Die Messungen erfolgten im Winkelbereich 5 - 90° 20. Bei den Messungen wurde das Si-Standard Reference Material 640b (National Bureau of Standards) mit a = 5,430940 (35) Å als interner Standard verwendet. Die Si-Korrektur wurde mit dem Programm PowCalib (Betaversion 0.977, Version 11/1992) durchgeführt. Die Gitterkonstanten wurden mit dem least-squares-Programm NBS*AIDS83 (HIMES et al., 1983) berechnet. Die Indizierung erfolgte unter Verwendung der ICDD-Datei. Ergänzend werden EDX-Analysen angegeben. B, Li und F können mit dieser Analysenmethode nicht festgestellt werden.

III. ERGEBNISSE

1. Elbait, Olenit und Dravit aus Maigen bei Weinzierl am Walde, Niederösterreich

Aus einem Pegmatitgang, der einen Paragneis der Gföhler Einheit durchsetzt, werden Lepidolith und "Rubellit" (NIEDERMAYR, 1990) und Albit, Stilbit, "Apatit", Bertrandit, Bervll (It. pers. Mitt. H. KAPPELMÜLLER handelt es sich bei den Angaben von Bertrandit und Beryll um eine irrtüml. Angabe) und "Turmalin" namentlich erwähnt (KAPPELMÜLLER, 1994). Ergänzend konnten noch vom Autor Schörl, "Kalifeldspat", Spessartin-Almandin-Mischgranate, Muskovit und Biotit sowie "Apatit"-Kristalle in den Farben hellblau, grün und farblos bestimmt werden. Im Pegmatit eingewachsene rosa Turmaline, die eine Länge bis 2 cm und einen Durchmesser bis 1,5 cm erreichen, und grüne Turmaline, die eine Länge bis 3 cm und einen Durchmesser bis 1,5 cm erreichen, sind röntgenographisch einem Lithiumturmalin zuordenbar. Eine halbquantitative EDX-Analyse erbrachte neben Al und Si, Na, Mn, sowie in den grünen Turmalinen wenig Ca, Fe und Mg, und in den hellrosa Turmalinen wenig Ca und Mg. Somit sind diese Li-Turmaline dem Elbait zuzuordnen. Die rosa-Färbung des Elbaits ist durch einen ausschließlichen Gehalt an Mangan als chromophorem Element charakterisiert (DE CAMARD & ISOTANY, 1988).

hellrosa Turmalin: ELBAIT	a = 15,869 (2) Å c = 7,103 (1) Å
grüner Turmalin: ELBAIT	a = 15,873 (4) Å c = 7,112 (2) Å

Die Elbait-Kristalle sind meistens ohne ebene Kristallbegrenzungen im Pegmatit eingewachsen. Morphologisch gut ausgebildete hellrosa Elbait-Kristalle, allerdings ohne kristallographisch entwickelten Kopfflächen, treten vereinzelt auf. In kleinen Hohlräumen sind selten morphologisch gut ausgebildete dunkelgrüne Elbait-Kristalle frei aufgewachsen, die eine Länge bis 1 cm und einen Durchmesser bis 3 mm erreichen können. Mit dem rosa Elbait sind bis 1 cm große unregelmäßig begrenzte Lepidolith-Plättchen vergesellschaftet. An einem morphologisch gut ausgebildetem hellrosa Turmalinkristall konnten mittels Pulverdiffraktometeraufnahme zwei verschieden Turmalinphasen, die miteinander verwachsen sind, festgestellt werden. Diese Phasen können durch Vergleich der d-Werte des gemessenen Diffraktogramms mit den d-Werten der PDF-Karten 29-964 (Elbait) und 39-336 (Olenit) eindeutig Elbait und Olenit zugeordnet werden. Eine halbquantitative EDX-Analyse der Außenzone des Turmalinkristalls erbrachte AI > Si, Na, Mn, sowie wenig Ca und Mg. Die EDX-Analyse zeigt weiters im Rand des Turmalinkristalls einen höheren Al-Anteil, als im Zentrum des Kristalls (Innenzone).

hellrosa Turmalin (Innenzone): ELBAIT	a = 15,861 (6) Å c = 7,107 (3) Å
hellrosa Turmalin (Außenzone): OLENIT	a = 15,810 (6) Å c = 7,081 (3) Å

Schon SOKOLOV et al. (1986) beschreiben aus einem Pegmatit bei Oleny Ridge, Halbinsel Kola, USSR, in Pegmatitgängchen neben Quarz und Albit bis 3 mm lange stäbchenförmige hellrosa Turmalinkristalle mit einem Kern aus Elbait, der zum Rand hin einen geschlossenen Übergang zu Olenit, einem lithiumarmen Na-Al-Turmalin, zeigt.

Bei röntgenographischen Messungen an 5 hellrosa Turmalinkristallen von Maigen konnte nur an einem Kristall mittels Pulverdiffraktometeraufnahme eindeutig Olenit festgestellt werden. Bereits EPPRECHT (1953) gibt für das "Elbait"-Endglied der Elbait-Schörl-Mischkristallreihe Gitterkonstanten an, die dem Olenit entsprechen. Er berechnete diese Gitterkonstanten durch Extrapolation der Daten von zahlreichen natürlich vorkommenden Lithiumturmalinen. EPPRECHT erkannte aber nicht, daß der Li-arme Turmalin als eigenständiges Mineral definiert werden kann. Für den Liarme Na-Al-Turmalin wurde erst von SOKOLOV et al. (1986) der Mineralname Olenit eingeführt. Von allen zur Zeit bekannten Turmalinen besitzt der Olenit mit Abstand die kleinsten Gitterkonstanten.

	I	II	111	IV	V	VI
а	15,810	15,803(3)	15,809(6)	15,810(7)	15,842	15,843
С	7,085	7,086(1)	7,097(3)	7,081(3)	7,099	7,102

Röntgenographisch bestimmte Gitterkonstanten von Olenit in [Å]:

- I: durch Extrapolation berechnete Gitterkonstanten, röntgenographisch bestimmter Elbait-Kristalle, EPPRECHT, 1953;
- II: SOKOLOV et al., 1986;
- III: rosa Turmalin von San Piero, Elba, Italien, SCHÜMATSCHEK, 1989 (KING et al., 1994, geben von diesem Fundort Olenit an);
- IV: eigene Werte; Vergleichswerte, von Elbait:
- V: EPPRECHT, 1953;
- VI: TOMISAKA, 1968.

Dieser Elbait-führende Bereich im Pegmatit war sehr begrenzt. An einer anderen Stelle dieses Pegmatits treten dunkelbraune Turmaline auf. Diese Turmalinkristalle erreichen eine Länge bis 3 cm und einen Durchmesser bis 1 cm. Die berechneten Gitterkonstanten stimmen recht gut mit den von EPPRECHT (1953) angegebenen extrapolierten Gitterkonstanten für das Dravit-Endglied überein.

dunkelbrauner Turmalin: DRAVIT a = 15,903 (2) Å c = 7,180 (1) Å

2. Elbait, Olenit und Dravit aus Eibenstein, Niederösterreich

Aus einem Pegmatit, aus der Bunten Serie des Moldanubikums, wurden von GÖTZINGER et al. (1994) Cordierit und "Turmalin" und noch zusätzlich andere Mineralien aus dem angrenzenden Marmor und aus dem Amphibolit beschrieben. Ergänzend konnten vom Autor Schörl, Quarz (selten Zwillinge nach dem Japaner-Gesetz), hellgrüne Beryll-Kristalle (Länge bis 7 cm, Durchmesser bis 1,5 cm), Bavenit(?), Bertrandit(?), Muskovit, sowie "Apatit"-Kristalle, mit einer Länge bis 8 mm und einem Durchmesser bis 5 mm, in den Farben bläulich, farblos und grün bestimmt werden. Manche im Pegmatit eingewachsene schwarze Turmaline sind von einem einige mm dicken dunkelgrünen Rand umgeben. Einzelne eingewachsene dunkelgrüne Turmalin-Kristalle erreichen eine Länge bis 10 mm und einen Durchmesser bis 3 mm. Daneben treten auch hellblau gefärbte, ebenfalls eingewachsene Turmalin-Kristalle (Länge bis 10 mm, Durchmesser bis 5 mm) auf. Sehr selten ist die Innenzone dieser Turmaline intensiv rot gefärbt. Dieser rote Turmalin erreicht eine Länge bis ca. 10 mm und einen Durchmesser bis 3 mm. Diese farbigen Turmaline sind röntgenographisch einem Lithiumturmalin zuordenbar. Eine halbquantitative EDX-Analyse erbrachte neben Al und Si, Fe (nur in den grünen Turmalinen) Na, Mn, sowie wenig Mg und Ca. Dies erhärtet die Zuordnung zu Elbait. Nur die hellblaue Turmalin-Außenzone ist aufgrund der guten Übereinstimmung der d-Werte des Pulverdiffraktogramms mit den d-Werten der ICDD-Karte 39-336 (Olenit) dem Olenit zuzuordnen. Die berechneten Gitterkonstanten zeigen eine gute Übereinstimmung mit den von SOKOLOV et al. (1986) für Olenit angegebenen Gitterkonstanten.

hellblauer, roter Turmalin (Innenzone): ELBAIT	a = 15,869 (6) Å c = 7,103 (4) Å
hellblauer Turmalin (Außenzone): OLENIT	a = 15,802 (8) Å c = 7,086 (4) Å
dunkelgrüner Turmalin: ELBAIT	a = 15,908 (3) Å c = 7,121 (2) Å

Von kleinen Hohlräumen aus einem anderen Bereich des Pegmatits stammt hellgrüner "Turmalinasbest", der aus bis 3mm langen nadeligen Turmalinkriställchen besteht. Die berechneten Gitterkonstanten weisen nach EPPRECHT (1953) auf einen Turmalin mit hohem Dravit-Anteil hin. Anhand des Diffraktogramms ist hier ein Li-Turmalin auszuschließen. Diese hellgrünen Dravit-Kriställchen kommen in diesem Pegmatit nur frei aufgewachsen vor.

hellgrüner Turmalin: DRAVIT

a = 15,924 (2) Å c = 7,186 (4) Å

<u>3. Olenit und ein neuer Al-Turmalin(?) aus einem Pegmatit östlich der Stoffhütte,</u> Koralpe, Steiermark

Aus einer kleinen Pegmatitlinse östlich der Stoffhütte (Koralpe), die durch den Bau eines Forstweges aufgeschlossen wurde, sind von MOSER & POSTL (1986) die Minerale Zirkon, Pyromorphit, "Plagioklas" (10% Anorthitkomponente) und Muskovitsowie farblose, bläuliche, oliv-dunkelgrüne und schwarze Turmalinkristalle beschrieben worden.

Daneben werden noch weißer und gelber "Turmalin", Fersmit, Quarz, Uraninit, Uranophan, Opal(U), Rutil und ein Mineral der Pyrochlor-Mikrolith-Gruppe(?) in einer weiteren Bearbeitung (POSTL & MOSER, 1987) erwähnt. Für blaßgrünen und blaßblauen Turmalin werden Gitterkonstanten angegeben, die unter den in der Literatur für Elbait angegebenen Werten liegen (POSTL & MOSER, 1987). Ergänzend wurde von POSTL (1990) noch ged. Wismut, Bismutit und bläulichgrauer Beryll beschrieben. Von LEIKAUF & POSTL (1992) wurde aus dem selben Pegmatit dann noch "Apatit" genannt. Neben dem häufigen schwarzen Turmalin (Schörl), dessen Kristalle eine Länge bis 10 cm und einen Durchmesser bis 6 cm erreichen (POSTL & MOSER, 1987), treten die farbigen bis farblosen Turmalinkristalle viel seltener auf. Die weißen, eingewachsenen Turmalinkristalle können eine Länge bis ca. 3 cm und einen Durchmesser bis 8 mm erreichen. Die morphologisch sehr gut ausgebildeten Turmalinkristalle zeigen die Flächenformen {11.0} und {01.0}. Parallel zu [001] zeigt der Turmalin eine aute Spaltbarkeit. Kleinere bis 3 mm lange Turmalinkristalle können auch einen blaßbläulichen Farbton annehmen (POSTL & MOSER, 1987). Die farblosen - bläulichen Turmalinkristalle befinden sich im "Plagioklas" (MOSER*& POSTL, 1986). Manche schwarze Turmalinkristalle sind von einem 2 mm dicken olivgrünen Rand umgeben (MOSER & POSTL, 1986). Wenn Schörl mit einem Lithiumturmalin zonar verwachsen ist, hat die an dem Schörl angrenzende Turmalin-Schicht in Folge des farbbestimmenden Fe-Gehaltes immer einen grünen Farbton (vgl. ZANG, 1994). Olivgrüne bis dunkelgrüne, in Quarz eingewachsene, morphologisch gut ausgebildete Turmalinkristalle erreichen eine Länge bis ca. 1 cm und einen Durchmesser bis 1 mm.

Die berechneten Gitterkonstanten der farblosen bis blaßblauen Turmaline von der Stoffhütte, Koralm, sind noch kleiner, als die von von SOKOLOV et al. (1986) für Olenit angegebenen Gitterkonstanten. SOKOLOV et al. (1986) geben für Olenit 0,00 Gew.% Li₂O (1,19 Gew.% Li₂O sind auf der ICDD-Karte Nr. 39-336 angeführt) an. Von POSTL & MOSER (1987) werden 0,18 Gew.% Li₂O für einen blaßgefärbten Turmalin von der Stoffhütte angegeben. Der geringe Li-Gehalt (bzw. der hohe Al-Gehalt) der Turmaline von der Stoffhütte ist wahrscheinlich ausschlaggebend für die niedrigen Gitterkonstanten. Halbquantitative EDX-Analysen der olivgrünen und der blaßblauen Turmaline erbrachten AI \gg Si, Na > Ca, Fe, sowie wenig Mn. Halbquantitative EDX-Analysen des weißen Turmalinkristalls (mit einem Durchmesser von 8 mm) erbrachten AI \gg Si, Na > Ca, sowie wenig Fe und Mn. Wobei der Na-Gehalt zur Außenzone des Kristalls hin abnimmt und der Ca-Gehalt zunimmt.

Somit werden nur die olivgrünen Turmaline dem Olenit zugeordnet, alle anderen Turmalinproben werden einem Al-Turmalin zugeordnet. Es handelt sich somit vermutlich um ein bisher nicht beschriebenes Endglied der Turmalin-Gruppe. Der Autor nennt diesen Turmalin vorläufig Al-Turmalin.

Nach Meinung des Autors bewirkt nicht nur die Li-Abnahme im Turmalin (vgl. EPPRECHT, 1953 und SOKOLOV et al., 1986), sondern generell ein Alkalidefizit eine Abnahme der Gitterkonstanten (vgl. auch die Gitterkonstanten von Schörl (EPPRECHT, 1953) und von Foitit (MACDONALD et al., 1993)]. Es wäre somit auch möglich, daß das Alkalidefizit so groß ist, daß die idealisierte Formel der Turmaline von der Stoffhütte $Al_3Al_6(BO_3)_3Si_6O_{18}(O,OH)_4$ lautet. Diese Turmaline werden zur Zeit vom Autor am Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien näher untersucht.

olivgrüner Turmalin: OLENIT	a = 15,793 (2) Å c = 7,084 (2) Å
weißer Turmalin (Innenzone): Al-Turmalin	a = 15,749 (1) Å c = 7,070 (1) Å
weißer Turmalin (Außenzone): Al-Turmalin	a = 15,740 (1) Å c = 7,065 (1) Å
blaßblauer - farbloser Turmalin: Al-Turmalin	a = 15,735 (1) Å c = 7,061 (1) Å

	I		
а	15,699 (5)	15,735 (1)	
С	7.060 (2)	7.061 (1)	

Röntgenographisch bestimmte Gitterkonstanten in [Å] vom Al-Turmalin: I: blaßblauer Turmalin (POSTL & MOSER, 1987); II: blaßblauer Turmalin, eigene Werte.

...

Hier sei noch zu bemerken, daß ebenfalls blaßblauer Turmalin (Elbait?) in einem Spodumenpegmatit aus dem Bereich der Wölzer Tauern, Steiermark, auftritt (pers. Mitt. W. POSTL).

	I	II	III
	OLENIT	OLENIT	Al-Turmalin
SiO ₂	36,86	37,65	-
TiO	0,03	-	-
Al ₂ Õ ₃	46,43	43,13	-
Fe ₂ O ₃	0,14	-	-
FeŌ	0,00	-	-
MnO	0,49	1,50	-
CaO	0,26	-	-
Na ₂ O	1,60	1,58	0,43
K₂Ō	0,03	-	0,03
ZnO	0,03	-	-
F	0,06	-	-
Li ₂ O	0,00	1,19	0,18
$B_2 O_3$	10,90	10,98	-
H ₂ O	1,23	2,68	-

vereinfachte Formel

 $\begin{array}{l} {{\rm Na}_{1-x}}{\rm Al}_{3}{\rm Al}_{6}{\rm B}_{3}{\rm Si}_{6}{\rm O}_{27}{\rm (O,OH)}_{4} \\ {\rm NaAl}_{9}{\rm (BO_{3})}_{3}{\rm Si}_{6}{\rm O}_{18}{\rm (O,OH)}_{4} \end{array}$ 1:

11:

- 1: SOKOLOV et al. (1986), EMS-Analysen, Li₂O, B₂O₃, H₂O stöchiometrisch berechnet, FeO naßchemisch analysiert;
- **II**: ICDD-Karte Nr. 39-336, EMS-Analysen (Mittelwert von 4 Messungen);
- **III:** POSTL & MOSER (1987), blaßgrüner Turmalin, Na2O, K2O, Li2O; flammenfotometrisch bestimmt.

OLENIT	I	11	III
а	15,810	15,803 (1)	15,793 (2)
С	7,085	7,086 (1)	7,084 (2)

Röntgenographisch bestimmte Gitterkonstanten in [Å], Standardabweichung in runden Klammern, von Olenit: I: durch Extrapolation berechnete Gitterkonstanten, röntgenographisch bestimmter Elbait-Kristalle, EPPRECHT, 1953; II: SOKOLOV et al., 1986; III: eigene Werte, olivgrüner Turmalin.

4. Dravit und Elbait(?) von der Königsalm bei Senftenberg, Niederösterreich

Aus einer Pegmatitlinse, die im Gneis der Gföhler Einheit eingelagert ist, wurden in den letzten Jahren folgende Minerale bzw. Mineralparagenesen beschrieben: Quarz (Rauchquarz-Kristalle), Mikroklin, Albit, Schörl, "Columbit", Muskovit und Biotit (HIMMELBAUER, 1929; SIGMUND, 1937); Xenotim-(Y) und Ilmenit (MEIXNER, 1965); Zirkon und Monazit-(Ce?) (KONTRUS & NIEDERMAYR, 1969); Rosa Zoisit und Spessartin-Almandin-Mischkristalle (mit überwiegendem Spessartin-Anteil) (NIEDERMAYR, 1969). Ferrocolumbit sowie grüne und rosa "Apatit"-Kristalle (KOLLER, 1974). "Rosenquarz" (HUBER & HUBER, 1977); Orthoklas (NIEDER-

MAYR, 1990); Hellblauer bis hellgrüner "Turmalinasbest" (MEIXNER, 1981). Dieser hellblaue bis hellgrüne "Turmalinasbest", der aus winzigen nadeligen, frei aufgewachsenen Turmalinkriställchen besteht, weist aufgrund der berechneten Gitterkonstanten nach EPPRECHT (1953) auf einen Turmalin mit hohem Dravit-Anteil hin. Ein weiterer Hinweis auf Dravit ist, daß an den "Turmalinasbest" dunkelbrauner Turmalin (Dravit) angrenzt, und eine Dravit-Elbait-Mischungsreihe nicht auftritt (DONNAY & BARTON, 1972). Anhand des Diffraktogramms ist hier ein Lithiumturmalin auszuschließen.

hellblauer,	hellgrüner	Turmalin:	DRAVIT	a =	15,926 (2) Å
				с =	7,198 (1) Å

Auch bei dem von POSTL & MOSER (1994) beschriebenen farblosen bis bläulichen Turmalin, aus einer alpinen Kluft von den Triebener Tauern, handelt es sich nach Meinung des Autors um einen Turmalin der Dravit-Schörl-Mischungsreihe. Bereits SILBERHUBER (1925) beschreibt rote durchscheinende Turmalinsäulchen mit dem Namen "Sibirit". Eine vor einiger Zeit durchgeführte Nachsuche von B. RIECK, Wien, erbrachte einen neuerlichen Beleg von roten "Turmalin-Sonnen", welche aus einigen mm langen Kriställchen bestehen, die im Feldspat eingewachsen sind. Parallelen bestehen zu den grobkörnigen Granitgängen im Mursinka-Gebiet bei Swerdlowsk (Jekaterinenburg), Ural, Rußland, von wo GLAS (1994) aus Drusenräumen Quarz (Rauchquarz, Amethyst), Orthoklas, Albit, Lepidolith, Topas, Beryll, violettblaue Turmaline und bis 15 cm lange hell- bis dunkelrote Turmalinkristalle (Elbait, im 18. Jahrhundert mit dem Namen "Sibirit" bezeichnet) beschreibt. Auch zu den Pegmatitlagerstätten bei Quartz Creek, Gunnison County, Colorado, U.S.A. bestehen Parallelen. GLAS (1994) beschreibt von diesen Lagerstätten, die auf Tantalit, Ferrocolumbit, Monazit-(Ce?) und Beryll abgebaut wurden, farbige Turmaline (Elbait). Durch eine Pulverdiffraktometeraufnahme der roten Kriställchen von der Königsalm konnte nur die Zugehörigkeit zur Turmalingruppe gesichert werden. Da zur Zeit kein weiteres Belegmaterial zur Verfügung steht, können keine weiteren Untersuchungen vorgenommen werden. Nach Ansicht des Autors handelt es sich bei diesen roten Turmalinen um Elbait.

roter Turmalin: ELBAIT(?)

5. Elbait vom Blocherleitengraben, Mieslingtal, Spitz a. d. Donau, Niederösterreich

Aus einem Pegmatitvorkommen, das im Gneis der Bunten Serie des Moldanubikums eingelagert ist, wurden von KAPPELMÜLLER (1994) Albit, Magnetit, Pyrit, Biotit, Monazit(?) [Vom Autor konnte keine Probe als Monazit identifitiert werden], "Turmalin" und "Granat" namentlich erwähnt. Nach einer mündl. Mitt. von G. KNOBLOCH kommen in diesem Pegmatit auch morphologisch gut ausgebildete grünlichgelbe Zirkon-Kristalle vor. Ergänzend konnten noch rosa bis grünlicher "Kalifeldspat", gelber bis grünlichbrauner Montmorillonit (bis 3 mm große Körnchen im Pegmatit), Schörl und Spessartin-Almandin-Mischkristalle (It. mündlicher Mitteilung von R. Hehenberger fast reiner Spessartin) bestimmt werden. Die eingewachsenen Magnetit-Kristalle (bis 1 cm Durchmesser) zeigen eine Kombination von {111} und {112}. Rötlichbrauner bis grünlichbrauner Turmalin (KNOBLOCH, 1982) erwies sich mittels Pulverdiffraktometeraufnahme als Lithiumturmalin [röntgenographisch kann zwischen Elbait (Na-Li-Al-Turmalin) und Liddicoatit (Ca-Li-Al-Turmalin) nicht unterschieden werden (DUNN et al., 1977)]. Liddicoatit zeigt aber oft bräunliche Farbtöne (DUNN et al., 1977), die Elbait selten annimmt (Elbait-Kristalle sind meistens intensiv grün, rosa, rot oder blau). Eine halbquantitative EDX-Analyse erbrachte neben Al und Si, Na≽Ca, sowie wenig Fe und Mn. Somit sind diese Li-Turmaline dem Elbait zuzuordnen. Die durchscheinenden morphologisch gut ausgebildeten Elbait-Kristalle erreichen eine Länge bis 8 mm und einen Durchmesser bis 3 mm. Die Kristalle kommen aufgewachsen in kleinen Pegmatithohlräumen vor. Sie sind grünlichbraun, besitzen eine Längsstreifung, und werden nahe der paketierten Endflächen rötlichbraun. An Formen treten nur {01.0} und {10.1} auf. Schörl-Kristalle (bis 1 cm Länge), die teilweise in Pegmatithohlräume hineinragen, sind von einer ca. 0,3 mm dicken rötlichbraunen bis grünlichbraunen Schicht von Elbait umwachsen. Interessant sind die Parallelen zu dem Pegmatitvorkommen bei Anjanabonoina, Antsirabe, Madagaskar, von dem GLAS (1994) neben Turmalin (Elbait, Liddicoatit, Schörl) noch Beryll, Spodumen, Danburit, Spessartin, Magnetit, Quarz, "Feldspäte" und "Glimmer" erwähnt.

rötlichbrauner, grünlichbrauner Turmalin: ELBAIT a = 15,852 (1) Å c = 7,115 (1) Å

Zwischen der bräunlichen Elbait-Schicht und den Schörl-Kristallen befindet sich rosa, seltener kräftig rot gefärbter Turmalin. Unmittelbar an den Schörl angrenzend, nimmt (wahrscheinlich als Folge des ansteigenden Fe-Gehaltes) der Elbait einen grünen Farbton an. Die Mineralabfolge lautet:

Schörl (Na-Fe-Al-Turmalin)
 Elbait (Na-Li-Al-Turmalin)

6. Fe-reicher Dravit vom Windeckberg bei Spitz a. d. Donau, Niederösterreich

Aus einem Pegmatitgang, der in der Bunten Serie des Moldanubikums eingelagert ist, konnten vom Autor farbloser "Apatit", Biotit, Spessartin-Almandin-Mischkristalle (bis 1cm Durchmesser mit überwiegendem Spessartin-Anteil) und schwarzbraune, kurzsäulige, morphologisch sehr gut ausgebildete Turmalinkristalle bestimmt werden. Diese Fundstelle befindet sich auf dem gegenüberliegenden Hang der Chrysoberyllfundstelle Birileiten (KAPPELMÜLLER, 1994). Diese schwarzbraunen Turmalinkristalle erreichen eine Länge bis 3 cm und einen Durchmesser bis 2 cm. An Flächenformen treten {11.0}, {01.0}, {10.0} und noch einige nicht näher bestimmte auf. Die Gitterkonstanten weisen nach EPPRECHT (1953) auf einen Fereichen Dravit hin. Eine halbquantitative EDX-Analyse erbrachte neben Si und Al, Mg>Fe, Na \gg Ca, sowie etwas Mn und Ti. Somit handelt es sich bei diesen Turmalinen um Schörl-Dravit-Mischkristalle, und zwar um Fe-reichen Dravit.

schwarzbrauner Turmalin: DRAVIT (Fe)	a = 15,966 (2) Å
	c = 7,162 (1) Å

7. Dravit-Buergerit-Mischkristalle aus Goslarn bei Japons, Niederösterreich

Aus schmalen, feldspatarmen Peamatitadern, die einen feinkörnigen Paragneis der Bunten Serie des Moldanubikums durchsetzen, konnten vom Autor neben schwarzbraunen "Turmalin"-Kristallen und Quarz, "Limonit", roter erdiger Hämatit und selten Sillimanit und "Apatit" bestimmt werden. "Limonit" und Hämatit treten immer unmittelbar neben angewittertem Turmalin auf. Im Quarz eingewachsene, morphologisch gut ausgebildete schwarzbraune Turmalinkristalle erreichen eine Länge bis 15 mm und einen Durchmesser bis 10 mm. Selten treten diese Turmalinkristalle frei aufgewachsen in kleinen Pegmatithohlräumen auf. Die Kristalle sind kurzprismatisch ausgebildet und besitzen beidseitig ausgebildete Endflächen. An Flächenformen treten {11.0}, {01.0}, {02.1}, {10.1} und {10.0} auf. Die Pulverfarbe der Turmalin-Kristalle von Goslarn ist hellgelblichbraun und bei angewitterten Kristallen intensiv gelbbraun. DONNAY et al. (1966) beschreiben dunkelbraune, fast schwarze Buergerit-Kristalle von San Luis Potosi, Mexiko, die kurzprismatisch ausgebildet sind, und die mit Ausnahme von {01.0} die gleichen Flächenformen wie die Turmalin-Kristalle von Goslarn zeigen. DONNAY et al. (1966) beschreiben die Strichfarbe des Buergerit aus San Luis Potosi mit gelbbraun. Dem Autor ist kein Dravit aus Österreich bekannt, dessen Pulver einen gelblichen Farbton zeigt (gelbe Dravit-Kristalle sind allgemein äußerst selten). Die d-Werte der gemessenen Diffraktogramme stimmen recht gut mt den d-Werten der ICDD-Karte von Dravit und der ICDD-Karte 25-703 (Buergerit) überein. Auch durch das Auftreten von "Limonit" und Hämatit, in unmittelbarer Umgebung von angewitterten Turmalin-Kristallen läßt auf einen Fe-hältigen Turmalin schließen. Anhand der berechneten Gitterkonstanten sind die Turmaline Schörl, Foitit, Povondrait und Feruvit auszuschließen. Eine halbquantitative EDX-Analyse erbrachte neben Si und Al, Mg>Fe, Na, sowie wenig Ca und Mn. Somit handelt es sich bei diesen schwarzbraunen Turmalinen um Dravit-Buergerit-Mischkristalle mit überwiegendem Dravit-Anteil.

	1	11	Ш	IV
а	15,873 (2)	15,869 (2)	15,860	15,885 (6)
С	7,187 (2)	7,188 (1)	7,176	7,184 (3)

Röntgenographisch bestimmte Gitterkonstanten in [Å]: I: Buergerit, DONNAY et al., 1966; II: Buergerit, BARTON, 1969; III: Buergerit, verfeinerte Gitterkonstanten der ICDD-Karte 25-703; IV: Dravit-Buergerit-Mischkristalle von Goslarn, eigene Werte.

Vereinzelte hellbraune Bereiche (Domänen) in diesen Turmalinkristallen weisen aufgrund der berechneten Gitterkonstanten nach EPPRECHT (1953) auf einen Turmalin mit hohem Dravit-Anteil hin. Eine halbquantitative EDX-Analyse erbrachte neben Si und AI, Mg, Na, sowie wenig Fe, Ca und Mn.

hellbrauner Turmalin: **DRAVIT** a = 15,928 (2) Å c = 7,188 (1) Å

Pulverdiffraktometeraufnahmen von 1 cm großen Dravit-Buergerit-Mischkristallen liefern breite Reflexe, die eine Unterscheidung zwischen Buergerit und Dravit nicht

zuließen. Eine durchgehende Mischkristallreihe zwischen Buergerit und Dravit ist nach Meinung des Authors kristallchemisch wahrscheinlich (vgl. BARTON, 1969).

8. Dravit vom Graphitbergbau Weinberg bei Amstall, Niederösterreich

Aus pegmatoiden Schlieren in Graphitzügen der Bunten Serie des Moldanubikums wurden in den letzten Jahren folgende Minerale beschrieben: "Plagioklas" (Albit-Anorthit), Oligoklas, Quarz, Rutil, Pyrit, Titanit, hellgrüner Muskovit und Sillimanit (ZIRKL, 1961); "Apatit" (PURTSCHER, 1964); Xenotim-(Y) (MEIXNER, 1968) und Monazit-(Ce?) (MEIXNER, 1974); Allanit-(Ce) (NIEDERMAYR, 1973); Amstallit, Albit, Siderit, Orthoklas, Laumontit, Vivianit und Calcit (QUINT, 1987). In Feldspatund Pyrit-reichen Gängen treten sporadisch hellgrüne bis dunkelgrüne Turmalinkristalle (vgl. ZIRKL, 1961) auf. Diese Turmalinkristalle erreichen meistens eine Länge von 1 - 2 mm, selten eine Länge bis 2 cm. Morphologisch sind meistens nur Prismenflächen gut ausgebildet. Die berechneten Gitterkonstanten weisen nach EPPRECHT (1953) auf einen Turmalin mit hohem Dravit-Anteil hin. Anhand des Diffraktogrammsist hier ein Li-Turmalin auszuschließen. Eine halbquantitatitve EDX-Analyse erbrachte neben Si und Al, Mg, Na, sowie wenig Ca und Fe. Somit handelt es sich bei diesen grünen Turmalinen um Dravit-Kristalle die dem Endglied sehr nahe sind.

hellgrüner - dunkelgrüner Turmalin: DRAVIT a = 15,921 (2) Å c = 7,182 (1) Å

9. Fe-reicher Dravit von Ebersdorf, Niederösterreich

Aus Pegmatitgängen im Gneis der Gföhler Einheit wurden folgende Minerale beschrieben: Andalusit, Sillimanit, Cordierit, Schörl, Dumortierit, Muskovit und Biotit beschrieben (HLAWATSCH, 1911). "Apatit" und Monazit-(Ce?) (MEIXNER, 1942); Almandin-Spessartin-Mischgranate (HUBER & HUBER, 1977); Albit, Pyrit, Titanit, Beryll, Bavenit, "Allanit" und Piemontit werden von KAPPELMÜLLER (1994) namentlich erwähnt. Allerdings ist nach Meinung des Autors die Angabe von "Allanit" und Piemontit fraglich. "Allanit"-ähnliche dunkelbraune strahlige Aggregate erwiesen sich röntgenographisch immer als Turmalin. Ergänzend konnten noch bis 4 mm große Ilmenit-Plättchen (mit Rutil als untergeordnete Entmischungsphase) und Klinochlor röntgenographisch identifiziert werden. Vereinzelt treten im Pegmatit eingewachsene, dunkelbraune Turmalinkristalle auf, die eine Länge bis 15 mm und einen Durchmesser bis 5 mm erreichen können. Die Kristalle zeigen nur selten entwickelte Kopfflächen. Es kommen aber auch bandförmige Turmalin-Anreicherungen vor, die aus winzigen braunen Turmalinkriställchen bestehen. Einzelne braune, morphologisch schlecht ausgebildete, eingewachsene Turmalinkristalle besitzen eine graublaue bis hellblaue, ca. 1mm dicke Außenzone. Diese zonierten Turmalinkristalle erreichen eine Länge bis 1 cm. Selten treten graublaue bis hellblaue Turmalinkristalle auf, die eine Länge bis 2 mm und einen Durchmesser bis 1 mm erreichen. Anhand der berechneten Gitterkonstanten ist hier ein Lithium turmalin auszuschließen. Außerdem gibt es nach DONNAY & BARTON (1972) keine DravitElbait-Mischungsreihe. Die Bezeichnung Indigolith sollte hier nicht verwendet werden, da es sich bei Indigolith um blauen Elbait handelt. Die Pulverdiffraktometeraufnahme zeigt, daß es es sich bei den blauen und braunen Turmalinen um Mischkristalle der Dravit-Schörl-Mischungsreihe handelt. Nach EPPRECHT (1953) weisen die berechneten Gitterkonstanten auf Fe-reichen Dravit hin. Die berechneten Gitterkonstanten, sowie die intensive braune Färbung, deuten darauf hin, daß die braune Turmalin-Innenzone Fe-reicher ist, als die blaue Turmalin-Außenzone (vgl. DUNN et al., 1977). Eine halbquantitative EDX-Analyse der blauen und der braune Turmaline erbrachte neben Si und Al, Mg>Fe, Na und wenig Ca.

graublauer - hellblauer Turmalin: DRAVIT (Fe)	a = 15,935 (3) Å c = 7,164 (2) Å
dunkelbrauner Turmalin: DRAVIT (Fe)	a = 15,950 (4) Å c = 7,167 (2) Å

Zusätzlich soll hier noch darauf hingewiesen werden, daß bereits ANGEL et al. (1953a) einen Turmalin vom Markogel bei Villach, Kärnten, beschreiben, der einen braunen Kern mit blauer Hülle besitzt. Nach Meinung des Autors handelt es sich auch bei diesem blauen Turmalin um Dravit. Auch bei dem von NIEDERMAYR (1984) beschriebenen graublauen Turmalin vom Sonntagskopf im Untersulzbachtal, Salzburg, der als dünner Kluftbelag auftritt, handelt es sich nach Meinung des Autors um Dravit.

<u>10. Dravit vom Steinbruch Gupper im Wildbachgraben bei Deutschlandsberg,</u> <u>Steiermark</u>

Aus einem Pegmatit der Plattengneisserie des Koralmkristallins werden Spodumen und Beryll beschrieben (HÖLLER, 1959). Weiters werden Schörl, Laumontit und Spessartin-Almandin-Mischkristalle angegeben (WENINGER, 1979). Bandförmige hellbraune bis 5 mm dicke Turmalin-Anreicherungen im Pegmatit bestehen aus winzigen Turmalinkriställchen. Die berechneten Gitterkonstanten weisen nach EPPRECHT (1953) auf einen Turmalin mit hohem Dravit-Anteil hin. Die Pulverfarbe dieser hellbraunen Turmaline ist bräunlichweiß. Da nach DUNN et al. (1977) die Braunfärbung des Dravits durch eingebautes Eisen hervorgerufen wird, und die Gitterkonstanten nahe dem von EPPRECHT (1953) angegebenen Dravit-Endglied liegen, handelt es sich bei diesen Turmalinen um Fe-armen Dravit.

hellbrauner Turmalin: **DRAVIT** a = 15,926 (2) Å c = 7,196 (1) Å

11. Färbiger Dravit von Klein-Heinrichschlag, Niederösterreich

Aus einem Pegmatitgang im Serpentin der Bunten Serie des Moldanubikums wurden in den letzten Jahren folgende Minerale bzw. Mineralparagenesen beschrieben: Andalusit, Cordierit, Quarz ("Rosenquarz"), "Apatit", Schörl, Muskovit und Biotit

(MEIXNER, 1942); Korund (NIEDERMAYR, 1973); Dravit (braune Turmalinkristalle) (MEIXNER, 1976); Vermiculit (GÖTZINGER, 1979); Stevensit (Erstbeschreibung für Österreich) (ZIRKL, 1985); Orthoklas, Albit, Andesin, Sillimanit, Pyrophyllit, Prehnit und Rutil (FECHNER & GÖTZINGER, 1985). Vom Autor konnten noch ergänzend Ilmenit (Tafelige Kristalle bis 3 cm Durchmesser mit Rutil als untergeordnete Entmischungsphase), braune Titanit-Kristalle (bis 6 mm Durchmesser) und grüner Saponit-(15Å) röntgenographisch identifiziert werden. Grüne bis bläuliche, bis 4 mm lange, morphologisch schlecht ausgebildete, ein- und aufgewachsene Turmalinkristalle (FECHNER & GÖTZINGER, 1985), weisen nach EPPRECHT (1953) auf einen Turmalin mit hohem Dravit-Anteil hin. Da unmittelbar mit diesen grünen bis bläulichen Turmalinkristallen immer brauner Dravit (vol. MEIXNER, 1976) vorkommt, und eine Elbait-Dravit-Mischungsreihe nicht auftritt (DONNAY & BARTON, 1972), war anzunehmen daß es sich bei diesen farbigen Turmalinen nicht um einen Lithiumturmalin handelt. Der Autor konnte an verschiedenen Fundstellen beobachten, daß in unmittelbarer Umgebung von Elbait häufig Schörl (immer mit grauer - blaugrauer Pulverfarbe, ohne bräunlichem Farbton) vorkommen. Schörl-Kristalle treten in diesem Pegmatitgang nur sehr vereinzelt auf.

grüner - bläulicher Turmalin: DRAVIT a = 15,925 (2) Å c = 7,190 (1) Å

12. Dravit von Gummern, Kärnten

Aus einem Kalkmarmor des Altkristallins werden Phlogopit, Tremolit, Muskovit ("Fuchsit"), Biotit (z.T. chloritisiert), Calcit, Quarz, Titanit, "Granat", Graphit, Klinozoisit, Pyrit, Chalkopyrit, Bornit, Digenit ("Neodigenit"), Covellin, Malachit, Azurit, "Fahlerz", Sphalerit, "Limonit" und blaugraue "Turmalinkristalle" beschrieben (ANGEL et al., 1953b). Neben den dunkelblauen bis blaugrauen Turmalinkristallen treten auch grün gefärbte Turmaline auf. Diese Turmalinkristalle erreichen bis 2 cm Länge und 8 mm Durchmesser. Nach DUNN et al. (1977) und DIETRICH (1985) sind Turmaline, die in einem Kalkmarmor vorkommen, meistens dem Uvit (Ca-MgAl-Turmalin) zuzuordnen. DUNN et al. (1977) geben weiters eine Mischungsreihe für Uvit-Dravit an. Die berechneten Gitterkonstanten liegen zwischen dem von EPPRECHT (1953) angegeben Endglied für Dravit, und dem von DUNN et al. (1977) angegebenem Endglied für Uvit.

	I	II
а	15,910	15,981
С	7,210	7,207

Röntgenographisch bestimmte Gitterkonstanten in [Å]: I: EPPRECHT (1953), durch Extrapolation berechnete Gitterkonstanten für das Dravit-Endglied; II: DUNN et al. (1977), Gitterkonstanten des Uvit-Endgliedes.

Halbquantitative EDX-Analysen erbrachten neben Si und Al, $Mg \gg Fe$ und $Na \gg Ca$. Somit handelt es sich bei diesen Turmalinen um Dravit.

dunkelblauer Turmalin: DRAVIT	a = 15,935 (2) Å c = 7,200 (1) Å
grüner Turmalin: DRAVIT	a = 15,946 (4) Å c = 7,191 (2) Å

13. Dravit von Treffen bei Villach, Kärnten

Aus einem Kalkmarmor des Altkristallins werden Galenit, Cerussit, Hemimorphit, Sphalerit, Chalkopyrit, Malachit, Azurit, Bournonit, Greenockit, Smithsonit, Aurichalcit und Calcit beschrieben (MEIXNER, 1976). Ergänzend konnten vom Autor noch ged. Kupfer und dunkelgrüne bis hellblaue Turmalinkristalle bestimmt werden. Die hellblauen Turmalinkristalle sind morphologisch nicht besonders gut ausgebildet und zeigen selten gut ausgebildete Kristallflächen. Sie erreichen eine Länge bis 1 cm und einen Durchmesser bis 5 mm. Die dunkelgrünen Turmaline sind aus vielen winzigen, nadeligen, parallel verlaufenden Einzelkristallen aufgebaut. Sie erreichen eine Länge bis 1,5 cm. Anhand der Diffraktogramme ist hier ein Lithiumturmalin auszuschließen. Halbquantitative EDX-Analysen erbrachten neben Si und Al, Mg≥ Fe, Na > Ca, noch wenig Mn. Somit handelt es sich bei diesen Turmalinen um Dravit-Uvit-Mischkristalle mit höherem Dravit-Anteil. Die Bezeichnung Indigolith sollte hier vermieden werden, da Indigolith dem Elbait zugeordnet wird.

hellblauer Turmalin: DRAVIT	a = 15,931 (2) Å c = 7,198 (1) Å
dunkelgrüner Turmalin: DRAVIT	a = 15,943 (2) Å c = 7,200 (1) Å

14. Uvit vom Oswaldiberg-Tunnel bei Villach, Kärnten

Vom Oswaldiberg-Tunnel werden aus einem Kalkmarmor, der im Altkristallin des Mirnock- und Wollanig-Gebietes eingelagert ist, Calcit, Dolomit, Ankerit, Diopsid, Grossular, Palygorskit, Muskovit ("Fuchsit"), Phlogopit, Quarz ("Chalcedon"), Tremolit, Pyrit, Ilmenit, Arsenopyrit, Chalkopyrit, Azurit, Malachit, Galenit, Sphalerit, Jamesonit und "Turmalinkristalle" (blau, braun) beschrieben (PRASNIK, 1987). Ergänzend wurden braune Uvit-Kristalle und ein ausführlicher Bildteil von verschiedenen Mineralien dieser Fundstelle publiziert (PRASNIK & JAKELY, 1988). Die dunkelblauen im Marmor eingewachsenen Turmalinkristalle erreichen eine Länge bis 25 mm und einen Durchmesser bis 5 mm (PRASNIK, 1987). Anhand der Diffraktogramme ist hier ein Lithiumturmalin auszuschließen. Eine halbquantitative EDX-Analyse erbrachte neben Si und Al, Mg > Fe und Ca > Na. Somit handelt es sich bei diesen blauen Turmalinen um Fe-reichen Uvit.

dunkelblauer Turmalin: UVIT (Fe)	a = 15,941 (2)	Å
	c = 7,201 (1) Å	1

15. Dravit vom Jungfernsprung bei Landskron, Kärnten

Aus einem Kalkmarmor im Altkristallin werden neben braunen Uvit-Kristallen, blaue "Turmaline" beschrieben (MEIXNER, 1948). Weiters werden aus dem Marmor noch Diopsid, Tremolit, Biotit, Glaukophan-ähnliche Hornblende und grüne Turmaline mit etwas Li-Gehalt angegeben (ANGEL et al., 1953a). Die dunkelblauen und dunkelgrünen Turmalinkristalle erreichen eine Länge bis 1 cm und einen Durchmesser bis 5 mm. Anhand der Diffraktogramme ist hier Elbait und Liddicoatit auszuschließen. Halbquantitative EDX-Analysen erbrachten neben Si und AI, Mg \gg Fe, Na \gg Ca, sowie wenig Mn. Somit handelt es sich bei diesen blauen und grünen Turmalinen um Dravit [Die Bezeichnung Indigolith (= Elbait) sollte hier nicht verwendet werden].

dunkelblauer Turmalin: DRAVIT	a = 15,931 (2) Å c = 7,193 (1) Å
dunkelgrüner Turmalin: DRAVIT	a = 15,946 (3) Å c = 7,197 (1) Å

Dank:

Herrn Dr. F. BRANDSTÄTTER vom Naturhistorischen Museum Wien besten Dank für die Durchführung der EDX-Analysen. Herzlichen Dank für die freundliche Überlassung von Probenmaterial und für wichtige Hinweise Herrn E. LÖFFLER (Maria Enzersdorf), Herrn G. KNOBLOCH (Aggsbach), Herrn Dr. P. SCHMITZER (Graz), Herrn H. PRASNIK (Villach), Herrn A. PRAYER (Irnfritz) und Herrn Mag. B. RIECK (Wien). Recht herzlichen Dank Frau E. IRRAN (Salzburg) für ihre Unterstützung bei dieser Arbeit, und Herrn Dr. W. POSTL (Graz) für Literaturunterlagen. Besonderen Dank den Mitarbeitern des Instituts für Mineralogie und Kristallographie, Universität Wien. Diese Arbeit wurde durch die "Hochschuljubiläumsstiftung der Stadt Wien" gefördert.

<u>Literatur</u>

- ANGEL, F., CLAR, E., MEIXNER, H. (1953a): Der Granit vom Markogel bei Villach. - Carinthia II, <u>143/63</u>, 160 - 162, Klagenfurt.
- ANGEL, F., CLAR, E., MEIXNER, H. (1953b): Das Marmorvorkommen von Gummern. - Carinthia II, <u>143/63</u>, 163 - 164, Klagenfurt.
- BARTON, R.JR. (1969): Refinement of the Crystal Structure of Buergerite and the Absolute Orientation of Tourmalines. Acta Cryst., <u>B25</u>, 1524 1533.
- DE CAMARGO, M.B., ISOTANI, S. (1988): Optical absorption spectroscopy of natural and irradiated pink tourmaline. Am.Min., <u>73</u>, 172 180.
- DIETRICH, R.V. (1985): The tourmaline group. Van Nostrand Reinhold Company, New York.
- DONNAY, G., INGAMELLS, C.O., MASON, B. (1966): Buergerite, a new species of tourmaline. Am.Min., <u>51</u>, 198 199.

- DONNAY, G., BARTON, R.JR. (1972): Refinement of the crystal structure of elbaite and the mechanism of tourmaline solid solution. - Tscherm. Min. Petr. Mitt., <u>18</u>, 273 - 286.
- DUNN, P.J., APPLEMAN, D., NELEN, J.A., NORBERG, J. (1977): Uvite, a new (old) common member of the tourmalinegroup and its implications for collectors. - Mineral.Record, <u>8</u>, 100 - 108.
- EPPRECHT, W. (1953): Die Gitterkonstanten der Turmaline. Schweiz.Min. Petr. Mitt., <u>33</u>, 481 - 505.
- FECHNER, K., GÖTZINGER, M.A. (1985): Zur Mineralogie eines Korund-führenden Pegmatits und seiner Reaktionszone zum Serpentinit (Kl. Heinrichschlag W Krems, Niederösterreich). - Mitt.Österr.Min.Ges., <u>130</u>, 45 - 56.
- GLAS, M. (1994): Die Turmalinfundstellen der Welt. ExtraLapis, <u>6</u>, 72 94, München.
- GÖTZINGER, M.A. (1979): Vermiculitvorkommen unterschiedlicher Entstehung im niederösterreichischen Anteil der Böhmischen Masse. - Math.-naturw. Kl. Österr. Akad. Wiss., <u>5</u>, 107 - 110.
- GÖTZINGER, M.A., BERAN, A., LIBOWITZKY, E. (1994): Exkursion A: Mineralvorkommen und Lagerstätten im östlichen Waldviertel. Eibenstein. -Mitt. Österr. Min. Ges., <u>139</u>, 401 - 402.
- HIMES, V.L., STALICK, J.K., MIGHELL, A.D. (1983): NBS*AIDS8. A FORTAN program for crystallographic data evolution. NBS Technical Note, 1141.
- HIMMELBAUER, A. (1929): Vorlage neuer Mineralvorkommen aus Niederösterreich und dem Burgenland. - Mitt. Wiener Min.Ges., <u>92</u>.
- HLAWATSCH, K. (1911): Über einige Mineralien der Pegmatitgänge im Gneis von Ebersdorf bei Pöchlarn. - Verh.d.Geol.Reichsanstalt, <u>1911</u>, 259 - 261.
- HÖLLER, H. (1959): Ein Spodumen-Beryll-Pegmatit und ein mineralreicher Marmor im Wildbachgraben bei Deutschlandsberg. - Joanneum Min.Mitt., <u>H. 1</u>, 19, Graz.
- HUBER, P., HUBER, S. (1977): Mineralfundstellen in Oberösterreich, Niederösterreich und Burgenland. - 270 S., Christian Weise Verlag, München.
- KAPPELMÜLLER, H. (1994): Mineralfundstellen in Niederösterreich. Bode Verlag, Haltern.
- KING, V.T., FOORD, E.E., GAINES, R.V. (1994): Die Turmalin-Gruppe. ExtraLapis <u>6</u>, 6 - 13, München.
- KNOBLOCH, G. (1982): Roter Turmalin aus dem Waldviertel. Lapis 7/12, 34, München.
- KOLLER, F. (1974): Einige neue Mineralfunde im Waldviertel. Mitt.Österr.Min. Ges., <u>124</u>, 14 - 16.
- KONTRUS, K., NIEDERMAYR, G. (1969): Neue Mineralfunde aus Österreich, 1962 - 1968. - Tscherm.Min.Petr.Mitt., 3.Folge, <u>13</u>, 355 - 359.
- LEIKAUF, B., POSTL, W. (1992): Apatit aus einem Turmalinpegmatit östlich der Stoffhütte, Koralpe, Steiermark. - Carinthia II, <u>182/102</u>, 113 - 158, Klagenfurt.
- MACDONALD, D.J., HAWTHORNE, F.C., GRICE, J.D. (1993): Foitite $[Fe_2^{2+}(A], Fe^{3+})] Al_6Si_6O_{18}(BO_3)_3(OH)_4$, a new alkali-deficient tourmaline: Description and crystal structure. Am. Min., <u>78</u>, 1299 1303.
- MEIXNER, H. (1942): Mineralogische Notizen aus Niederdonau. I. Zentralbl., <u>1942/A</u>, 177 182.

- MEIXNER, H. (1948): Kurzbericht über neue Kärntner Minerale und deren Fundorte. - Der Karinthin, <u>1</u>, 2 - 4, Klagenfurt.
- MEIXNER, H. (1965): Xenotim-Kristalle von Königsalm a.d. Krems bei Senftenberg, NÖ. - Carinthia II, <u>155/75</u>, 75 - 77, Klagenfurt.
- MEIXNER, H. (1968): Xenotim aus der Graphitlagerstätte Amstall/Mühldorf, Niederösterreich. - Carinthia II, <u>158/78</u>, 111, Klagenfurt.
- MEIXNER, H. (1976): Neue Mineralfunde in Österreich, XXVI. Carinthia II, <u>166/86</u>, 11 - 42, Klagenfurt.
- MEIXNER, H. (1981): Fast farbloser bis bläulicher Turmalinasbest von der Königsalm/NÖ. Carinthia II, <u>171/91</u>, 51, Klagenfurt.
- MOSER, B., POSTL, W. (1986): 643. Mehrfarbiger Turmalin, Zirkon und Pyromorphit aus einem Pegmatit von einem Forstweg östlich der Stoffhütte, Koralpe. - Carinthia II, <u>176/96</u>, 541 - 542.
- NIEDERMAYR, G. (1969): Der Pegmatit der Königsalm, Niederösterreich. Ann. Naturhist. Museum Wien, <u>73</u>, 49 - 54.
- NIEDERMAYR, G. (1973): Einige neue Mineralfunde aus dem niederösterreichischen Anteil der Böhmischen Masse. - Mitt.Österr.Min.Ges., <u>123</u>, 37 - 40.
- NIEDERMAYR, G. (1984): 570. Blauer Turmalin vom Sonntagskopf im Untersulzbachtal, Salzburg. - Carinthia II, <u>174/94</u>, 250, Klagenfurt.
- NIEDERMAYR, G. (1990): Systematische Übersicht der Mineralarten des Waldviertels. - In: Katalog zur Sonderausstellung "Waldviertel-Kristallviertel", Katalogreihe des Krahulezmuseums, <u>11</u>, 35 - 45, Eggenburg.
- POSTL, W. (1990): 817. Wismut, Bismutit, Beryll und Apatit(?) aus einem Turmalinpegmatit östlich der Stoffhütte, Koralpe, Steiermark. - Carinthia II, <u>180/100</u>, 284 - 285, Klagenfurt.
- POSTL, W., MOSER, B. (1987): Ein Turmalinpegmatit östlich der Stoffhütte, Koralpe, Steiermark. - Mitt.Abt.Mineral.Landesmuseum Joanneum, <u>55</u>, 13 -20(173 - 180), Graz.
- POSTL, W., MOSER, B. (1994): 956. Turmalin, Adular, Chlorit, Quarz, Epidot und Titanit von den Gamskögeln, Triebener Tauern, Niedere Tauern, Steiermark. -Carinthia II, <u>184/104</u>, 264, Klagenfurt.
- PRASNIK, H. (1987): Oswaldiberg, Autobahntunnel bei Villach. Die Eisenblüte, <u>19</u>, 22 - 24, Graz.
- PRASNIK, H., JAKELY, D. (1988): Oswaldiberg-Tunnel bei Villach, Ergänzung und Bildteil. - Die Eisenblüte, <u>20</u>, 14 - 19, Graz.
- PURTSCHER, E. (1964): Apatitkristalle im Graphit von Trandorf, Niederösterreich. -Der Karinthin, <u>51</u>, 110, Klagenfurt.
- QUINT, R. (1987): Description and crystal structure of amstallite, $CaAI(OH)_2[AI_{0,8} Si_{3,2}O_8(OH)_2]$.[(H₂O)_{0,8}CI_{0,2}], a new mineral from Amstall, Austria. N.Jb. Miner. Mh. <u>6</u>, 253 262, Stuttgart.
- SCHÜMATSCHEK, E. (1989): Fluorgehalte und Gitterkonstanten bei Turmalinen unterschiedlicher Entstehung. - Diplomarbeit, Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien.
- SIGMUND, A. (1937): Die Minerale Niederösterreich. 247 S., 2.Aufl., Wien und Leipzig, F. Deuticke.
- SILBERHUBER, F. (1925): Von den steinernen Schätzen des Waldviertels. In: Das Waldviertel, Sammelwerk der Zeitschrift "Deutsches Vaterland", 175 S. (123 - 170).

- SOKOLOV, P.B., GORSKAYA, M.G., GORDIENKO, V.V., PETROVA, M.G., KRETSER, Y., KRETSER, L., FRANK-KAMENTSKII, V.A. (1986): Olenit Na_{1-x} Al₃Al₆B₃Si₆O₂₇(O,OH)₄ - A new high-aluminia mineral of the tourmaline group. - Zapiski Vses.Mineralog.Obshch., <u>115</u>, 119 - 123 (auf Russisch).
- TOMISAKA, T. (1968): Syntheses of some End-Members of the Tourmaline Group. - Mineralogical J., <u>5</u>, 355 - 364.
- WENINGER, H. (1976): Mineralfundstellen in Steiermark und Kärnten. 251 S., Christian Weise Verlag, München.
- ZANG, J.W. (1994): Zur Kristallchemie der Turmaline. Dissertation, Johannes Gutenberguniversität, Mainz.
- ZIRKL, E.J. (1985): Stevensit, ein für Österreich neues Mineral von Klein-Heinrichschlag, Niederösterreich. - Die Eisenblüte, <u>17</u>, 30, Graz.

MINERALISCHE ROHSTOFFE UND ARCHÄOLOGIE IM BEREICH DES KAMPTALES, IM BEZIRK KREMS, NIEDERÖSTERREICH

von

Michael A. Götzinger⁺

(mit Ergänzungen von R. Roetzel und F. Steininger)

(eingelangt am 1. 8. 1995, angenommen am 6. 8. 1995)

<u>Zusammenfassung</u>

Im Rahmen eines interdisziplinären Projektes wurden die mineralischen Rohstoffe im Bereich des Kamptales und des Horner Beckens, Bezirk Krems, Niederösterreich erfaßt. Sowohl aus (alter) Literatur als auch aus Eigenbegehungen und vergleichenden Untersuchungen konnten viele Vorkommen von Erzen, Industriemineralen und einzelnen Gesteinen zusammengestellt werden, die den Menschen schon im Frühmittelalter zur Verfügung gestanden sind und die teilweise in Ausgrabungen nachgewiesen werden konnten.

Abstract

The mineral resources around Kamptal and Horner Becken, district Krems, Lower Austria, have been compiled in context with a multidisciplinary study focussing on the medieval archeology of that area. Numerous occurrences of ores as well as industrial minerals and some rocks of major importance to the former population have been listed using (old) literature and are described mineralogically with the emphasis on their historic frame. Many of the raw materials were found in archeologic diggings of this area.

Ass. Prof. Dr. Michael A. Götzinger
 Institut für Mineralogie und Kristallographie
 Univ. Wien - Geozentrum
 A-1090 Wien, Althanstraße 14

Einleitung

Der Anteil der Böhmischen Masse in Niederösterreich und ihre sedimentäre Bedeckung im Osten und Süden enthalten eine Vielzahl von mineralischen Rohstoffen, die teilweise schon für die Menschen in der Altsteinzeit von Interesse waren (z.B.: Steingeräte aus Feuerstein, "Silex", Opal und aus verkieseltem Holz sowie Bergkristall; Farbstoffe aus Graphit, Rötel, Ocker und Ton; Gefäße aus Ton ± Graphit, getrocknet und gebrannt). Die Bewohner des interessierenden Gebietes waren ursprünglich auf die Rohstoffe angewiesen, die durch Verwitterung freigelegt, umherlagen oder in Flüssen und Bächen angereichert aufzufinden waren. Massenrohstoffe (z.B. Ton, Rötel) wurden sicher schon frühzeitig aus seichten Gruben "bergmännisch" (d.h. bewußt organisiert) gewonnen. Rohstoffe für Werkzeuge und Schmuck waren gesucht und teilweise wertvolle Handelsware. Einen Einblick in die "Rohstoffkunde der Frühzeit" im Raum Kamptal gewähren uns beispielsweise das Höbarth Museum in Horn, das Krahuletz Museum in Eggenburg und die Ausgrabungen im Bereich Gars-Thunau.

Im Rahmen des Projektes "Interdisziplinäre Studien zur Geschichte und Archäologie des Frühmittelalters - Fallstudie 1" (Projektleitung Prof. Dr. H. Friesinger, Institut für Ur- und Frühgeschichte, Univ. Wien; Projektträger: Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung) wurden im Bezirk Krems und Umgebung, speziell im Bereich des Horner Beckens und des Kamptales die mineralischen Rohstoffe erfaßt. Ein Ziel des im Jahre 1985 begonnenen Projektes war die Erfassung der politischen, wirtschafts-, sozial- und kulturgeschichtlichen Entwicklung unter Einschluß einer Rekonstruktion der Umwelt, der Lebensbedingungen und der natürlichen Umstände in einem kleinräumigen Gebiet. Die Verwendung einer Vielzahl von Rohstoffen ist inzwischen durch Ausgrabungsfunde reichlich belegt.

Einen kurzen Überblick über die mineralischen Rohstoffe dieses Bereiches aus der aktuellen Sicht der Interessen geben GÖD (1989) und GÖTZINGER (1991). Für die geologischen Grundlagen siehe die Übersichtskarte von FUCHS & MATURA (1976), sowie die geologischen Kartenblätter 1:50.000 der Geologischen Bundesanstalt Wien (Nr. 20, 37, 38 erschienen). In der folgenden Zusammenstellung werden die mineralischen Rohstoffe des Gebietes (Bezirk Krems und Umgebung) nach Stoffgruppen geordnet:

- 1) Erze
 - a) Kupfer, Silber, Gold;
 - b) Sulfidische und daraus entstandene oxidische Eisenerze;
- 2) Industrieminerale
 - a) Graphit;
 - b) Kalk bzw. Marmor;
 - c) Quarz und andere SiO₂-Minerale ("Silex", Hornstein, Jaspis; Opal, Kieselgur);
 - d) Kaolin und Tone;
 - e) Schmuck- und Edelsteine;
- 3) Gesteine
 - a) Pegmatite (mit Quarz, Feldspat und Glimmer);
b) Amphibolite und Serpentinite (mit Granat und Magnesit; Talk, Vermiculit).

Die Fundortangaben (Namen gemäß der ÖK-Karten 1:50.000, Nr. 20, 21, 22, 37, 38, 39) beziehen sich entweder auf bekannte Bergbaugebiete oder auf Bereiche, in denen mineralische Rohstoffe vorkommen; eine genaue Eingrenzung ist heute nicht immer möglich. Bei manchen Rohstoffen ist keine Vollständigkeit der Fundgebiete erzielbar (z.B. Marmore, Quarz).

<u>1) ERZE</u>

a) Kupfer, Silber, Gold

Aus heutiger Sicht erscheinen die Angaben über Kupfer wahrscheinlich (vgl. GÖTZINGER & HANDL, 1994), über Silber möglich und über Gold insoferne als gesichert, als es sich um Goldwäschereien gehandelt hat (das Vorkommen von Donaugold ist seit langer Zeit gesichert). Manche historische Angaben sind allerdings zu hinterfragen, inwieweit hier nicht auch "Katzengold" (in Flüssen zusammengeschwemmter Hydrobiotit i.w.S.) eine Rolle gespielt hat.

- Arzberg N Spitz/Donau: 1280 Kupferabbau, ab 1574 nur Eisenbergwerk, 1797 Silberbergbau; siehe auch unter Mossinggraben (OTRUBA, 1987).
- Alauntal/Krems Egelsee, "Silbergrube" mit Eisen- und Kupferkies; Stollen zugänglich (Bauernkeller), Limonit (SILBERHUBER, 1925).
- Dürnhof b. Zwettl: 1290 Silberbergwerk, im Mittelalter Goldwäscherei (Kelch im Stift) (OTRUBA, 1987).

imbach/Krems: 1269 Goldwäscherei ("Goldufer") (OTRUBA, 1987).

Ispertal NW Ybbs: Gold-Wäscherei im Mittelalter ("Goldlucke"), 1599 Silberbergwerk durch Seybald Prügkhler, auf dem Castell (OTRUBA, 1987).

Krumau/Kamp: 1807 Gewinnung von silberhaltigem (?) Eisenkies (OTRUBA, 1987).

- Mold b. Horn: zwischen Mördersdorfer Gipfel u. Dreieichen Breccie im "Urkalk" mit Kupferkies (STÜTZ, 1807).
- Mossinggraben/Spitz: Kupfer- (Malachit) und Eisenerze (SILBERHUBER, 1925).
- Persenbeug: 1530 Goldwäscherei in Gottsdorf durch Stiftskapitulare von Säusenstein; 1608 Silberbergbau durch Graf Hoyos, Herr auf Stixenstein (OTRUBA, 1987).
- Posselsdorf, E Pernegg: silberhaltiger Bleiglanz in einer Masse von grobkörnigem Eisenoxid und Glimmer (STÜTZ, 1807; Archiv GBA).
- Primmersdorf b. Eibenstein: silberhaltiger Bleiglanz 1582 entdeckt durch David Winter, Abbaubeginn 1593 (OTRUBA, 1987).

b) Sulfidische und daraus entstandene oxidische Eisenerze

In dem interessierenden Gebiet liegen viele Graphitvorkommen und -lagerstätten. Dieser Lagerstättentyp ist aufgrund seiner Bildung aus Faulschlamm (Sapropel) immer sehr reich an Pyrit, der natürlich im Laufe der Verwitterung eine Oxidationszone (Eiserner Hut) bildet. Deswegen finden sich viele gleiche Fundortangaben hier und bei Graphit.

- Alauntal/Krems Egelsee: Alaun- (1589) und Eisenoxidabbau (Limonit), Brauneisenstein im Gneis (CZJZEK, 1853), 1760 Gewinnung von Farberde ("Kremserweiß") (OTRUBA, 1987).
- Altpölla, Töppenitztal: Limonit, Eisenocker (SILBERHUBER, 1925).
- Arzberg bei Eibenstein: Limonit, Schlackenreste nach Schmelzöfen (PLESSER, 1896)

Arzberg, N Kottaun → siehe Kottaun.

- Arzberg, N Spitz/Donau: 1574 Eisenbergbau, Limonit nach Magnetkies, 1786 Cu-Vitriol-Bergbau, Schließung 1927 (SIGMUND, 1937; OTRUBA, 1987).
- Arzbichl bei Purk (Graphitrevier Dankholz-Voitsau W Els): Limonit (nach Pyrit ?), Schlackenreste nach Schmelzöfen (PLESSER, 1896).
- Arzwiesen bei Els (Arzwiesener Loch): Limonit (PLESSER, 1896), Haldenreste von alten verfallenen Schurfschächten, Ocker, keine anstehenden Erze an Kalkfelsen (Stur, 1871).
- Atzelsdorf b. St. Marein: Fe-Gewinnung (Limonit) 1827 durch Franzensthaler Gewerkschaft (OTRUBA, 1987).
- Breinreichs: siehe Preinreichs.
- Breiteneich, NE Horn: Sandgrube mit Limonitkonkretionen.
- Buttendorf, E Gars: Limonit/Eisenerze im Tonschiefer (CZJZEK, 1853).
- Dankholz, W Marbach: siehe Voitsau.
- Dappach-St. Marein, W Horn: Limonit nach Pyrit, Graphit (Archiv GBA).
- Dietmannsdorf i.d. Wild: Grabung auf Metalle (1454), wahrscheinlich Eisen(oxide) (PLESSER, 1896), möglicherweise Laterit auf Serpentinit NW des Ortes (GÖTZINGER, 1987).
- Dobersberg: Fe-Ocker (OTRUBA, 1987).
- Droß, NW Krems: Eisenocker (CZJZEK, 1853).
- Eisenberg-Eisenbergeramt, S Krumau: Limonit ("roter Toneisenstein") in Bruchstücken vorhanden (CZJZEK, 1853), 1155 drei "Eisenberge" bekannt (PLESSER, 1896).
- Eisengraben, NW Gföhl: Toneisenstein, unreine Limonite in der Verwitterungszone pyrithaltiger Gesteine der Graphitzüge, Abbau 1851 (siehe auch Rastbach) (Archiv GBA, OTRUBA, 1987).
- Elsenreith: Schurfbau auf Graphit mit Limonit, 850 m SE des Ortes (HOLZER, 1961).
- Enzersdorf/Alt-Pölla: S des Ortes Ockergrube, Abbau und Lieferung nach Wien und Böhmen (PLESSER, 1896).
- Greillenstein-Röhrenbach, W Horn: 1789 Fe-Bergbaue (Limonit ?) durch Franz Kraft (OTRUBA, 1987).
- Groß-Motten b. Obergrünbach: 1824 Fe-Abbau durch Ha(ö)rmannschlager Eisengewerkschaft (OTRUBA, 1987).
- Grübern, SW Maissau: Eisenoxid-Konkretionen im Ton (CZJZEK, 1853).
- Habruck, N Spitz: siehe Mossinggraben.
- Horn: "staubiger" roter Eisenocker (STÜTZ, 1807; überliefert, aber nicht gefunden), Raseneisenstein in Knollen am Galgenberg (PLESSER, 1896).

Kappenhöfe zw. Klein-Heinrichschlag und Kohlgrub: Grube auf Toneisenstein (CZJZEK, 1853).

Kleinenzersdorf W Alt-Pölla: Ockergrube (OTRUBA, 1987).

Klein-Heinrichschlag: Lager von Brauneisenstein (PLESSER, 1896).

- Koppenhof (= Kappenhöfe?) b. Kalkgrub: ab 1851 Fe-Abbau (roter Toneisenstein) (OTRUBA, 1987).
- Kottaun/Arzberg, N Kottaun: Limonit und Magnetit ("Eisensteinlager"), Abbau 1816 bis 1877 (PLESSER, 1896; GÖTZINGER, 1981; OTRUBA, 1987).
- Kottes-Kottesberg, S Kottes: Limonit (?) 1096 mons metallicus, "ariperch" a.d. KI. Krems (PLESSER, 1896), Rudolfsthal bei Kottes: 1854 Eisengußwerk und Schmelzen des Eisensteines (PLESSER, 1896).
- Krems-Turnerkreuz-Maisberg: Brauneisensteinknollen in Schottergruben (SILBERHUBER, 1925). Krems-Martal: Pyrit (SILBERHUBER, 1925).
- Krumau/Kamp: am Ausfluß des Schmerbaches W Krumau (Ostufer) Schwefelkies (Pyrit)-Abbau (CZJZEK, 1853).
- Lindau, S Raabs: Magnetit und Limonit, Bergbau ab 1827 durch die Franzenathaler Eisengewerkschaft, bis Ende d. 19. Jhdt. (SIGMUND, 1937; OTRUBA, 1987).
- Maissau-Hohensteiner Berg: "Streifen von Eisenoxidhydrat in lichtgrauem Sand" (CZJZEK, 1853).

- Maissau: im "Roten Bruch" (wahrscheinlich Granit-Stbr. NE Maissau) Pyritwürfel (SILBERHUBER, 1925).
- Marbach/Kl. Krems: Halde eines verfallenen Stollens mit Eisenocker, kein Erz (Stur, 1871).

Maria Laach/Jauerling: Limonit nach Pyrit in graphitischen Schiefern (MGKÖ).

- "Massinghof" bei Spitz: in Schurfstollen und Röschen mit (Eisen)Erz imprägniertes Grundgebirge (STUR, 1871), siehe auch Mossinggraben.
- Mittelberg, N Krems: Quarz mit eingesprengten Eisenoxiden ("Eisenrahm") mit kleinen Kristallen (STÜTZ, 1807).
- Mödring: siehe Pernegger Graben.
- Mold b. Horn: zwischen Mördersdorfer Gipfel u. Dreieichen Breccie im "Urkalk" mit Limonit nach Kupferkies (STÜTZ, 1807).
- Mollenburg/Weitental: Reste eines Bergbauversuchs (1525) "Am Schuss" auf Eisenerz (PLESSER, 1896).
- Moritzreut (Moritzreith), W Gföhl: N vom "Neuen Wirtshaus" im kleinen Wäldchen Spuren von alten Halden mit Brauneisenerz (STUR, 1871).
- Mossinggraben/Spitz (u.a. "Massinghof"): Kupfer- und Eisenerze, in Schurfstollen und Röschen mit (Eisen)Erz imprägniertes Grundgebirge (STUR, 1871), Abbau ab 1857 (bis 1866) durch Rudolfsthaler Gewerkschaft (OTRUBA, 1987).

Neubau/Neukirchen, W Horn: Limonitabbau um 1076 ("Neupact") (PLESSER, 1896).

Neusiedl/Spitz: 2 Horizonte Brauneisenstein im Grundgebirge angefahren (Schacht mit Haupt- und Seitenstrecken, 20.000 Ctr. Erz; STUR, 1871), Eisenwerk (PLESSER, 1896); siehe auch unter "Massinghof" und Mossinggraben.

Niedergrünbach, W Gföhl: Brauneisenerz im Hutbereich von Graphitgneisen, Pyrit (Archiv GBA).

Niederranna b. Mühldorf: Eisenstein-Abbau 1826 durch Gewerken Johann Franz, sowie in Trandorf und Wegscheid (Limonit nach Pyrit im Graphit) (OTRUBA, 1987).

- Nondorf/Wild: Brauneisenerz im Marmor, aufgeschlossen im Bahneinschnitt und auf den Feldern S davon (STUR, 1871; Archiv GBA).
- Pernegger Graben: an der Ostseite gegen Mödring gelbbrauner Ocker (STÜTZ, 1807).

Poigen, NW Horn: am Fuchsberg Pyrit mit Limonit (SILBERHUBER, 1925).

- Posselsdorf, E Pernegg: Eisenoxidmassen und Glimmer mit silberhältigem Bleiglanz (STÜTZ, 1807; Archiv GBA).
- Preinreichs (Breinreichs), SE Krumau: eisenschüssiger Gneis ("Satinober") (CZJZEK, 1853).

Primmersdorf-Trabersdorf-Thürnau-Eibenstein: Raseneisenerze (SIGMUND, 1937).

- Rastbach b. Gföhl: "mürber, gelber und drusiger Toneisenstein, Abbau zwischen Gneis und Amphibolschiefern" (CZJZEK, 1853).
- Reinprechts, W Weitra: S des Ortes Eisenerze (Limonit) im Gneis (CZJZEK, 1853).
- Reis(s)ling, W Gföhl: Gerölle von Brauneisenerz, keine Aufschlüsse (STUR, 1871).
- Rôhrenbach-Eich Maria: Limonit nach Pyrit in Graphitschiefern.

Rudolfsthal b. Kottes: Limonit, Verhüttung von Eisenerzen bis 1866 (SIGMUND, 1937).

Spiegelleiten S Krumau/Kamp: 2,5 km SSW Krumau ehem. Eisenerzabbau, zu Limonit verwitterter Pyrit; auch bei Eisenberg E Krumau (Archiv GBA).

St. Marein W Horn: siehe Dappach.

Stettenhof NE Straß: Limonitimprägnationen in Sanden (CZJZEK, 1853).

Stockern b. Horn: Magnetit in Amphibolgesteinen (Skarn), zu Limonit verwittert, Abbau um 1850 (CZJZEK, 1853; OTRUBA, 1987), im 19. Jhdt. auf Eisen abgebaut (PLESSER, 1896).

Taubitz-Lichtenau: umherliegende (Eisen)Erzblöcke, keine Spur von einem Schurf (Stur, 1871).

Voitsau-Dankholz W Marbach: Schurf auf Eisenerze, Ocker, mit Brauneisen imprägniertes Grundgebirge (STUR, 1871; OTRUBA, 1987).

- Wachtberg/U.-Ob. Meisling: oxidische Eisenerze (Eiserner Hut) auf pyritführenden Marmoren (Archiv GBA).
- Wegscheid NE Krumau/Kamp: Toneisensteine abgebaut (SILBERHUBER, 1925) über pyritführendem Graphit (CZJZEK, 1853).
- Wegscheid-Töpenitztal: Eisenocker für Farberden (Archiv GBA).
- Zettlitz SW Drosendorf: Eiserner Hut nach Pyrit in Graphit bei der Fichtelmühle (Holzer, 1961). Zierings SE Döllersheim: Toneisenstein an der Grenze Gneis/Granit (CZJZEK, 1853).

Zissersdorf: Raseneisenerz (SIGMUND, 1937).

2) INDUSTRIEMINERALE

a) Graphit

Vorausschickend wird darauf hingewiesen, daß über die zahlreichen Graphitvorkommen und -lagerstätten eine umfangreiche Literatur besteht, von der besonders die Arbeiten von HOLZER (1961, 1964), HOLZER & ZIRKL (1962, 1963), WEBER (1987) und WEISS (1987) hervorgehoben werden sollen, sowie die Arbeit von SCHRAUDER et al. (1993).

Alt-Pölla, NNE Krumau: Graphitgrube um 1830 aufgelassen (OTRUBA, 1987). Amstall, NW Spitz/Donau: Graphitbergbau seit 1840 nachgewiesen (OTRUBA, 1987). Arzwiesen bei Els: ehem. Graphitabbau (WEBER, 1987). Atzelsdorf, NW Dappach: Graphitabbau (Archiv GBA). Autendorf, W Drosendorf: Schurfbau 700 m SE des Ortes auf Graphit, Chalcedonfunde (HOLZER, 1961). Brunn a. Walde: etliche 100 m N des Ortes (SIGMUND, 1937; Archiv GBA), Abbau seit 1857 durch Frh. v. Ehrenfels (OTRUBA, 1987). Brunn/Wild: Graphit (MGKÖ). Dappach-St, Marein, W Horn: Graphit mit Limonit nach Pyrit (SIGMUND, 1937; Archiv GBA), ehem. Bergbaue W der Orte (HOLZER & ZIRKL, 1963). Dietmannsdorf/Wild: Graphit (MGKÖ). Doppl-Runds, SE Kottes: Schurfbau auf Graphit (HOLZER, 1961). Drosendorf (Stadtberg): Graphitabbau (SIGMUND, 1937). Egelsee, W Krems: Graphit mit Pyrit u.a. Sulfiden (MGKÖ). Elsenreith: Schurfbau auf Graphit 850 m SE des Ortes, Limonit (HOLZER, 1961). Feistritz, N Weiten: ehem. Graphitabbau (WEBER, 1987). Fugnitz, SE Geras: Graphitabbau (SIGMUND, 1937). Fürholz: siehe Persenbeug. Goslarn, W Geras: ehem. Graphitabbau (WEBER, 1987). Goßam, SW Aggsbach-Markt: Graphit (MGKÖ). Hofmühle, SW Drosendorf: Schurfbau auf Graphit, Thayatal S-Hang (HOLZER, 1961). Kalkgrub b. Marbach: Graphitabbau (SIGMUND, 1937). Kirchschlag S Ottenschlag; ehem, Graphitbergbau (HOLZER & ZIRKL, 1962). Kleinraabs SW Neupölla: Graphit (MGKÖ). Krumau/Kamp: NW Krumau zw. P. 526 und P. 497 ehem. Graphitabbau (EXNER, 1953), 1843 im Haderletzgraben durch Karl Müller (OTRUBA, 1987). Krumau-Kuchelberg (Ostflanke): Schurfbau auf Graphit ca. 1 km NE Krumau, Limonit, Nontronit-Ton (Archiv GBA; HOLZER & ZIRKL, 1963). Lichtenau-Scheutz-Taubitz b. Brunn a. Walde: mehrere Graphitgruben (SIGMUND, 1937), Graphitabbau ca. 1 km N Kirche Taubitz (HOLZER & ZIRKL, 1963), Abbau ab 1829 (Lichtenau), weitere ab 1843 durch Frh. v. Ehrenfels (OTRUBA, 1987). Loiwein: 1819 Abbau durch Maria Frevin v. Ehrenfels, später 2 Graphit-Werke (SIGMUND, 1937; OTRUBA, 1987). Marbach/Donau: Graphitabbau ab 1854, später auch in der Loja (OTRUBA, 1987). Merkengerst: siehe Schneeberg. Messern N Brunn/Wild: Graphit (MGKÖ). Mühldorf b. Spitz, Graphit-Reviere bei Amstall, Nieder-Ranna (ab 1807), Unter-Ranna (ab 1813), Oetz, Trandorf, Trenningberg (ab 1827) und Wegscheid; Anstrichfarbe, Ofenschwärze, später für Gießereien (SIGMUND, 1937; OTRUBA, 1987).

Neubau, W Eisengraben b. Gföhl: Graphitabbau (SIGMUND, 1937).

Neukirchen/Wild: Graphit (MGKÖ).

Nondorf/Wild: Graphit (MGKÖ).

Persenbeug: ab 1833 Graphitabbau in Rottenhof durch Friedr. Graf v. Franken-Sierstorp für Schmelztiegel- und Bleistifterzeugung, Schwarztöpferei; 1835 in Gottsdorf; 1929 in Fürholz (OTRUBA, 1987), auch in der Loja (HOLZER, 1964).

Preinreichs b. Krumau/Kamp: 1819 Graphitabbau durch Basilius Werner (OTRUBA, 1987).

Primmersdorf b. Eibenstein: Graphitabbau (SIGMUND, 1937), im Zieringsgraben 1568 (OTRUBA, 1987).

Ranna bei Mühldorf: ehem. Graphitabbau (WEBER, 1987).

Rastbach-Reisling-Wurschenaigen b. Gföhl: mehrere Graphitabbaue (SIGMUND, 1937), SW der Kirche von Rastbach (HOLZER & ZIRKL, 1962).

Röhrenbach-Eich Maria: Graphit (mit Limonit nach Pyrit) (SIGMUND, 1937), 2 Graphitlager (2 Schächte, 2 Tagbaue; HOLZER & ZIRKL, 1963), Abbau 1924 -1929 (OTRUBA, 1987).

Rothweinsdorf NW Brunn/Wild: Graphitlesesteine und Bodenschwärzung durch Graphit (HOLZER & ZIRKL, 1962).

Rottenhof (Rothenhof): siehe Persenbeug.

Runds (Doppl) und Voitsau b. Kottes: mehrere Graphitabbaue (SIGMUND, 1937).

Scheutz: siehe Lichtenau.

Schneeberg-Merkengerst, W Elsenreith: ehem. Graphitbergbau (HOLZER & ZIRKL, 1962).

Straßreith, S Kirchschlag: ehem. Graphitabbau (HOLZER & ZIRKL, 1962).

St. Marein: siehe Dappach.

Taubitz: siehe Lichtenau.

Tautendorf NE Neupölla: Graphit (MGKÖ).

Tiefenbach, N Krumau/Kamp: Graphitabbau (SIGMUND, 1937), 500 m SE der Kirche Bodenschwärzung und ehemaliger Bergbau (HOLZER & ZIRKL, 1962).

Trabenreith-Ober/Unter-Thumeritz: Graphitabbaue (SIGMUND, 1937).

Trandorf-Weinberg, W Spitz: Graphitbergbau (HOLZER, 1961).

Trenningberg b. Wegscheid (Mühldorf): Graphitgewinnung für Schwarzgeschirr (ab 1813; SIGMUND 1937).

Voitsau-Marbach: ehem. Graphitbergbau (HOLZER & ZIRKL, 1962).

Wegscheid-Oetz: siehe auch unter Mühldorf; mehrere Graphitvork. (WEBER, 1987).

Wolfstein-Kochholz b. Aggsbach: Graphitlager (OTRUBA, 1987).

Wollmersdorf-Zettenreith b. Zettlitz: Graphitabbaue ab 1844 (SIGMUND, 1937; OTRUBA, 1987). Wurschenaigen: siehe Rastbach.

Zettenreith, W Geras: ehem. Graphitabbau (Weber, 1987).

Zettlitz: 1909 Graphitabbau durch Fürst Schwarzenberg, bei der oberen Pfinnigsteigmühle, beste Qualität, an die Bleistiftfabrik Hardtmuth in Budweis (OTRUBA, 1987), Graphit mit Pyrit und Eisernem Hut bei der Fichtelmühle (HOLZER, 1961).

b) Kalk bzw. Marmor

Diese Aufzählung erhebt wegen der zahlreichen und weitläufigen Marmorzonen in der Bunten Serie des Moldanubikums und zusätzlich im Moravikum keinen Anspruch auf Vollständigkeit! Kalke der Zogelsdorf- bzw. Loibersdorf-Formation (Untermiozän, Eggenburgium) sind als Kalke speziell ausgeschieden, im Unterschied zu den Marmoren.

Albrechtsberg/Gr. Krems: Marmor-Stbr. mit weißem Silikat-Marmor (SIGMUND, 1937). Allentsteig-Wurmbach: Marmor-Stbr. zum Kalkbrennen.

Altpölla: Stbr. im "körnigen Kalkstein" (= Marmor) für architektonische Gegenstände (CZJZEK, 1853).

Amstall, NW Spitz: Marmor-Stbr.

Bernhards, E Kottes: Marmor-Stbr.

Breiteneich: SW des Ortes Kalk-Stbr. (CZJZEK, 1853). Burg Schleinitz: Kalk-Stbr. (CZJZEK, 1853), Abbau seit 1513 (OTRUBA, 1987). Dallein-Purgstall, N Sigmundsherberg: graue Glimmermarmore (SIGMUND, 1937). Dietmannsdorf/Wild: Marmor-Stbr. und Kalkofen (SIGMUND, 1937). Dürnitzbühel im Loistal: Marmore (SIGMUND, 1937). Eggenburg: mehrere Stbr. im "Nulliporenkalk" (Lithothamnienkalk, Leithakalk des Miozän) u.a. am Kalvarienberg (CZJZEK, 1853), Florianibründl und Vitusberg. Eibenstein/Thaya: Marmor-Stbr. und Kalkofen (SIGMUND, 1937). Els, S Albrechtsberg: blaugrauer Marmor-Stbr. (SIGMUND, 1937). Elsenreith-Schneeberg: mehrere Marmor-Stbr. Enzersdorf/Alt-Pölla: weißer Marmor, Stbr. am Döbernitzbach (CZJZEK, 1853). Gaisberg b. Straß: weißer Schiefermarmor (SIGMUND, 1937). Germanns, N Neupölla: Marmor-Stbr. zum Kalkbrennen. Groß-Motten, W Gföhl: Bändermarmor-Stbr. (SIGMUND, 1937). Grub, SW Messern: mehrere Marmor-Stbr. Grübern, SW Maissau: Kalkstein-Stbr. (CZJZEK, 1853). Hardegg/Thaya: Marmor-Stbr. und Kalkofen (SIGMUND, 1937). Harmannsdorf, SE Horn: kristalliner Kalk, nur wenige Schichten zum Kalkbrennen (CZJZEK, 1853). Hartenstein: Bunte Bändermarmore mit Amphiboliten, Pegmatiten (SIGMUND, 1937). Heinreichs (verf.), S Allentsteig: "Kalkberg" E des Ortes (Branntkalk) (SIGMUND, 1937). Heufurth-Fronsburg, SW Hardegg: Kalkmarmore (SIGMUND, 1937). Kalkgrub, SE Kottes: Marmor, schon um 1124 als "chalchgrovbi" genannt (PLESSER, 1896). KI. Reipersdorf: Kalkstbr. "Hatai"-Bruch, heute "Puschnik". Krems-Martal: Marmor-Stbr. zum Kalkbrennen. Krumau/Kamp: N. W und SW des Ortes Stbr. auf Marmor (SIGMUND, 1937). Kühnring, SW Eggenburg: Kalk-Stbr. (CZJZEK, 1853), beim Florianibründl. Lichtenau: Marmor-Stbr. zum Kalkbrennen. Luden, NW Drosendorf: Dolomitmarmor (SIGMUND, 1937). Maria Dreieichen: W des Ortes Kalk-Stbr., für Brennen von Baukalk (CZJZEK, 1853). Merkenbrechts, NE Allentsteig: Marmor-Stbr. zum Kalkbrennen. Mödring, N Horn: Marmore (SIGMUND, 1937). Nondorf b. Gars: E des Ortes Kalk-Stbr. (CZJZEK, 1853). Obergrünbach, W Gföhl: Silikatmarmor-Stbr. Pulkau: Kalkstbr. beim Bründl (a. d. alten Str. n. Weitersfeld). Purgstall, N Horn: 2 Marmor-Stbr. Röhrenbach-Eich Maria: Marmor-Stbr. für Grabsteine (SIGMUND, 1937). Rosenburg/Kamp: Marmor-Stbr. Rothweinsdorf, W Messern: Marmor-Stbr. zum Kalkbrennen (Kalkofen) (SIGMUND, 1937). Scheibenhof, N Dürnstein: Marmore (SIGMUND, 1937). Scheideldorf, N Allentsteig: Marmor-Stbr. zum Kalkbrennen. Scheutz, S Lichtenau: Marmor-Stbr. zum Kalkbrennen. Schönberg/Kamp: im Bereich der Ruine reine Marmorlagen zum Kalkbrennen (CZJZEK, 1853). Sonndorf, NW Maissau; Kalk-Stbr. (CZJZEK, 1853), für Mühlsteine (STÜTZ, 1807). Straß/Straßertal: Marmor-Stbr. zum Kalkbrennen. Stockern b. Horn: Marmor(?)-Stbr. zum Kalkbrennen. Unter-Meisling: Marmor-Stbr. Unterthumeritz, W Geras: Marmor-Stbr. für Skulpturen und zum Kalkbrennen (Kalkofen) (SIGMUND, 1937). Unterthürnau, N Drosendorf: Marmor-Stbr. zum Kalkbrennen. Waldmühle i. Pernegger Graben, N Horn: Marmor-Stbr. Zöbing b. Langenlois: Kalktuff am Falkenberg.

Zogelsdorf (Johannesbruch) und W des Ortes (Hauptbruch): Kalk-Stbr. (CZJZEK, 1853), 1360 Kalksteine für St. Stephan in Wien, 1468-1516 für die Pfarrkirche Tulln (OTRUBA, 1987).

c) Quarz und andere SiO₂-Minerale ("Silex", Hornstein, Jaspis; Opal, Kieselgur)

Diese Aufzählung erhebt wegen der Vielzahl der Vorkommen unterschiedlicher Bildungsbedingungen keinen Anspruch auf Vollständigkeit! Die Abgrenzung zu den Schmucksteinen ist fließend. Einige Chalcedon- und Opalvorkommen liegen in bzw. auf Serpentiniten. Die Archäologen bezeichnen viele bearbeitete SiO₂-Stücke als "Silex", da weder ihre Herkunft noch ihre mineralogische Zusammensetzung bekannt ist. Als Herkunftsgebiete vieler derartiger Stücke sind der steinzeitliche Feuersteinbergbau der Antonshöhe bei Mauer und die nordischen Länder (beginnend bei den Hornsteinen der Kreide Norddeutschlands) zu nennen (importierte Rohstoffe). Allerdings sei mit Nachdruck darauf hingewiesen, daß in den Sedimenten des Hollabrunner Schotters häufig abgerollte Hornsteine (Reste von Hornsteinkalken aus den Nördlichen Kalkalpen) zu finden sind und diese in der Frühzeit sicherlich verarbeitet wurden.

Altenburg-gegen Frauendorf und Fuglau: "Achate", Chalcedon.

Autendorf-Nondorf-Primmersdorf-Trabersdorf, W Drosendorf: lose Quarze, Opal und Jaspis auf den Feldern (SIGMUND, 1937).

Brunngraben/Königsalm b. Senftenberg: Bergkristall, Rauchquarz (SIGMUND, 1937).

Burgerwiesen, SW Horn: lose Quarze auf den Feldern (SIGMUND, 1937).

Dobersberg-Waldkirchen/Thaya: Opal, Quarz, Chalcedon auf den Feldern (SIGMUND, 1937).

Drosendorf: Quarz, Opal und Chalcedon auf den Feldern W der Stadt (SIGMUND, 1937).

Dürnitzbühel zw. Langenlois u. Schiltern: roter Chalcedon (SIGMUND, 1937).

Eggenburg: Amethyst im Bereich des Friedhofs (NIEDERMAYR & GÖTZINGER, 1987), 1807 Abbau zur Herstellung von Tabakdosen (OTRUBA, 1987).

Etzmannsdorf, SW Rosenburg: Opal, Jaspis.

Felling: siehe Loiwein.

Gars: N und S des Ortes pegmatoide Quarzgänge (MGKÖ).

Gföhl: Quarzgänge einst zur Glasherstellung abgebaut (MGKÖ)

Heinrichsreith-Wolfsbach-Zissersdorf: lose Quarze auf den Feldern (SIGMUND, 1937).

Höllgraben b. Primmersdorf: Opal und Jaspis (SIGMUND, 1937).

Kattau-Sigmundsherberg: Amethyst auf den Feldern.

Langenlois: am Loisberg Quarzgänge für Glasindustrie (CZJZEK, 1853).

Latzenhof b. Felling: Quarz und Chalcedon auf den Feldern (SIGMUND, 1937).

Limberg-Oberdürnbach-Parisdorf: Kieselgur (Diatomit), Abbau seit 1951, mehrere Vorkommen, mit Menilitopal (SIGMUND, 1937; OTRUBA, 1987).

Loiwein-Felling: lose Quarze auf den Feldern (SIGMUND, 1937).

Maissau: Amethyst auf den Feldern NW des Ortes (NIEDERMAYR & GÖTZINGER, 1987).

Messern, NW Horn: lose Quarze auf den Feldern (SIGMUND, 1937).

Pernegg und Umgebung sowie Pernegger Graben (Mödringbach): Quarz, Jaspis.

Pingendorf, NW Geras: Chalcedon auf/in Serpentin (SIGMUND, 1937).

Primmersdorf: 1807 Opalfunde im Höllengraben (OTRUBA, 1987).

Runds, SE Kottes: Quarz und Chalcedon auf/in Serpentin (FUCHS & MATURA, 1976).

Sigmundsherberg: lose Quarze auf den Feldern (SIGMUND, 1937).

Stockern, E Horn: lose Quarze und Granat auf den Feldern (SIGMUND, 1937).

Wurschenaigen b. Gföhl: lose Quarze auf den Feldern S des Ortes.

Quarz-Feldspat- und Quarzsande: wichtige Vorkommen und Lagerstätten bei: Burgschleinitz, Grübern, Kühnring (Gemeindesandgrube), Maigen, Obermarkersdorf, Obernholz, Retz (Keller). Horner Becken: Breiteneich, Frauenhofen, Freischling, Loibersdorf, Maria Dreieichen, Mold (mit Limonit), Nondorf, St. Marein.

d) Kaolin und Tone

Baierdorf S Maissau: zäher, sandiger Ton (CZJZEK, 1853).

Breiteneich - Horn: Töpferton südlich und nördlich von Breiteneich (CZJZEK, 1853), grauer Töpferton in Tongruben (SILBERHUBER, 1925; Austromineral, 1984). Tongrube ab 1957 (OTRUBA, 1987).

Döllersheim (vgl. Söllitz-Schlagles): Die Tonvorkommen um Döllersheim lieferten von alters her den Töpfern den Rohstoff (RAUSCHER, 1931).

Droß, NW Krems: "Drosser Bergseife", Walkerde "Gebrauch beym Tuchwalken" (STÜTZ, 1807), ab 1801 Tongrube (RAUSCHER, 1931; mit "Weißerde"), Verarbeitung in nahegelegener Fabrik (CZJZEK, 1853; LECHNER, 1954a; OTRUBA, 1987).

Eggenburg u. Umgebung: Tonvorkommen-Töpferton (RAUSCHER, 1931).

- Engelsdorf-Maigen, NW Eggenburg: Tongruben, "weiße Mergelerde" (STÜTZ, 1807).
- Geras, Hügel in R. Hart: Ton aus verwittertem glimmerigen "Thonschiefer" mit verwitterten "Gneistheilen" (STÜTZ, 1807).

Grübern, SW Maissau: Tongrube mit "zähem Ton", Eisenoxid-Konkretionen (CZJZEK, 1853).

Kleinmeiseldorf, E Horn: alte Abbaue auch nördlich von Stockern, auf kaolinitischen Ton "unwirthschaftlich abgebaut" (CZJZEK, 1853; MGKÖ). "Altzeitlicher Tachetgewinnung entstammen auch die muldenartigen Vertiefungen (Wassertümpel)" (KIESSLING, 1930).

KI.-Pöchlarn-Artstetten-Krummnußbaum: Töpfertone, seit d. frühen Mittelalter (1329) abgebaut: "Tachert", Hafnereien bis 1880, Schwarzgeschirr, ab 16. Jhdt. für Kachelöfen, seit 1937 Kaolingewinnung (PLESSER, 1896; RAUSCHER, 1931; SIGMUND, 1937; OTRUBA, 1987).

Loibenreith, SW Neupölla: Tongruben seit vorigem Jhdt. (LECHNER, 1954b; Archiv GBA).

- Maiersch, SE Gars: lichtgrauer Töpferton (CZJZEK, 1853), Tongrube, bes. Kaolinit (Austromineral, 1984).
- Mallersbach, N Weitersfeld: Kaolinlgst. seit 1922 (BECK, 1922) bekannt, Abbau auf zwei Kaolinlinsen seit 1947, Ende 1973/74 (KÖLBL, 1927; WIEDEN, 1979/80; OTRUBA, 1987).
- Mold-Kotzendorf-Loibersdorf-Mörtersdorf-Nondorf-Zaingrub, SE Horn: Töpfertonvorkommen (CZJZEK, 1853), Tongruben (Austromineral, 1984).
- Niederfladnitz, NW Retz: Tonabbau ab 1951 bis 1973 (KÖLBL, 1927; OTRUBA, 1987).
- Nonndorf, E Gars: Töpferton (CZJZEK, 1853).

Nonndorf-Rabesreith, W Drosendorf: "Tachetgraben", für Töpferton und Hafnerei (KIESSLING, 1930).

Pernegg und Umgebung: Topfstein, Lehm.

- See, N Langenlois: Tonlager seit Jahrhunderten (1557 "Tachengrueben" überliefert) (PLESSER, 1896; RAUSCHER, 1931).
- Söllitz-Schlagles, N Döllersheim: seit alters her Töpferton (RAUSCHER, 1931), Tachertlager für Hafnerei und Keramikton, Grundlage der Döllersheimer Hafnerei (MAYRHOFER, 1950).
- St. Bernhard, NW Horn: "Tachentgrube" 1346 urkundl. erwähnt (PLESSER, 1902), altbekanntes Töpfertonvorkommen (CZJZEK, 1853).

Stratzing, N Krems: Töpferton.

Theras-Weitersfeld: Töpferton seit alters her (RAUSCHER, 1931).

Waidhofen/Thaya: Töpferton (RAUSCHER, 1931).

Zabernreith, W Drosendorf: Töpferton (STÜTZ, 1807).

e) Schmuck- und Edelsteine

Zu Schmucksteinen werden entsprechende Minerale mit einer Härte ≤ 7 (7 = Quarz, nach Mohs) gerechnet, zu Edelsteinen solche mit einer Härte über 7. Zu den Schmucksteinen gehört damit auch der Quarz mit seinen farbigen Varietäten (siehe dort), ebenso Opal. Eine Granatgewinnung aus Flüssen und lokalen Zusammenschwemmungen ist vielerorts im Waldviertel möglich. Gansbach b. Aggsbach: 1807 Stift Göttweig'scher Granatbruch (OTRUBA, 1987).

3) GESTEINE

a) Pegmatite (mit Quarz, Feldspat und Glimmer)

Diese Aufzählung erhebt wegen vieler (Neu)Funde keinen Anspruch auf Vollständigkeit! Für die (prä)historische Verwendung sind wohl nur von Pegmatiten stammende Quarze bzw. Bergkristalle von Interesse gewesen.

Felling: 1614 Feldspatabbau durch Bergmann Friedrich Mezger (OTRUBA, 1987), selten blauer Korund (FECHNER & GÖTZINGER, 1985). Dieser Bereich und das mittlere Kremstal sind reich an Quarz- und Pegmatitgängen.

Imbach im Kremstal: mehrere Pegmatite mit Quarzmassen (MGKÖ).

Klein-Heinrichschlag: Feldspat für Porzellanmassen, dunkelblauer Korund (PLESSER, 1896; Meixner, 1942; FECHNER & GÖTZINGER, 1985).

Königsalm b. Senftenberg/Kremstal: im Brunngraben (SIGMUND, 1937).

Krems: Beryllpegmatit (MGKÖ).

Langenlois: am Loisberg Feldspat für Porzellan (CZJZEK, 1853).

- Mießlingtal, N Spitz: mehrere Pegmatite mit Turmalin, Chrysoberyll u.a. (MGKÖ).
- Rehberg im Kremstal: Feldspat-Pegmatit (MGKÖ).

Scheib b. Elsenreith: Granatpegmatit.

Schönberg/Kamp: kleine Aufschlüsse an der Bundesstraße.

Tobelbach (Doppelbach), N Plank/Kamp: im Graben unterhalb Maiersch.

Wurschenaigen, SW Gföhl: alter Abbau, mehrere Meter mächtig (MGKÖ).

b) Amphibolite und Serpentinite (mit Granat und Magnesit; Talk, Vermiculit)

Diese Gesteine werden deshalb angeführt, weil einerseits die Figur der "tanzenden Venus von Stratzing" (N Krems) aus einem chloritisierten Amphibolit besteht und andererseits an diese Gesteine häufig Opale und Chalcedone sowie schneeweißer Magnesit (Farberde) gebunden sind. Auch diese Aufzählung der Fundorte erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit!

Altenburg i.R. Kamp: Serpentin-Speckstein (Talk) braun, grau und grün (STÜTZ, 1807), möglicherweise ist der Speckstein Saponit (vgl. GÖTZINGER, 1987).

Dietmannsdorf/Wild: NW ausgedehntes Serpentinitgebiet (GÖTZINGER, 1987).

Dürnitzbühel bei Langenlois: Talk, Asbest (MGKÖ).

Klopf(erts)berg, W Stiefern: Talk in Serpentinit (MGKÖ).

Krug, E Neupölla: Serpentin-Talk (CZJZEK, 1853).

Mittelberg, N Lengenfeld: Talk in Serpentiniten (MGKÖ).

Neubau-Rastbach-Wurschenaigen: Serpentinit-Zug (GÖTZINGER, 1987).

Plank/Kamp: im Bahneinschnitt Serpentinit mit Chrysotil.

Schiltern-Kronsegg: Amphibolitgebiet.

Schönberg/Kamp: ausgedehntes Amph.-Serp.-Gebiet mit Talkschiefer (MGKÖ).

Waldkirchen-Dobersberg: ausgedehntes Serpentinitgebiet (GÖTZINGER, 1987).

Wanzenau-Etzmannsdorf: Serpentinitgebiet, Biotitschiefer (BERAN et al., 1981). Wegscheid/Kamp: Serpentin mit Talk.

Zöbing/Kamp: Talkschiefer zur Herstellung von Gestellsteinen geeignet (MGKÖ).

LITERATUR

- Archiv GBA = Lagerstättenarchiv der Geol. B.-A., A-1030 Wien, Rasumofskygasse 23, Fachabteilung Rohstoffgeologie.
- Austromineral (1984): Erfassung und Beurteilung des Rohstoffpotentials im nördlichen Waldviertel: Arbeitsbericht 1983, Bund/bundesländer-Rohstoffprojekt N-C-009c/83, 80 S, Wien 1984.
- BECK, H.(1922): Bericht Bergrat Dr. Beck über das Kaolinlager von Mallersbach. -Unveröff. Bericht Rohstoffarchiv Geol. B.-A., 18 S.
- BERAN, A., FRANK, W., GÖTZINGER, M., KIESL, W., PERTLIK, F., ZEMANN, J., HOEFS, J.(1981): "Biotitschiefer" aus hochmetamorphen Einheiten des niederösterreichischen Moldanubikums. - Fortschr. Miner., <u>59</u>, Bh. 1, 18 -20.
- CZJZEK, J. (1853): Erläuterungen zur Geologischen Karte der Umgebungen von Krems und vom Manhartsberg. - Sitzungsber. math.-naturw. Classe, Kaiserl. Akademie d. Wissensch. Wien, 77 S, k.k. Hof- u. Staatsdruckerei Wien.
- EXNER, Ch. (1953): Über geologische Aufnahmen beim Bau der Kampkraftwerke (Südliche Böhmische Masse). Jahrb. Geol. B.-A. Wien, <u>96</u>, 217 252.
- FECHNER, K., GÖTZINGER, M.A. (1985): Zur Mineralogie eines Korund-führenden Pegmatites und seiner Reaktionszonen zum Serpentinit (KI.-Heinrichschlag W Krems, Niederösterreich). - Mitt. Österr. Min. Ges., <u>130</u>, 45 - 56.
- FUCHS, G., MATURA, A. (1976): Zur Geologie des Kristallins der südlichen Böhmischen Masse - Erläuterungen zur geologischen Karte des Kristallins der südlichen Böhmischen Masse 1:200.000, Jahrb. Geol. B.-A., <u>119</u>, 1 - 43.
- GÖD, R. (1989): A contribution to the mineral potential of the Southern Bohemian Massif (Austria). - Arch. f. Lagerst.forsch. Geol. B.-A., <u>11</u>, 147 - 153.
- GÖTZINGER, M.A. (1981): Mineralogische Untersuchungen des Magnetitvorkommens Kottaun bei Geras, niederösterreichisches Moldanubikum. Ein Beitrag zur Genese von Skarnen. - Sitzungsber. Österr. Akad. Wiss., math.naturwiss. KI., <u>190</u>, 45 - 78.
- GÖTZINGER, M.A. (1987): Vermiculitvorkommen der Böhmischen Masse in Österreich und ihre Entstehung. - Mitt. Österr. Miner. Ges., <u>132</u>, 135 - 156.
- GÖTZINGER, M.A. (1991) Mineralische Rohstoffe im Ostteil der Böhmischen Masse und ihrer sedimentären Bedeckung in Niederösterreich. - Arbeitstagung der Geol. B.-A., 132 - 140.
- GÖTZINGER, M.A., HANDL, M. (1994): Eine Kupferkies-Silber-Vererzung in Quarzlagen des Bittescher Gneises bei Horn, Niederösterreich. - Mitt. Österr. Miner. Ges., <u>139</u>, 305 - 306.
- HOLZER, H. (1961): Geologische Beobachtungen an niederösterreichischen Graphitlagerstätten. Verh. Geol. B.-A. 1961, 90 101.
- HOLZER, H. (1964): Die Flinzgraphitvorkommen im außeralpinen Grundgebirge Ober- und Niederösterreichs. - Verh. Geol. B.-A. 1964, 360 - 371.
- HOLZER, H., ZIRKL, E. (1962): Weitere Mitteilungen über niederösterreichische Graphitlagerstätten. Verh. Geol. B.-A. 1962, 316 330.
- HOLZER, H., ZIRKL, E. (1963): Über einige weitere niederösterreichische Graphitlagerstätten. - Verh. Geol. B.-A. 1963, 79 - 91.
- KIESSLING, F. (1930): Das Steinreich des niederösterreichischen Waldviertels. -186 S.

- KÖLBL, L. (1927): Vorkommen und Entstehung des Kaolins im niederösterreichischen Waldviertel. - Tschermaks Min. Petr. Mitt., <u>37</u>/3-6, 173 - 200.
- LECHNER, K. (1951): Über lagerstättenkundliche Aufnahmen (Bericht 1950). -Verh. Geol. B.-A., 1950 - <u>51/2</u>, 64 - 67.
- LECHNER, K. (1954a): Zusammenfassender Bericht über das Tonvorkommen bei Droß im Bezirke Krems a.d. Donau auf Grund von Literaturangaben und eigenen Begehungen 1946 und 1954. - Unveröff. Bericht Rohstoffarchiv Geol. B.-A., 4 S.
- LECHNER, K. (1954b): Bericht über die Untersuchung einiger Tonvorkommen in der weiteren Umgebung von Horn in Nied.-Öst. - Unveröff. Bericht Rohstoffarchiv Geol. B.-A., 4 S., 5 Anlagen (Bohrprofile, Lageskizzen).
- MAYRHOFER, R.J. (1950): Der Tachert von Söllitz. Natur und Land, <u>36/7-8</u>, 143 - 144.
- MEIXNER, H. (1942): Mineralogische Notizen aus Niederdonau I. Zentralbl. Min. Geol. Pal. 1942, Abt. A, 177 - 182.
- MGKÖ = Minerogenetische Karte Österreichs (in Erstellung, Hauptautor: L. Weber)
- NIEDERMAYR, G., GÖTZINGER, M.A. (1987): Der Amethyst von Maissau (Grabung 1986). - Katalogreihe des Krahuletz-Museums Nr. <u>8</u>, 16 S.
- OTRUBA, G. (1987): Überblick der Entwicklung des niederösterreichischen Bergbaus von seinen Anfängen bis zur Gegenwart. In: Bergbau in Niederösterreich, A. Kusternig, Ed., Studien und Forschungen aus dem Niederösterreichischen Institut für Landeskunde Bd. <u>10</u>, H. Feigl, Ed., 61 -308.
- PLESSER, A. (1896): Über die Ausbeutung der mineralischen Naturproducte des Waldvierteis im Laufe der Zeiten. In: Blätter des Vereins f. Landeskunde v. Niederösterreich, red. v. A. Mayer, N.F. XXX. Jg., 399 - 419.
- PLESSER, A.: Über die Ausbeutung der mineralischen Naturproducte des Waldviertels in früheren Zeiten. - Monatsbl. Ver. Landeskunde Niederösterr., 1/1, 2 - 13, Wien 1902.
- RAUSCHER, H. (1931): Die Industrie des Waldviertels. In: STEPAN, E.: Das Waldviertel, Bd. <u>6</u> (Schrifttum-Schulwesen-Münzkundliches-Industrie), 86 -185.
- SCHRAUDER, M., BERAN, A., HOERNES, S., RICHTER, W. (1993): Constraints on the origin and the genesis of graphite-bearing rocks from the Variegated Sequence of the Bohemian Massif (Austria). - Mineralogy and Petrology, <u>49</u>, 175 - 188.
- SIGMUND, A, A. (1937): Die Minerale Niederösterreichs, 2. Aufl. 1937, Verlag Franz Deuticke Wien und Leipzig, 247 S.
- SILBERHUBER, F. (1925): Von den steinernen Schätzen des Waldviertels. In: Das Waldviertel, ein Heimatbuch; Sammelwerk der Zeitschrift "Deutsches Vaterland", E. Stepan, Ed., 123 - 157, Verzeichnis der Steinbrüche und Bergwerke des Waldviertels: 159 - 167.
- STUR, D. (1871): Bericht über die zum Rudolfsthaler Hohofen gehörigen Eisenstein-Vorkommnisse. - Verh. k.k. Geol. Reichsanstalt, 143 - 147.
- STÜTZ, A. (1807): Mineralogisches Taschenbuch; Enthaltend eine Oryctographie von Unterösterreich zum Gebrauche reisender Mineralogen. - Hrsg. J.G. Megerle v. Mühlfeld, Wien und Triest: Geistinger's Buchhandlung, 394 S.

- WEBER, L. (1987): Die geologischen Grundlagen des Grafitbergbaues in Niederösterreich. In: Bergbau in Niederösterreich, A. Kusternig, Ed. [siehe unter OTRUBA], 369 - 387.
- WEISS, A. (1987): Zur Geschichte der niederösterreichischen Grafitbergbaue. In: Bergbau in Niederösterreich, A. Kusternig, Ed. [siehe unter OTRUBA], 389 -407.
- WIEDEN, P.(1980/83): Genese und Alter der österreichischen Kaolinlagerstätten. -Mitt. Österr. Min. Ges. <u>127</u>, 16 - 19; Literaturnachtrag: Mitt. ÖMG 128, 95.

GEMEINSAMKEITEN UND UNTERSCHIEDE IN DER BETRACHTUNGSWEISE GEOWISSENSCHAFTLICHER FRAGESTELLUNGEN IN DEN U.S.A. UND ÖSTERREICH

von

Waltraud Winkler⁺

(eingelangt am 13. 3. 1995, angenommen am 7. 5. 1995)

Zuşammenfassung:

Die Geowissenschaften scheinen aus dem öffentlichen Bewußtsein verschwunden zu sein. In einem Zeitalter das von Umweltproblemen und Ressourcenknappheit geprägt ist, sollte jeder über den Zustand der Erde informiert sein. Da die heutigen Kinder schon in einigen Jahren Entscheidungen in der Landwirtschaft, in der Politik und in der Wirtschaft treffen werden, müssen sie über diese Themen Bescheid wissen. Um das Bewußtsein über die gesellschaftliche Relevanz in diesem Themenbereich zu erhöhen, wurden Unterrichtsprojekte, Schulsysteme und geowissenschaftliche Unterrichtsziele von amerikanischen und österreichischen höheren Schulen für einen Schulbuchvergleich in Betracht gezogen. Kriterien aus der Fachliteratur und Lehrplänen haben die Basis für eine "Checklist" gebildet, welche als Werkzeug für den Vergleich verwendet wurde. Eine genaue Betrachtung der Schulbücher zeigte, daß es einige Bereiche in österreichischen Schulbüchern gibt, die eine Verbesserung nötig haben, z.B. Schüleraktivitäten, Lehrzielangaben, Zusammenfassungen, Einleitungen, Übungsfragen, Qualität der Abbildungen und umwelt-, technologie- und gesellschaftsbezogene Beiträge.

Abstract:

Earth Science has somehow disappeared from public consciousness. In an era of environmental disasters and lack of resources everybody should be informed about the state of the Earth. As today's children will make decisions in agriculture, politics, and economy in a few years they have to know about these topics. In order to improve awareness of the social relevance of this field educational projects, school systems and Earth Science education goals from American and

Mag. Waltraud Winkler
 Institut für Mineralogie, Universität Salzburg
 Hellbrunnerstraße 34, A-5020 Salzburg

Austrian high-schools have been taken into consideration for a comparison of textbooks. Criteria from the professional literature and curricula provided the basis for a checklist which was used as a tool for comparison. A closer look at the textbooks showed that there are some areas in the Austrian textbooks that need improvement, e.g. student activities, instructional objectives, summaries, prefaces, review questions, the quality of illustrations, as well as environmental, technological, and social issues.

Einleitung

Themen der Erdwissenschaften scheinen aus der Öffentlichkeit und aus vielen Schulen verschwunden zu sein, ausgenommen Berichte über Naturkatastrophen, wie Erdbeben, Vulkanausbrüche und Erdrutsche. Der Zusammenhang mit Umweltproblemen oder mit der Verknappung von Ressourcen wird aber oft nicht erkannt. Wenn man jedoch überlegt, daß angefangen von leck gewordenen Mülldeponien, verschmutzten Wasserreserven, Erosion, Ausbeutung von natürlichen Rohstoffen, bis hin zur Erzeugung von Energie und Nahrungsmitteln alles eng damit verknüpft ist, sollten wir uns der Bedeutung der Erde und ihrer Funktion für das Überleben der Menschheit wieder mehr bewußt werden.

Gesellschaftliche Relevanz

Die Kinder, die jetzt die Schulbänke drücken, werden in einiger Zeit Entscheidungen im Bereich der Landwirtschaft, der Wirtschaft und der Politik treffen müssen (MAYER et al., 1992). Deshalb ist es wichtig, diesen Kindern die gesellschaftliche Relevanz der Erdwissenschaften klarzumachen, da der Mensch schon seit tausenden von Jahren Werkzeuge und Materialien bzw. Rohstoffe aus der Erde verwendet hat und dies bis heute beibehalten, ja sogar um vieles beschleunigt hat (READ & WATSON, 1979; NEGENDANK, 1978). Schon von der ersten Verwendung und Bearbeitung von Rohstoffen an hat er geologische bzw. mineralogische Aspekte miteinbezogen. Wenn man sich alles das, was mit Geologie oder Erdwissenschaften zu tun hat, aus unserer Zivilisation wegdenkt, würde nicht viel übrig bleiben (vgl. MIRSKY, 1989).

<u>Didaktische Relevanz</u>

Aus all diesen Gründen ergibt sich auch die didaktische Relevanz. Doch was ist das Ziel, das mit erdwissenschaftlichem Unterricht erreicht werden soll? Es wäre erstrebenswert "Earth Literacy" (MAYER et al., 1992) zu vermitteln, was bedeutet, daß jeder so viel Wissen, bestehend aus Fakten, Begriffen und wissenschaftlichen Methoden, in diesem Fach haben soll, daß er sich in der Gesellschaft zurechtfindet, sich seine eigene Meinung bilden und verantwortungsvolle Entscheidungen treffen kann, die auf diesem Wissen basieren (ZEN, 1990). Die Entscheidungen, die daraus resultieren, sollen helfen, die Balance zwischen Verwendung von Ressourcen der

Erde, Verantwortlichkeit gegenüber Umweltverschmutzung und -zerstörung und dem Wohlergehen der Menschen zu halten.

Die Problematik des geowissenschaftlichen Unterrichts liegt im methodischen Unterschied zu den Biowissenschaften, die eine systematische Gliederung zulassen, wie zum Beispiel nach Linné. Die Geowissenschaften können nicht in einem solchen Schema dargestellt werden. Sie erfordern eine Betrachtungsweise, die Zeiträume von vielen Millionen Jahren und große Gebiete umfaßt, kombiniert mit Prozessen, die in und auf der Erde vor sich gehen (MAYER et al., 1992). Diese Zeit- und Raumdimensionen erstrecken sich über viele Menschengenerationen und machen deshalb geologische Vorgänge so schwer vorstellbar. Außerdem mangelt es dem Lehrer oft an Erfahrung in diesem Bereich. Gerade Gesteine und Mineralien erfordern viel Übung um sie richtig ansprechen zu können. Der Umgang mit Handstücken im Unterricht kann aus diesem Grund Schwierigkeiten bereiten, oft fehlt auch entsprechendes Anschauungsmaterial. Die Schulbücher, die ziemlich unattraktiv gestaltet sind und wenig Anregungen für den Lehrer bieten, tragen ihren Teil dazu bei, daß die Erdwissenschaften gemieden werden. Oft wird dann die Methodik, die an der Universität praktiziert wird, in die Schule übernommen (vol. STEINMANN, 1907).

Schulsystem und Schulbuchsektor

Da an den Schulbüchern, die in beiden Ländern verwendet werden, deutliche Unterschiede schon beim ersten Aufschlagen erkennbar sind, wurden je drei aus den U.S.A. und Österreich zu einem Vergleich herangezogen. Zum Verständnis der Schulbuchsituation in beiden Ländern ist es notwendig, auf die Unterschiede im Schulsystem und Schulbuchsektor einzugehen. In den USA kann das Earth Science Curriculum Project (ESCP, 1967) mit seinem Schulbuch Investigating the Earth von 1967 als ein Vorläufer der modernen Projekte für Erdwissenschafts-Unterricht gesehen werden. In dessen Rahmen wurden Unterrichtsinhalte, -ziele und -methoden neu abgesteckt. Schon diese Schulbuchausgabe war mit vielen Begleitmaterialien (Lehrerband, Broschüren zu Spezialthemen, Experimentanleitungen, etc.) versehen. Dieses ESCP hat sich bis in die 80er Jahre weiterentwickelt. In diesem Zeitraum begann dann ein neuer Aufschwung an Untersuchungen im Bereich des naturwissenschaftlichen Unterrichts, besonders auch in den Geowissenschaften. Als Beispiel unter vielen anderen Projekten sind die vom American Geological Institute herausgegebenen Bände Earth Science Education for the 21st Century: A Planning Guide und Earth Science Content Guidelines Grades K-12 besonders zu erwähnen, weil sie ausschließlich die Erdwissenschaften behandeln und als gute Vorlage für die Unterrichtsgestaltung und auch für Schulbuchautoren dienen können. Da kein nationaler Lehrplan existiert, sondern die einzelnen Staaten, Schulbezirke oder sogar Schulen über den Unterricht bestimmen, kommt den Forschungsprojekten und den auf deren Ergebnissen basierenden Schulbüchern besondere Bedeutung und auch Lehrplanfunktion zu. In diesem Rahmen haben die amerikanischen Verlage Schulbücher mit speziellen Schüler- und Lehrerausgaben entwickelt, die oft auch von Foliensammlungen, Textvorlagen, Laboranleitungen, Videos und Software begleitet werden. Basierend auf dem starken Einfluß der

Schulbücher führen einige US-Bundesstaaten eine Begutachtung der Schulbücher durch. Diese Bücher werden dann den Schulen empfohlen und ein Teil der Schulbuchkosten beim Kauf rückerstattet.

In Österreich wird der Unterricht vom nationalen Lehrplan bestimmt. Er gliedert sich einerseits in eine allgemeine Einleitung mit den allgemeinen Lehrzielen und didaktischen Prinzipien, und andererseits in den Hauptteil mit der Beschreibung der Unterrichtsinhalte, den detailierten Lehrzielen und den didaktischen Anleitungen. In der 7., 8. und 9. Schulstufe sind die geowissenschaftlichen Themen eindeutig im Lehrplan aufgeführt, in den Schulstufen 10 bis 12 sind eher ökologische Ziele angegeben, die aber ie nach Interpretation auch erdwissenschaftliche Inhalte inkludieren können. Die Schwerpunkte variieren je nach Schulform. Die österreichischen Schulbücher sind sowohl für Schüler als auch für Lehrer gleich konzipiert und müssen inhaltlich dem Österreichischen Lehrplan angepaßt sein. Ist dies nicht der Fall, kann ein Schulbuch nicht approbiert werden. Dieser Approbationsprozeß wird von speziellen Expertenkommissionen (Schulbuchkommissionen) in Wien durchgeführt. Auch wenn ein Schulbuch im Approbationsprozeß als für den Unterricht geeignet erklärt wurde, heißt das nicht, daß das Buch auf jeden Fall in der Schule verwendet wird. Lehrer können aus einer Liste von approbierten Büchern auswählen und somit ihre Meinung einbringen. Die Schulbücher werden durch die Schulbuchaktion, die vom Familienlastenausgleichsfonds finanziert wird, den Schülern gratis zur Verfügung gestellt.

Aufbau einer Checklist für geowissenschaftliche Schulbücher

Es hat auf beiden Seiten viel Kritik an den Schulbüchern gegeben (ALTBACH, 1991; BAMBERGER, 1986; HELLER et al., 1987; KOCH, 1977; KUHN & RATHMAYR, 1977; PARKER, 1990; YAGER, 1983). Die Kritikpunkte sind vor allem die Art und der Aufbau der Texte, die Gestaltung der Abbildungen und wie die Vorbildung der Schüler in die Textbuchgestaltung einbezogen wird. Für einen Vergleich wurden Kriterien aus der Fachliteratur über Textgestaltung, Schulbuchforschung, den Lehrzielen des Österreichischen Lehrplans, den Zielen der amerikanischen Projekte und den vorgeschlagenen idealen Unterrichtsmethoden übernommen und zu einer Checklist zusammengefaßt, die sich in vier Untergruppen gliedert: erdwissenschaftlicher Inhalt, Grad der Schwierigkeit und Lesbarkeit des Textes, Methodik und wissenschaftliche Kompetenz (AGI, 1991a; AGI, 1991b; ARMBRUSTER & ANDERSON, 1981; BALLSTAEDT, MANDL, SCHNOTZ & TERGAN, 1981; KOCH, 1977; LEONARD & PENICK, 1993; RUTHERFORD & AHLGREN, 1990). Als wesentliche inhaltliche Kriterien wurden unter anderem technologische und gesellschaftliche Zusammenhänge der Lehrbuchtexte mit den Erdwissenschaften gefragt, genauso wie Angemessenheit gegenüber dem Lehrplan und dem Wissen der Schüler. Der Grad der Schwierigkeit und die Lesbarkeit des Textes wurde mit Fragen zum Aufbau des Textes, zum Lesefluß, zu Lehrzielen, Zusammenfassungen, "advance organizers", Überschriften und Gliederungen, Fragen zum Inhalt, zu Abbildungen, Einleitungen zum Haupttext und Inhaltsangaben, sowie Index bewertet. Es werden auch verschiedene Unterrichtsmethoden in den Fragen

angeführt um herauszufinden, inwieweit diese im Buch repräsentiert sind (z.B. Einzel/Gruppenarbeit, Problemlösen, Experimente, etc.).

Vergleich zwischen USA und Österreich

Im Vergleich haben die amerikanischen Schulbücher besser abgeschnitten. Die österreichischen Schulbücher enthalten keinerlei Anleitungen für Laboraktivitäten, Experimente, interdisziplinäre Projekte, Einzel- oder Gruppenarbeiten. Angaben von Lernzielen, Übungsfragen bzw. Arbeitsaufgaben, Zusammenfassungen, Einleitungen und Vorschläge für weiterführende Literatur fehlen. Übungsfragen sind nur in einem von den drei Büchern zu Ende inkludiert. Der Text wird dominiert von vielen Fachausdrücken, Zahlen und Daten, was den Leser überfordert. Außerdem wird der Leser nicht direkt vom Text angesprochen. Die Qualität der Zeichnungen und Photos wurde auch in manchen Fällen als mangelhaft erkannt. Zu kleine Detailphotos, verschwommene oder falsch belichtete Photos und Bilder ohne Verweise im Text wurden kritisiert. Umweltprobleme, Technologie in den Erdwissenschaften und gesellschaftliche Fragen werden zwar angeschnitten, aber nur sehr kurz behandelt. Gerade solche Thematiken sollten aber ausführlicher behandelt werden, da diese ja ein Hauptfaktor der gesellschaftlichen und somit auch der didaktischen Relevanz sind.

Die amerikanischen Schulbücher enthalten viele Vorschläge für Experimente, Laboruntersuchungen, kleine schriftlich zu erledigende Arbeitsaufträge und Projekte. Lernziele sind am Beginn der Kapitel oder Unterkapitel angegeben (ausgenommen eines der drei Bücher). Verschiedene Arten von Vorworten, die eine Hinführung zum Haupttext darstellen, leiten die einzelnen Themenbereiche bzw. Kapitel ein, Zusammenfassungen, Übungsfragen (Matching, Lückentexte, True-False, Multiple Choice, Fragen, die mit ein paar Sätzen zu beantworten sind, Projekte), sowie Angaben zu weiterführender Literatur runden die Kapitel ab. Die Texte sind generell leicht zu lesen und mit vielen Beispielen aus dem Alltag aufgelockert. Der Leser wird direkt vom Text angesprochen. Die Qualität der Abbildungen ist hoch, jedoch werden sie sehr häufig und großflächig eingesetzt, was zu einer Übersättigung führen könnte. Es kommen zwar auch Bilder ohne Verweise im Text vor, doch sind sie ziemlich gut im Lesefluß integriert. Je nach Schulbuch schwankt die Häufigkeit der Umwelt-, Technologie- und Gesellschaftsthemen, jedoch sind sie häufiger vertreten als in Österreich.

<u>Ausblick</u>

Für die österreichischen Schulbücher wäre es wünschenswert, wenn zumindest manche der positiven Aspekte aus amerikanischen Büchern übernommen werden könnten, auch wenn der Rahmen durch die Geldmittel begrenzt ist. In Österreich wäre - um ein Beispiel herauszugreifen - der großzügige und großflächige Einsatz von Bildern wegen des begrenzten Budgets für Schulbücher gar nicht möglich. Trotzdem kann aber viel am Aufbau und am Inhalt der Schulbücher geändert werden. Motivierende Schulbücher sind neben dem direkten Einfluß auf den Schulunterricht schließlich auch ein wesentlicher Faktor für die Verbesserung des Images der Erdwissenschaften. Gerade dieses Fach beinhaltet so viele spannende und wichtige Themen für unsere Zukunft.

<u>Literatur</u>

- ALTBACH, P.G. (1991): Introduction. In: ALTBACH, P.G., KELLY G.P., PETRIE, H.G., WEIS, L. (Eds.): Textbooks in American Society. Politics, Policy, and Pedagogy. - Albany, State University of New York Press.
- AGI (American Geological Institute) (1991a): Earth Science Education for the 21st Century. A Planning Guide. - Alexandria, Virginia, National Center for Earth Science Education, Amercian Geological Institute.
- AGI (American Geological Institute) (1991b): Earth Science Content Guidelines Grades K-12. - Alexandria, Virginia, National Center for Earth Science Education, American Geological Institute.
- ARMBRUSTER, B.B., ANDERSON, T.H. (1981): Analysis of Science Textbooks: Implications for Authors. - In: ROBINSON, J.T. (Ed.): Research in Science Education: New Questions, New Directions. - Columbus, Ohio, ERIC Clearinghouse for Science, Mathematics, and Environmental Education, ED 209075.
- BALLSTAEDT, S., MANDL H., SCHNOTZ, W. TERGAN, S. (1981): Texte verstehen, Texte gestalten. - München, Wien, Baltimore, Urban & Schwarzenberg.
- BAMBERGER, R. (1986): Die Leseleistung ein Ergebnis der Wechselwirkung zwischen Textschwierigkeit und Leserfaktoren. - In: BÖHM, V., STEUER, H. (Eds.): Theorie und Praxis der Kinder- und Jugendliteratur in Österreich. -Wien, Jugend & Volk.
- BAYRHUBER, H., KULL, U. (1989): Linder Biologie mit Geologie. Lehrbuch f
 ür die Oberstufe. Teil 1. 20.
 überarbeitete Ausgabe. - Wien, Gustav Swoboda & Bruder.
- COBLE, C.R., RICE, D.R., WALLA, K.J., MURRAY, E.G. (1993): Earth Science. Student Text. - Englewood Cliffs, New Jersey, Prentice Hall.
- ESCP (Earth Science Curriculum Project) (1967): Investigating the Earth. Boston, Houghton Mifflin Company.
- FEATHER, R.M., SNYDER, S.L., HESSER, D.T. (1993): Earth Science. Student Edition. - Lake Forest, Illinois, Glencoe Division of Macmillan/McGraw-Hill School Publishing.
- HELL, N. (1989): Planet Erde. Wien, Franz Deuticke.
- HELLER, P., AHLGREN, A., COMAROV, A. HOLLIDAY, B., ARMBRUSTER, B., JOHNSTON, K., KEY, M.B., CHAIKLIN, S. (Mai/Juni 1987): Middle School Science Texts: What's Wrong That Could Be Made Right. - Sci.Bks. & Films, 273 - 281.
- HILGERS, H., JANAUER, G., KEYMAN, P.F., LUKASCHEK, E., SUMMESBERGER, H., TESCHLER-NICOLA, M. (1991): Leben und Umwelt. Band 5. Für die 5. KI. AHS. - Wien Verlegergemeinschaft Neues Schulbuch.
- KNODEL, H. (1989): Linder Biologie mit Geologie. Teil 1. Lösungen. Wien, Gustav Swoboda & Bruder.

- KOCH, K. (1977): Text und Bild in Biologiebüchern. Empirische Untersuchung der Effektivität verschiedener Text- und Bildarten für Arbeitsbücher der Sekundarstufe I. - Göppingen, Alfred Kümmerle.
- KUHN, L., RATHMAYR, B. (1977): Statt einer Einleitung. 15 Jahre Schulreform -Aber die Inhalte? - In: KUHN, L. (Ed.): Schulbuch - Ein Massenmedium. -Wien, Jugend & Volk.
- LEONARD, W. H., PENICK, J.E. (1993): What's Important in Selecting a Biology Textbook? - Am.Biol.Teach., <u>55/1</u>, 14 - 19.
- MAYER, V.J., BROWN, S.M., GRAHAM, M., JAX, D.W., ARMSTRONG, R.E., CROWDER, J.N., HOYT, W.H., SHAY, E.L., BARROW, L.H., FORTNER, R.W, HUMPHRIS, S.E., SHROPSHIRE, K.L. (1992): The Role of Planet Earth in the New Science Curriculum. - J.Geol.Educ., <u>40</u>, 66 - 73.

MIRSKY, A. (1989): Geology in Our Everyday Lives. - J.Geol.Educ., <u>37</u>, 9 - 12.

- NEGENDANK, J. (1978): Geologie die uns angeht. Gütersloh, Bertelsmann GmbH.
- PARKER, R.B. (1990): Art as a Major Source of Incorrect Information In Secondary School Earth Science Textbooks. - J.Geol.Educ., <u>38</u>, 193.
- READ, H., WATSON, J. (1979): Beginning Geology. London, Macmillan Education Ltd.
- RUTHERFORD, J.F., AHLGREN, A. (1990): Science for All Americans. New York, Oxford, University Press.
- STEINMANN, G. (1907): Der Unterricht in Geologie und verwandten Fächern auf Schule und Universität. - Natur und Schule, <u>6</u>, 241 - 268.
- YAGER, R.E. (1983): The Direction Established by the Project Synthesis Report. -In: YAGER, R.E. (Ed.): Exemplary Programs in Physics, Chemistry, Biology, and Earth Science. - Washington, DC., National Science Teachers Association, ERIC, ED 243692.
- ZEN, E. (1990): Science Literacy and Why it is Important. J.Geol.Educ., 463 464.

Mitt.Österr.Miner.Ges. 140 (1995)

DIE SÜDLICHE EKLOGITZONE IM ÖTZTAL

von

Martin Koziol⁺ und Roland Oberhänsli⁺⁺

(eingelangt am 20. 6. 1995, angenommen am 27. 7. 1995)

<u>Keywords:</u> Eastern Alps, Ötztal-Stubai complex, southern eclogite zone, N-MORB, granulite facies

Abstract

The Ötztal-Stubai complex shows large scale E-W isoclinal folds in its norther part and "schlingen tectonics" in its southern portion. The rocks along the division of the two major tectonic settings, which corresponds to a chemical diversity, have been investigated petrologically. The southern part is composed of acid to intermediate rocks whereas the northern area is mainly build up by metabasites and some acid to mafic metavolcanic rocks. This part can further be divided into the "southern eclogite zone" and a bimodal series. The eclogite zone comprises basaltic kyanite-free eclogites and kyanite eclogite derived from pyroxen-plagioclase cumulitic precursors. Eclogites and amphibolites represent oceanic crust with N-MORB fractionation sequences. The bimodal series exhibits acid and mafic to intermediate compositions. The degree of metamorphism for the Variscan has been described as amphibolite facies overprint. New facts, especially the occurrence of corundum, point to a higher degree of metamorphic overprint, probably in the lower granulite facies.

Dipl.-Geol. Martin Koziol
 Institut f
ür Geowissenschaften, Universit
ät Mainz
 Becherweg 21, D-55099 Mainz

 ^{+ +} Prof. Dr. Roland Oberhänsli
 Institut f
ür Geowissenschaften, Universit
ät Potsdam
 Karl-Liebknecht-Str. 24, D-14476 Postdam

Kurzfassung

Im Raum Sölden wurde die großtektonische Zweiteilung der Ötztaler-Stubaier Masse, ein Kulissenfaltenbau im Süden und ein isoklinaler E-W-Großfaltenbau im Norden petrologisch und geochemisch untersucht. Die tektonische Zweiteilung läßt sich auch geochemisch dokumentieren: Der südliche Teil besteht aus sauren bis intermediären Gesteinen und der nördliche Teil aus Metabasiten und sauren und basischen Metavulkaniten. Der Nordteil wiederum umfasst die Südliche Eklogitzone und eine anschließende bimodale Wechselserie. Die Eklogitzone besteht aus basaltischen, Disthen-freien Eklogiten und Pyroxen-Plagioklas-kumulierten Disthen-Eklogiten. Die Eklogite und Amphibolite sind Relikte einer N-MORB-ähnlichen Fraktionierungssequenz und repräsentieren ein Stück ozeanischer Kruste. In der Wechselserie gibt es deutliche Hinweise auf einen bimodalen Vulkanismus. Für die variszische Metamorphose wurden bisher amphibolitfazielle Bedingungen angenommen. Neue Fakten deuten darauf hin, daß diese Metamorphose zeitweise unter Bedingungen der Granulitfazies ablief.

Geologische Übersicht

Das Ötztal bildet einen Taleinschnitt in die Ötztaler-Stubaier Masse (ÖSM), einem altkristallinen Teilgebiet des Mittelostalpins. Dies gehört zu drei großen Deckensystemen, die den zentralen Teil der Ostalpen aufbauen. Es liegt als Hangendes zwischen dem penninischen Unterengadin- und Tauern-Fenster. Die ÖSM ist strukturell und petrographisch zweigeteilt.

Im nördlichen Teil herrschen Amphibolite, Eklogite, Ortho- und Paragneise (PURT-SCHELLER, 1975) vor, die durch einen isoklinalen, E-W-streichenden Großfaltenbau geprägt sind (SCHMIDT, 1965; PURTSCHELLER, 1975). Die Faltenachsen verlaufen flach (ca. 10° - 15°) bis horizontal. Der südliche Teil wird dagegen von sauren bis intermediären Metapeliten, Paragneisen und -amphiboliten (PURTSCHELLER, 1975; MOGESSIE et al., 1985) dominiert, in denen ein Kulissenfaltenbau vorherrscht. Dieser Faltenbau wird von einigen Großfalten (Stubaier Schlinge, Venter Schlinge etc.) dominiert, deren Achsen steil bis saiger stehen (SCHMIDT, 1965; PURTSCHELLER, 1975).

Der Kontaktbereich der tektonischen Großeinheiten wurde im Raum Sölden/Huben-Sattelalm (zentrales Ötztal) in einem ca. 25 km² große Gebiet (10°57' - 11°00'40'' östl.; 46°58'40'' - 47°01'33'' nördl.) studiert (Abb. 1). Dort steht im südlichen Teil des Arbeitsgebietes der Ostflügel der Stubaier Schlinge an. Im Nordteil des Arbeitsgebietes dominiert der erwähnte E-W-streichenden Großfaltenbau. Dazwischen liegt ein Bereich mit Falten, die asymmetrisch, verstellt und versteilt sind und von der alpidischen Bruch- und Schubtektonik nachträglich beeinflußt scheinen.

Von den fünf Serien des großen Amphibolitzug des zentralen Ötztales (PURTSCHEL-LER, 1975) treten im Norden des Arbeitsgebietes (Abb. 1) die bimodale Wechselserie (BWS) und die Südliche Eklogitzone (SEZ) auf. Die BWS, die aus Paragneisen und -amphiboliten besteht, wird durch eine scharfe E-W-Grenze von der SEZ getrennt. Vermutlich haben wir es an dieser Grenze mit einer steilen Überschiebung/Abschiebung im Gefolge einer dextralen Blockverschiebung zu tun. Die Verschiebungsbahn der Blöcke wird durch das heutige Ötztal nachgezeichnet, d.h. hier ist ein junges Formelement (Tal) mit alter Tektonik kombiniert.

Die Grenze zwischen dem basischen Komplex der SEZ und den sauren bis intermediären Gesteinen südlich davon, bildet ein Marmorzug. Dieser dokumentiert eine steilstehende Mylonitzone und ist Fortsetzung des Pirchelbachmarmors aus dem Pollestal, der nachweislich eine alte Suturzone repräsentiert (MOGESSIE et al., 1988). Nördlich des Marmorzuges verläuft die SEZ, die aus Amphiboliten, Eklogiten und ganz untergeordnet genetisch verwandten Orthogneisen gebildet wird. Sie bildet den erwähnten E-W-streichende Großfaltenbau. Im zentralen Teil des Arbeitsgebietes wird eine komplizierte Zone mit isoklinalem Faltenbau in Ortho- und Paragneisen durch die Metabasite der SEZ u-förmig umschlossen. Eine weitere Mylonitzone deutet sich im Amphibolit des Kreuzkogels (Abb. 1) an. Im Süden bei Hochsölden wechseln sich dann Biotitplagioklasgneise und die verschiedenen Glimmerschiefer sedimentären Ursprungs ab.

Bisherige Untersuchungen

Die im Ötztal auftretenden Gneise bestehen aus Augengneisen, Granitgneisen und Porphyroiden und gehören zum sauren Magmatismus des Unteren Ordovizium (MAZZOLI & SASSI, 1992). Diese Gesteine besitzen einen kalkalkalinen Charakter und geochemische Signaturen, die eine Krusten-Kontamination andeuten. Es entstand damals eine typisch granitisch-rhyolithische Assoziation. HEINISCH & SCHMIDT (1982) vertreten aufgrund ähnlicher Gesteinschemismen die These, daß die Porphyroide aus dem Ötztal die vulkanischen Äquivalente der granitischen Tiefengesteine sind, die sich beim Magmenaufstieg erheblich stärker differenzierten. Die Herleitung dieser Magmatite aus dem Mantel wird für unwahrscheinlich gehalten. Aufschmelzungsvorgänge in der kontintalen Kruste werden dafür verantwortlich gemacht.

Die Amphibolite in der zentralen ÖSM wurden aufgrund ihres Aussehens und Vorkommens in drei Gebiete unterteilt (MOGESSIE et al., 1985). Im Nordteil liegen die Amphibolite als Bänder oder Linsen in Metergröße vor. Im zentralen Teil treten große, kilometerlange Amphibolitlagen gemeinsam mit Metagabbros, Eklogiten und Peridotiten auf. Der südliche Teil wird von Amphiboliten dominiert, die als Zwischenlagen in die Metapelite, Marmore und Quarzite des Schneeberger Zuges eingeschaltet sind. Die Amphibolite werden zudem genetisch unterteilt: Einerseits treten Ortho-Amphibolite als gebänderte Amphibolite und diablastische Granatamphibolite auf. Anderseits finden sich Para-Amphibolite, die mit Metapeliten vergesellschaftet sind (HOERNES & HOFFER, 1973; MOGESSIE et al., 1985).

Die Amphibolite wurden von MOGESSIE et al. (1985, 1986) eingehend untersucht. Für den nördlichen Teil ergaben sich erhöhte Gehalte an Cr und Ni. Im zentralen Teil wurden hohe Werte von Co und Cu registriert.



Abb. 1: Geologische Karte (Grundlage: Österreichische Alpensvereinskarte 31/1, 1988) des Gebietes zwischen der Sattelalm und Sölden (1:50.000) nach KOZIOL (1994).

Im südlichen Teil wurden dagegen erhöhe Konzentrationen von Li, Pb, Rb, Sr, Zn und Zr festgestellt. Die Amphibolite der zentralen Region zeigen außerdem niedrige K- und Rb-Werte und hohe K/Rb-Verhältnisse. Die Abnahme der TiO₂-, P₂O₅- und Alkalienkonzentrationensprichtfüreinen magmatischen Differentiationstrend dieser Gesteine mit steigendem Mg-Gehalt. Die meisten Amphibolite des zentralen und nördlichen Teil des Ötztal-Massivs zeigen einen tholeiitischen Differentiationstrend an. Sie sind aus tholeiitischen Gabbros mit niedrigen Kaliumgehalten ("Iow-K tholeiitic gabbros") entstanden. Diese tholeiitischen Gabbros und die Ultramafite werden als Fragmente von "Ozeanboden"- Gesteinen interpretiert.

Die Para-Amphibolite des südlichen Teils zeigen in den meisten Fällen Trends zwischen dem von Peliten und Dolomiten. Die chemischen Daten von MOGESSIE et al. (1985) deuten auf einen sedimentären Ursprung dieser Amphibolite hin. Das deutlich niedrigere K/Rb-Verhältnis im Vergleich zu den Amphiboliten des zentralen Teils wird von MOGESSIE et al. (1985) dahin gedeutet, daß im Süden niedrigere Metamorphosebedingungen geherrscht haben.

Eklogite kommen als kleine Linsen (5 x 10 m) oder boudinierte Lagen, parallel zur Schieferung, in den Amphiboliten des zentralen Ötztal vor. Geländedaten, geochemische Untersuchungen und experimentelle Daten zeigen, daß die Protolithe dieser Eklogite einen trockenen Gabbrokomplex, der 10 km lang, in E-W-Richtung zwischen Huben und Längenfeld liegt, darstellen (MILLER, 1970). Für die Entstehung der Eklogite des ehemaligen Gabbrokomplexes wird ein Druck von 6 - 10 kbar und eine Temperatur von 550° - 750° dokumentiert (MILLER, 1970). Der mächtige Gabbrokomplex wurde von N nach S in 5 Serien untergliedert (HOFFER, HOERNES & MILLER in PURTSCHELLER, 1978):

- 1. Serie der Bänderamphibolite + Eklogite + Peridotite
- 2. Serie der Granatamphibolite + Eklogite
- 3. Serie der Alumosilikatgneise
- 4. Wechselserie (BWS)
- 5. Serie der Südlichen Eklogitzone (SEZ).

Im Bereich der Sattelalm (Abb. 1) tritt eine intensive Wechselagerung von Paragneisen und -amphiboliten auf. PURTSCHELLER (1978) beschreibt diese Gesteine als eine ausgeprägte Wechsellagerung von hellen, granitoiden Gneisen mit dunklen Amphiboliten, deren Mächtigkeit im cm-, dm-, und m-Bereich variiert. Er deutet diese Serie als sedimentäre Wechsellagerung von Tuffen verschiedener Zusammensetzung und nennt sie Wechselserie.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Gebiet Sattelalm-Hochsölden (Abb. 1) neu kartiert und petrographisch, geochemisch im Hinblick auf die Genese der Eklogite und Amphibolite in Verbindung mit ihrer polymetamorphen Geschichte untersucht. Ziel der Arbeit ist es, Unterschiede bzw. Gemeinsamkeiten zum übrigen Ötztal herauszuarbeiten und die Südliche Eklogitzone als eigenständige Zone besser im Gesamtverband zu etablieren bzw. differenzieren.



Abb. 2: Mit dem Basaltschmelzendiagramm nach PEARCE (1983a) lassen sich die Protolithe der Eklogite in echte Basalte ("basaltische, disthenfreie Eklogite") und Plagioklas-Eklogite ("cpx-plag-kumulierte Eklogite") trennen.

Analytische Methoden

Die Proben wurden mittels RFA auf ihre Haupt- und Spurenelementzusammensetzung untersucht. Die Mineralzusammensetzungen wurden mit einer Cameca-Elektronenstrahl-Mikrosonde analysiert. Für die Eichung wurden folgende Standards benutzt: Si und Ca: natürlicher Wollastonit; Na und K: Na- bzw. K-Feldspat; Mg, Fe und Al: synthetische Oxide; Mn und Ti: synthetisches MnTiO₃. Die Matrixeffekte wurden mit einer PAP-Korrektur kompensiert.

Geochemie

Die Gneise (Tab. 1) lassen sich in zwei Gruppen unterteilen: Die erste Gruppe (1) gehört zur SEZ und weist einen tholeiitischen Trend auf. Diese felsischen und sauren Gesteine könnten durch eine Differentation aus Magmen entstanden sein, die ozeanische Kruste gebildet haben. Die Zweite (2) steht im südliche Teil des Arbeitsgebietes an und zeigt einen deutlichen kalkalkalinen Trend. Für ihre Entstehung könnten Magmen mit kontinentaler Krustenkontamination verantwortlich sein.

ProbeSK 05PO 07SOL 03GR 01SO 01SOL 02Gruppe1111222GesteinstypHbi-Gr. GreieGreieGreieGreieBio-Heir BeiderBiotite BeiderBiotite BudgerGreieProtoithseurGreieT1.0974.1766.2974.0876.58TiO21.030.740.390.260.740.310.15Al2O313.9314.6814.2213.5914.7013.0112.96Fe2O45.394.461.223.453.210.080.00Fe05.394.461.223.453.210.080.01MO0.180.060.050.040.060.030.01MgO1.320.830.340.403.440.410.16Cac5.212.383.802.111.1551.141.16Na_00.180.030.070.543.474.272.25PQ50.340.130.060.040.160.070.02LO10.830.550.730.832.831.341.00.04Co20.060.000.070.090.060.130.06So do0.050.730.832.831.341.00.04So do0.050.730.832.831.341.00.04Co20.060.070.090.0				<u> </u>					
Gruppe111222Gestimaty GneisHbi-Gneis GneisHbi-Gneis Gneishele GneisBioHa SchieferBioHa BuoHa SchieferBioHa BuoHa SchieferBioHa BuoHa SchieferBiotha BuoHa SchieferBiotha BuoHa SchieferBiotha BuoHa SchieferBiotha BuoHa SchieferBiotha BuoHa SchieferBiotha BuoHa SchieferBiotha BuoHa SchieferBiotha BuoHa SchieferBiotha BuoHa SchieferBiotha BuoHa SchieferBiotha BuoHa SchieferBiotha BuoHa SchieferBiotha BuoHa SchieferBiotha BuoHa SchieferBiotha BuoHa SchieferBiotha BuoHa SchieferBiotha SchieferFold1.3.22.3.30.3.61	Probe	SK 05	PO 04	PO 07	SÖL 03	GR 01	SÖ 01	SÖL 02	
Gestiminity GenicHisic GenicHisic GenicBier GenicBiotit- ugangeieHeller orgenicProtolithsexDacitRhyolithRhyolithSiO264.9467.7871.0974.1766.2977.40877.09SiO264.9467.7871.0974.1766.2977.40877.09Al_2O313.0314.6814.2213.5914.700.7110.15Al_2O313.9314.6814.223.453.040.020.07Fe_2O32.446.123.453.040.011.81MnO0.180.060.053.040.010.018Mapo1.122.383.452.443.440.010.018Mapo1.120.830.044.043.440.010.018Mapo1.120.830.052.453.440.011.018Mapo1.120.830.051.0141.0161.0141.018Mapo1.130.060.070.053.441.0161.014Mapo0.130.050.050.053.453.441.016Mapo1.131.0090.050.051.0141.0161.016Mapo0.130.050.050.050.050.051.016Mapo0.131.0091.0161.0161.0161.016Mapo0.131.016 <t< th=""><th>Gruppe</th><th>1</th><th>1</th><th>1</th><th>1</th><th>2</th><th>2</th><th>2</th></t<>	Gruppe	1	1	1	1	2	2	2	
ProblithsurrestetisterDacitRhyolithRhyolithSiO264.9467.7871.0974.1766.2974.0876.58TiO21.030.740.0390.260.740.0110.15Al20313.9314.6814.2213.5914.7013.0012.90Fe2O32.492.332.700.001.230.080.016Fo15.394.461.223.453.210.030.01Mo00.180.060.040.063.440.0160.016Mo11.1223.450.040.040.0160.0160.016Mo21.320.830.050.040.053.440.116Map1.320.830.550.043.440.440.16Map0.346.165.535.552.453.404.464Kp0.030.050.040.050.040.0160.02Pag0.340.130.050.040.160.022.25Pag0.340.130.050.040.060.020.02Co20.060.0310.01100.03100.030.020.02Sog0.060.070.060.060.060.060.06Co20.060.070.060.060.060.060.06Co20.060.061.050.060.060.06	Gesteinstyp	Hbl-Gr- Gneis	Hbl-Gr- Gneis	Hbl- Gneis	heller Gneis	Bio-Msk- Schiefer	Biotit- eugengneis	heller Gneis	
SiO264,94667,7871,0974,17666,2974,0876,58TiO21,030,740,390,260,740,210,15Al2O313,9314,6814,2213,5914,7013,0112,96Fe2O32,492,312,700,001,230,870,00Fe3O5,394,461,223,453,210,981,81MnO0,180,060,050,040,060,030,01MgO1,320,830,340,403,440,410,16Ra2O4,396,165,435,552,453,404,64K2O0,080,030,070,543,474,222,25P2O60,340,130,060,040,160,070,02L010,830,550,730,832,8311,3411,06Σ Gew.%100,13100,09100,08100,1399,81100,04C020,060,070,090,000,000,03V3234121359226Cr2544121359226Co1102114110530,0147Ni06102090Co1102113134214119Sec125125113132225 <th>Protolith</th> <th>saure</th> <th>und felsisch</th> <th>e Restdiffere</th> <th>Dacit</th> <th>Rhyolith</th> <th>Rhyolith</th>	Protolith	saure	und felsisch	e Restdiffere	Dacit	R hyolith	Rhyolith		
TiO21,030,740,390,260,740,210,15Al2O313,9314,6814,2213,5914,7013,0112,96Fe_O5,394,461,223,453,210,081,81MnO0,180,060,050,040,060,030,01MgO1,320,830,340,403,440,410,16CaO5,212,383,802,111,561,141,16Na2O4,396,165,435,552,453,404,64K2O0,080,030,070,543,474,272,25P2O30,340,130,060,040,160,070,02LO10,830,550,730,832,8311,341100Σ Gew.%100,13100,09100,10100,08100,1399,81100,04C020,060,070,090,060,130,060,07S Gew.%100,13100,09100100,08100,1399,81100,04C030,00,070,000,000,000,000,00C04101123103104100103104S Gew.%100,13100,04100,13100,13100,14100,13C030,000,000,000,000,000,000,00C112514411015304114 <t< th=""><th>SiO2</th><th>64,94</th><th>67,78</th><th>71,09</th><th>74,17</th><th>66,29</th><th>74,08</th><th colspan="2">76,58</th></t<>	SiO2	64,94	67,78	71,09	74,17	66,29	74,08	76,58	
Al2O313,9314,6814,2213,5914,7013,0112.96Fe2O32.492.312.700,001,230.870,00Fe05.394.461,223,453.210,981,81MnO0,180,060,050,040,060,030,01MgO1.320,830,340,403,440,110,16CaO5.212.383,802.111,561,141,16Na2O4.396,165,435,552,453,404,64K2O0,080,030,070,543,474,272,25P2O50,340,130,060,040,160,070,02LO10,830,550,730,832,831,34100.04Co20,060,000,070,090,060,130,00S020,080,000,070,000,000,000,00V323691595226Cr25441213552,75117Co110214110530,0147Ni06111002090Cu23,920,022,922,913814,612,9Ri30099141914St23,920,022,923,913,8 </th <th>TiO2</th> <th>1,03</th> <th>0,74</th> <th>0,39</th> <th>0,26</th> <th>0,74</th> <th>0,21</th> <th>0,15</th>	TiO2	1,03	0,74	0,39	0,26	0,74	0,21	0,15	
FagOg2.492.312.700.001.230.670.00FeO5.394.461.223.453.210.981.81MnO0.180.060.050.040.060.030.01MgO1.320.830.340.403.440.410.16CaO5.212.383.802.111.561.141.16Na2O4.396.165.435.552.453.404.64K2O0.080.030.070.543.474.272.25P2Os0.340.130.060.040.160.070.02LOI0.830.550.730.832.831.341.06Sog0.000.070.090.060.130.06Sog0.000.070.090.060.130.06Sog0.000.070.090.060.130.06Cr25441213552.2517Co1102144110530147Ni0661102090Cu22.922.913.814.612.95Zn23.920.022.922.319.814.612.9So23.923.923.923.913.34444Ni06.59173313716Zn23.9 <th>Al₂03</th> <th>13,93</th> <th>14,68</th> <th>14,22</th> <th>13,59</th> <th>14,70</th> <th>13,01</th> <th>12,96</th>	Al ₂ 03	13,93	14,68	14,22	13,59	14,70	13,01	12,96	
FeO5,394,461,223,453,210,981,81MnO0,180,060,050,040,060,030,01MgO1,320,830,340,403,440,410,18CeO5,212,383,802,111,561,141,16Na_04,396,165,435,552,453,404,64K2O0,080,030,070,543,474,272,25P2Os0,340,130,060,040,160,070,02LOI0,830,550,730,832,831,341,065 Gew.%100,13100,09100,10100,08100,1399,81100,04Co_0,060,070,090,060,130,06S020,000,000,070,090,060,130,06S020,000,000,070,090,000,000,03V323334110530236Cr25441211359226Cr254412118292717Co1102114110530.0147Ni06110203434Rb3320022,922,319,814,612,9Rb330,020,023,931,337	Fe ₂ O ₃	2,49	2,31	2,70	0,00	1,23	0,87	0,00	
MnO0,180,060,050,040,060,030,01MgO1,320,830,340,403,440,410,16CeO5,212,383,802,111,561,141,18Na2O4,396,165,435,552,453,404,64K2O0,080,030,070,543,474,272,25P2O50,340,130,060,040,160,070,02LOI0,830,550,730,832,831,341,06Σ Gew.%100,13100,09100,08100,1399,81100,04CO20,060,000,070,000,000,03V323.6915952226Cr254412135927117Co1102144110530.0147Ni0611002090Cu22118225Zn23.920.022.922.319,814.612.9Rb30099511344Sr27.512123023855206123V97659173313716Re1813191213124Mb18131912 <th>FeO</th> <th>5,39</th> <th>4,46</th> <th>1,22</th> <th>3,45</th> <th>3,21</th> <th>0,98</th> <th colspan="2">1,81</th>	FeO	5,39	4,46	1,22	3,45	3,21	0,98	1,81	
MgO1,320,830,340,403,440,410,16CaO5,212,383,802,111,561,141,16Na2O4,396,165,435,552,453,404,64K2O0,080,030,070,543,474,272,25P2Os0,340,130,060,040,160,070,02LOI0,830,550,730,832,831,341,06Co20,060,00100,10100,08100,1399,81100,04Co20,060,000,070,000,000,000,03So20,000,000,070,000,000,000,03V32369159522266Cr254412135927177Co110214110530147Ni061020900Cu2221913421419Ga23,920,022,922,319,814,612,9Rb30099511344Sr27512123023855206123Y97659173313716Kb1813191213124Kb18 <td< th=""><th>MnO</th><th>0,18</th><th>0,06</th><th>0,05</th><th>0,04</th><th>0,06</th><th>0,03</th><th colspan="2">0,01</th></td<>	MnO	0,18	0,06	0,05	0,04	0,06	0,03	0,01	
CaO5,212,383,802,111,561,141,16Na2O4,396,165,435,552,453,404,64K2O0,080,030,070,543,474,272,25P2Os0,340,130,060,040,160,070,02LOI0,830,550,730,832,831,341,06Σ Gew.%100,13100,09100,10100,08100,1399,81100,04CO20,060,000,070,090,060,130,06SO20,000,000,070,090,060,130,06SO20,000,000,070,090,060,130,06SO20,000,000,070,090,060,130,06SO20,000,000,070,090,060,130,06SO20,000,000,070,090,060,030,03V3236915952226Cr2544121359277177Co11021441105300147Ni061102099146129Rb3002313314434Sr27512123023855206123Y37312230238355<	MgO	1,32	0,83	0,34	0,40	3,44	0,41	0,16	
Na204.396.165.435.552.453.404.64K200.080.030.070.543.474.272.25P2050.340.130.060.040.160.070.02LOI0.830.550.730.832.831.341.06Σ Gew.%100.13100.09100.10100.08100.1399.81100.04S Gew.%100.13100.090.070.090.060.130.06SO20.000.000.070.090.000.000.03V3236915952226Cr25441213592717Co110214110530.0147Ni066102090Cu22251913421419Ga23.920.022.922.319.814.612.9Rb30099511344Sr27512123023855206123V97659173313716Rb1813191213124Nb1813191213124Be51311457624729105	CaO	5,21	2,38	3,80	2,11	1,56	1,14	1,16	
K_20 0.080.030.070.543.474.272.25 P_20_5 0.340.130.060.040.160.070.02LOI0.830.550.730.832.831.341.06 Σ Gew.%100,13100,09100,10100,08100,1399.81100,04 Co_2 0.060.000.070.090.060.1399.81100,04 Co_2 0.060.000.070.090.060.130.06 So_2 0.000.000.070.000.000.000.03 V 3236915952266 Cr 254412135927177 Co 11021441105300147Ni0661020990 Cu 23.920.022.9134214 Rb 30022.922.319.814.6 Rb 30022.922.319.814.6 Y 97659173313716 Zr 469621620319190127134Nb1813191213124Be513114576247291058	Na ₂ O	4,39	6,16	5,43	5,55	2,45	3,40	4,64	
P2O50.340.130.060.040.160.070.02LOI0.830.550.730.832.831.341.06Σ Gew.%100,13100,09100,10100,08100,1399.81100,04CO20.060.000.070.090.060.1399.81100,04S020.000.000.070.090.060.1399.81100,04CO20.000.000.070.090.060.130.06S020.000.000.070.000.000.000.03V32369159522266Cr25441211359227117Co1102141105300147Ni0661020990Cu2211182225Zn25251911344Sr23.920.022.922.319.814.6Ga23.920.022.922.319.814.612.9Rb30099511344Sr27.512123023855206123V97659173313716Zr469621620319190127134Nb181319	к ₂ 0	0,08	0,03	0,07	0,54	3,47	4,27	2,25	
LOI 0.83 0.55 0.73 0.83 2.83 1.34 1.06 Σ Gew.%100.13100.09100.10100.08100.13 99.81 100.04 CO_2 0.06 0.00 0.07 0.09 0.06 0.13 0.06 SO_2 0.00 0.00 0.07 0.09 0.00 0.00 0.00 0.03 V 32 36 9 15 95 222 66 Cr 25 44 12 133 59 277 177 Co 110 211 44 110 533 0.0 147 Ni 0 66 1 0 20 99 0 Cu 22 2 1 188 2 2 5 Zn 25 25 19 133 442 114 199 Ge 23.9 20.0 22.9 22.3 19.8 14.6 12.9 Rb 3 0 0 0 9 95 113 44 Sr 275 121 230 238 55 206 123 Y 97 65 91 73 311 37 16 Zn 18 13 19 12 13 12 134 Be 13 13 19 12 13 12 134	P205	0,34	0,13	0,06	0,04	0,16	0,07	0,02	
Σ Gew.%100,13100,09100,10100,08100,1399,81100,04CO20,060,060,000,070,090,060,130,06SO20,000,000,070,000,000,000,03V32369159522266Cr254412135927177Co1102141105300147Ni06102099,8114,6Cu221182225Zn2525191344214Ga23,920,022,922,319,814,6Sr27512123023855206123Y97659173313716Zr469621620319190127134Nb18131912134214Be3114576247291059	LOI	0,83	0,55	0,73	0,83	2,83	1,34	1,06	
CO2 0,06 0,00 0,07 0,09 0,06 0,13 0,06 SO2 0,00 0,00 0,07 0,00 0,00 0,00 0,03 V 32 36 9 15 95 222 66 Cr 25 44 12 13 59 277 177 Co 110 21 4 110 53 00 147 Ni 0 66 1 0 20 9 0 Cu 2 2 1 18 2 2 5 Zn 25 25 19 13 42 14 19 Ga 23,9 20,0 22,9 22,3 19,8 14,6 12,9 Rb 3 0 0 9 95 113 44 Sr 275 121 230 238 55 206 123 Y	Σ Gew.%	100,13	100,09	100,10	100,08	100,13	99,81	100,04	
SO2 0,00 0,00 0,07 0,00 0,00 0,00 0,03 V 32 36 9 15 95 22 6 Cr 25 44 12 13 59 27 17 Co 110 21 44 12 13 59 27 17 Co 110 21 4 110 53 0 147 Ni 0 6 1 0 20 9 0 Cu 2 2 1 18 2 2 5 Zn 25 25 19 13 42 14 19 Ga 23,9 20,0 22,9 22,3 19,8 14,6 12,9 Rb 3 0 0 9 95 113 44 Sr 275 121 230 238 55 206 123 Y	co2	0,06	0,00	0,07	0,09	0,06	0,13	0,06	
V 32 36 9 15 95 22 6 Cr 25 44 12 13 59 27 17 Co 110 21 4 110 53 0 147 Ni 0 6 1 0 20 9 0 Cu 2 2 1 18 2 2 5 Zn 25 25 19 13 42 14 19 Ga 23,9 20,0 22,9 22,3 19,8 14,6 12,9 Rb 3 0 0 9 95 113 44 Sr 275 121 230 238 55 206 123 Y 97 65 91 73 31 37 16 Zr 469 621 620 319 190 127 134 Nb 18 13 <th>so2</th> <th>0,00</th> <th>0,00</th> <th>0,07</th> <th>0,00</th> <th>0,00</th> <th>0,00</th> <th>0,03</th>	so2	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	0,03	
Cr25441213592717Co110214110530147Ni06102090Cu22118225Zn25251913421419Ga23,920,022,922,319,814,612,9Rb30099511344Sr27512123023855206123Y97659173313716Zr469621620319190127134Nb1813191213124Be513114576247291059	v	32	36	9	15	95	22	6	
Co 110 21 4 110 53 0 147 Ni 0 6 1 0 20 9 0 Cu 2 2 1 188 2 22 5 Zn 25 25 19 13 42 14 19 Ga 23.9 20.0 22.9 22.3 19.8 14.6 12.9 Rb 3 0 0 9 95 113 44 Sr 275 121 230 238 55 206 123 Y 97 65 91 73 31 37 16 Zr 469 621 620 319 190 127 134 Nb 18 13 19 12 13 12 4 Be 51 31 14 57 624 729 1059	Cr	25	44	12	13	59	27	17	
Ni 0 6 1 0 20 9 0 Cu 2 2 1 18 2 2 5 Zn 25 25 19 13 42 14 19 Ga 23,9 20,0 22,9 22,3 19,8 14,6 12,9 Rb 3 0 0 9 95 113 44 Sr 275 121 230 238 55 206 123 Y 97 65 91 73 31 37 16 Zr 469 621 620 319 190 127 134 Nb 18 13 19 12 13 12 4 Be 51 31 14 57 624 729 1059	Co	110	21	4	110	53	0	147	
Cu 2 2 1 18 2 2 5 Zn 25 25 19 13 42 14 19 Ga 23.9 20.0 22.9 22.3 19.8 14.6 12.9 Rb 3 0 0 9 95 113 44 Sr 275 121 230 238 55 206 123 Y 97 65 91 73 31 37 16 Zr 469 621 620 319 190 127 134 Nb 18 13 19 12 13 12 4 Be 51 31 14 57 624 729 1059	Ni	0	6	1	0	20	9	0	
Zn 25 25 19 13 42 14 19 Ga 23,9 20,0 22,9 22,3 19,8 14,6 12,9 Rb 3 0 0 9 95 113 44 Sr 275 121 230 238 55 206 123 Y 97 65 91 73 31 37 16 Zr 469 621 620 319 190 127 134 Nb 18 13 19 12 13 12 4 Be 51 31 14 57 624 729 1059	Cu	2	2	1	18	2	2	5	
Ga 23,9 20,0 22,9 22,3 19,8 14,6 12,9 Rb 3 0 0 9 95 113 44 Sr 275 121 230 238 55 206 123 Y 97 65 91 73 31 37 16 Zr 469 621 620 319 190 127 134 Nb 18 13 19 12 13 12 4 Be 51 31 14 57 624 729 1059	Zn	25	25	19	13	42	14	19	
Rb 3 0 0 9 95 113 44 Sr 275 121 230 238 55 206 123 Y 97 65 91 73 31 37 16 Zr 469 621 620 319 190 127 134 Nb 18 13 19 12 13 12 4 Be 51 31 14 57 624 729 1059	Ga	23,9	20,0	22,9	22,3	19,8	14,6	12,9	
Sr 275 121 230 238 55 206 123 Y 97 65 91 73 31 37 16 Zr 469 621 620 319 190 127 134 Nb 18 13 19 12 13 12 4 Be 51 31 14 57 624 729 1059	Rb	3	o	0	9	95	113	44	
Y 97 65 91 73 31 37 16 Zr 469 621 620 319 190 127 134 Nb 18 13 19 12 13 12 4 Be 51 31 14 57 624 729 1059	Sr	275	121	230	238	55	206	123	
Zr 469 621 620 319 190 127 134 Nb 18 13 19 12 13 12 4 Be 51 31 14 57 624 729 1059	Y	97	65	91	73	31	37	16	
Nb 18 13 19 12 13 12 4 Be 51 31 14 57 624 729 1059	Zr	469	621	620	319	190	127	134	
Be 51 31 14 57 624 729 1059	ΝЬ	18	13	19	12	13	12	4	
	Be	51	31	14	57	624	729	1059	

Tab. 1: Haupt- und Spurenelementgeochemie der Gneise.

Probe	KK 02	SK 04	PO 05	SÖL 04	PO 06	GR 04	GR 10
Gruppe	1	1	1	1	2	2	
Gesteinstyp	Gra-Amph.	Gre-Amph.	Amph.	Amph.	Gre-Amph.	Gra-Amph.	Metemergel
Protolith	Gabbro	Gabbro	Gabbro	Gabbro	Diorit	Diorit	Sediment
sio ₂	48,71	48,71	49,87	48,85	50,74	51,28	53,13
TiO ₂	1,62	1,84	0,91	1,24	3,23	2,08	1,55
AI203	14,20	14,49	15,91	15,14	13,84	13,87	17,83
Fe ₂ 0 ₃	2,87	2,62	2,56	2,94	3,28	4,51	17,19
FeO	9,15	9,58	6,02	8,70	10,92	7,81	n.b.
MnO	0,22	0,21	0,18	0,16	0,36	0,20	0,23
MgO	6,65	7,12	8,22	7,20	4,55	5,37	1,83
C•0	9,93	10,94	12,43	10,15	8,24	7,53	4,35
Na₂O	3,38	3,00	1,74	3,63	3,37	5,01	2,06
κ₂ο	0,80	0,20	0,09	0,17	0,16	0,51	1,35
P205	0,19	0,22	0,09	0,13	0,70	0,27	0,35
LOI	2,25	1,29	1,79	1,88	0,93	1,86	0,45
Σ Gew.%	99,86	100,22	99,81	100,20	100,32	100,29	100,32
co2	0,13	0,13	0,00	0,13	0,00	0,01	n.b.
so ₂	0,00	0,31	0,00	0,40	0,00	0,00	n.b.
v	325	344	217	223	364	334	320
Cr	151	274	401	384	25	56	55
Co	77	108	38	108	42	78	18
NI	51	82	149	98	22	30	18
Cu	4	81	25	20	12	17	36
Zn	102	97	80	64	149	57	158
Ga	23,5	17,9	16,2	16,0	21,8	20,3	19,4
Rb	27	6	0	2	2	9	60
Sr	112	140	188	25	202	203	237
γ	42	33	20	46	66	42	26
Zr	118	96	67	102	243	174	184
Nb	11	6	1	6	13	9	7
Ba	89	71	29	19	117	109	379

Tab. 2: Haupt- und Spurenelementgeochemie der Amphibolite.

Probe	GRO 03	PO 01	SÖL 01	SÖ 04	BES 03	GRK 02	
Gruppe	1	1	1	2	2	2	
Name	Eklogit	Eklogit	Eklogit-Amph.	Eklogit	Eklogit	Eklogit	
Protolith	Gabbro	Gabbro	Diorit	Gabbro	Gabbro	Diorit	
SiO ₂	43,65	49,73	54,73	49,41	51,02	55,35	
TiO2	2,10	1,70	1,85	1,04	0,81	0,85	
Al ₂ O ₃	16,43	14,53	14,06	18,60	16,51	17,58	
Fe ₂ 0 ₃	2,59	2,14	3,19	1,84	1,58	9,32	
FeO	12,11	9,01	8,61	6,95	7,42	n.b.	
MnO	0,22	0,17	0,19	0,15	0,16	0,17	
MgO	9,22	6,96	4,03	7,16	8,16	4,99	
CaO	10,75	11,93	9,09	10,08	8,78	8,27	
Na ₂ O	1,99	2,69	2,34	3,22	2,48	2,90	
κ ₂ ο	0,08	0,03	0,12	0,22	1,02	0,51	
P205	0,04	0,13	0,39	0,18	0,09	0,16	
LOI	0,88	1,02	1,67	1,46	2,15	0,31	
Σ Gew.%	100,07	100,06	100,27	100,31	100,19	100,41	
coz	0,10	0,10	0,10	0,22	0,15	n.b.	
so ₂	0,09	0,00	0,00	0,06	0,15	n.b.	
v	486	465	219	230	244	224	
Cr	130	194	85	213	459	94	
Co	149	35	112	106	83	28	
Ni	113	58	23	96	104	38	
Cu	72	2	1	77	55	22	
Zn	115	39	36	101	108	88	
Ga	20,7	19,6	20,9	19,5	17,3	18,2	
Rb	4	3	3	5	35	15	
Sr	237	172	328	592	154	443	
Y	24	28	67	13	27	19	
Zr	37	92	281	40	91	94	
Nb	4	3	13	2	2	5	
Ba	28	16	54	148	276	379	

Tab. 3: Haupt- und Spurenelementgeochemie der Eklogite.

Probe	SA 01	5A 02	8 A 03	SA 04	SA 05	SA 08	SA 07	SA 08	SA 09	SA 10
Gruppe	1	2	4	2	3A	4	4	38	3B	ЗA
Gestains- typ	emphibolitie. Metagabbro	Hbl.Gr-Gneis/ Amphleolit	fleckiger Amph/bolit	Horn- blendit	haller Gnela	Biotit-Gnele/ Amphibolit	heller Granat- Gnele	diunider Gneis	Biotit- gnels	Ep-Hbl· Ginels
80 ₂	40,78	43,60	69,21	43,90	64,18	62,12	66,92	62,90	52,65	61,86
TiO2	0,74	0,64	0,64	0,81	0,67	0,60	0,39	0,93	1,07	0,36
a ₂ 03	16,43	21,80	17,36	19,67	22,30	17, 17	15,89	17,69	17,04	21,88
F0,03	2,83	3,41	3,10	3,54	1,63	2,12	1,71	3,84	2,68	2,96
F=0	7,86	4,63	2,40	6,64	2,32	3,36	2,14	4,70	6,18	2,89
MnO	0,12	0,11	0,10	0,12	0,08	0,13	0,14	0,16	0,13	0,10
Mg0	16,66	7,44	2,63	9, 10	2,74	2,30	1,78	4,70	6,69	3, 17
C=0	8,05	12,02	6,03	12,82	8,31	4,30	3,83	8,37	8,55	7,82
Ne ₂ O	1,37	2,11	4,60	1,80	6,96	6,11	4,69	3,76	4,28	4,02
к ₂ 0	2,62	0,76	1,47	0,23	0,10	1,33	1,40	0,90	2,26	1,30
P206	0,10	0,07	0,12	0,10	0,33	0,28	0,13	0,18	0,25	0,04
LOI	4,35	3,80	2,65	2,76	1,86	1,37	1,82	2,36	1,93	2,82
Σ Gew.%	99,10	100,27	100,41	100,28	100,34	100,15	100,85	100,37	88,59	100,40
co2	0,01	0,27	0,04	0, 16	0,49	0,13	0,31	0, 14	1,92	0,62
80 ₂	0,00	0,00	0,01	0,00	0,02	0,04	0,00	0,38	0,01	0,00
v	190	212	124	216	66	62	49	229	172	167
Cr	863	112	28	1 3 3	21	17	24	64	166	19
c.	95	62	9	60	17	10	6	74	46	63
N	332	63	16	64	14	10	12	16	68	12
Cu	2	26	11	6	7	10	4	45	16	11
Zn	96	54	63	62	23	68	60	104	92	66
Ge	12,5	17,8	19,6	16,7	18,1	19,6	14,1	17,0	19,7	16,7
Ro	128	27	30	6	0	32	39	23	42	42
87	47	679	435	562	872	404	333	360	467	302
Y	16	10	18	0	10	19	11	23	20	12
Zr	19	32	97	30	107	103	112	65	122	23
NID	1	1	з	1	з	з	з	4	5	0
Be	636	102	425	44	41	298	360	201	787	347

Tab. 4: Haupt- und Spurenelementgeochemie der bimodalen Wechselserie.

Die Ergebnisse der 1. Gruppe sind neu bzw. noch nicht belegt, während die 2. Gruppe eindeutig zu den ordovizischen Gneisen von MAZZOLI & SASSI (1992) gehört. Für die Amphibolite der SEZ (Tab. 2) ist ebenfalls ein tholeiitischer Trend nachweisbar. Dabei lassen sich Gabbros (1) von gabbroiden Dioriten (2) unterscheiden. Alle Gesteine sind quarz- und olivinnormativ. Damit bestätigen unsere Resultate die Angaben von MOGESSIE et al. (1985, 1986).



 Abb. 3: Pearce-Diagramm (Rock/MORB) für die Gesteine der BWS; Normierungswerte nach PEARCE (1983 b). Legende: Gruppe 1: Metagabbro; Gruppe 2: ol-normative (Meta-) High-Alumina-Basalte; Gruppe 3 B: qz-normative (Meta-) High-Alumina-Basalte; Gruppe 4: (Meta-) Andesite und Dacite.



Abb. 4: Nomenklatur der Calcium-Amphibole aus dem Arbeitsgebiet nach LEAKE (1978).

Die Eklogite (Tab. 3) weisen hohe AI_2O_3 -Gehalte (Abb. 2) auf und zeigen einen eindeutigen tholeitischen Trend. Alle Proben sind olivinnormativ. Diese Ergebnisse decken sich gut mit den Angaben von MILLER (1970). Es lassen sich dabei Eklogite mit gabbroidern Charakter (1) von Eklogiten mit eher gabbroid-dioritischem Charakter (2) unterscheiden. Die Proben der BWS (Tab. 4) lassen sich in 4 Gruppen (Abb. 3) unterteilen. Es gibt in diesen Gruppen 2 Trends: olivinnormativ (basaltisch) und quarznormativ (andesitisch)! Die Gruppe 1 wird vertreten von einem extrem olivin- und nephelinnormativen Metagabbro. Gruppe 2 sind olivin-, diopsid- und nephelinnormative Meta-High-Alumina-Basalte. Die Meta-Plagiogranite der Gruppe 3 A sind deutlich hypersthenund diopsidnormativ! Gruppe 3B besteht aus Meta-High-Alumina-Basalte, die eher quarznormativ sind. Die 4. Gruppe besteht aus quarz- und hypersthennormativen Meta-Andesiten und Meta-Daciten.

Die Probe GR 10 (Tab. 2) ist ein Metamergel, der im südliche Teil des Arbeitsgebietes vorkommt. Diese Probe besitzt eine ähnliche Chemie wie ein Amphibolit, hat aber höhere Fe- und Al-Gehalte. Ein deutlicher Unterschied zu den Amphiboliten sind auch die hohen Ba- und Sr-Werte.

Petrologie

Die Amphibole wurden in der SEZ und der BWS untersucht und verglichen. In beiden Serien kommen Pargasite als Vertreter mit dem höchsten Amphibol-Metamorphosegrad vor. Die ebenfalls gefundenen Hastingsite werden zum Rand hin immer magnesiumreicher und und bestehen am Rand nur noch aus Edenit.

MOGESSIE et al. (1986) dokumentiert ähnliche Ergebnisse für die Amphibolite im zentralen Ötztal. Eine maßgebliche Rolle bei der Amphibolzusammensetzung spielen die Edenit- und Tschermakitsubstitution ([(Mg, Si)(Al, Fe)_1]), sowie die Eisensubstitutionen. In Hastingsite wird vermehrt auf der C-Position Fe^{2+} für Mg und Fe^{3+} für Al eingebaut. Der Übergang von Hastingsit zu Mg-Hastingsit bedeutet ein Abbau der Fe^{2+} Konzentration und eine unverändert (-steigende) Fe^{3+} -Konzentration. Durch Zunahme des Fe^{3+} -Gehaltes wird eine Abnahme der Metamorphosebedingungen angezeigt (MOGESSIE, 1986). Dieser Einbau wird kontrolliert durch:

- 1. Sauerstoff-Fugazität Temperatur und
- P_{fluid} Temperatur, d.h. je höher die Temperatur, desto weniger Fe³⁺ wird eingebaut und es bilden sich mit der Zunahme der Temperatur bzw. von P_{fluid} folgende Amphibole: Aktinolith - Hornblende pargasitische Hornblende - Pargasit (FRANK et al., 1987).

Im Arbeitsgebiet konnte ein retrograder Pfad mit Hilfe dieser drei Komponeten Pargasit-Hastingsit-Edenit (Abb. 4) nachgewiesen werden, d.h. es läßt sich die kontinuierliche Abnahme der Metamorphosebedingungen von der prävariszischen Eklogitfazies in die eoalpine Amphibolitfazies mit Hilfe dieser Mineralen dokumentieren. Die Edenit-Komponente wurde hervorgerufen durch die alpidische Metamorphose, die in diesem Teilgebiet der ÖSM Amphibolitfazies erreichte. In der BWS scheinen die Mg-Hastingsite bzw. die Pargasite prograd entstanden zu sein, während die Mg-Hastingsite der SEZ retrograd aus Pargasiten entstanden sind.

Clinopyroxen (Augit) + Plagioklas + $H_2O \Leftrightarrow$ Hornblende (Pargasit) + Quarz



Abb. 5: Im Granatdreieck mit den Grenzen von SOBOLEV (1972) und COLEMAN et al. (1965) kann man die eklogitischen Granate der SEZ (GRO 02) deutlich von den Granulitischen der BWS (SA 13) unterscheiden. Es existieren aber auch granulitische Granate in der SEZ (GRK 02).

Die Bildung der Pargasite würde nicht der Einordnung dieser metamorphen Phasenvergesellschaftung in eine untere Granulitfazies widersprechen.

Bei den Granaten des tholeiitischen Trends kann man Folgendes beobachten: Die Granate der Eklogit-Proben fallen in das Feld (Abb. 5) der eklogitischen Granate, während die Granate von PO 06 und SK 05 im Feld (Abb. 5) der granulitischen Granate (SOBOLEV, 1972) liegen. Die Probe GRO 02 weist den höchsten Pyropgehalt auf. SK 05 hat die höchsten Almandingehalte. Von den Eklogiten zu den Amphiboliten bedeutet dies eine Zunahme des Almandin- und eine Abnahme des Pyropgehaltes bei ungefähr gleichbleibender Grossularkomponente. Die Granate der BWS liegen alle im Feld (Abb. 3) der granulitischen Granate und zeigen somit einen völlig anderen Granattrend. Bei all diesen Granaten bleibt die Pyropkomponente relativ konstant. Hier variieren nur die Almandin- und Grossularwerten. Die Gesteinschemie ist dabei fast homogen. Die Granate der metapelitischen Probe GR 10 zeigen die höchsten Almandin- (70 Mol. %) und die niedrigsten Grossularwerte (16 Mol. %). Auch diese Granate liegen im Feld (Abb. 5) der Granulite nach SOBOLEV (1972).

Die Granate in den Ötztal-Amphiboliten wurden von MOGESSIE et al. (1986) eingehend untersucht. Anhand von Granatprofilen dokumentiert er zwei Stadien von Granatwachstum. Der Kern repräsentiert eine ältere, niedriggradigere Metamorphose, während der innere Rand ein jüngeres, hochgradiges Ereignis nachzeichnet. Für die Granate in den Ötztal-Eklogiten gilt Ähnliches. Für die eklogitischen Granate im Ötztal wird eine Pyrop-Almandin-Grossular-Zusammensetzung mit einem hohen Pyropanteil dokumentiert (MILLER, 1970).

COLEMAN et al. (1965) unterteilen ihr Granatdreieck in drei Felder (Abb. 5): Die Granate von GRO 02 fallen mitten in das Feld der Gruppe B und bestätigen somit ihre schon angesprochene, eklogitische Enstehung. Auch für GRK 02 und PO 01 gilt dies, obwohl sie in den Grenzbereich zwischen Gruppe B und C fallen. PO 06 plottet im Bereich der Amphibolite (1) und Granulite (2), aber entlang der Linie des tholeiitischen Trends. Wir können also innerhalb der tholeiitischen Proben einen kontinuierlichen Ersatz von Mg durch Fe²⁺ und Mn beobachten. Die Proben der BWS liegen im Bereich der Granulite und somit in der Gruppe C. Auch die Granate der Probe GR 10 liegen nach COLEMAN (1965) im Bereich der Granulite und geben damit ein wichtigen Hinweis auf die Existenz granulitischer Metamorphosebedingungen im Arbeitsgebiet. Das von SOBOLEV (1972) entworfene Granatdreieck unterstützt mit seinen Ergebnissen diese Aussage.

Pyroxene wurden ausschließlich in der tholeilitischen Serie gefunden. In GRO 02 liegen die Pyroxene in Wechsellagerung mit einer Lage aus Granaten, einem (Plag-Hbl)-Filz und Tremoliten vor. Sie können als große Kristalle mit hohen, anormalen Interferenzfarben und der typischen 90°-Spaltbarkeit beobachtet werden. In PO 01 sind sie hingegen nur noch als weiße, kleine Punkte in einem grau-grünen Filz (Plag + Cpx + Hbl) identifizierbar. Ein anderes Bild ergibt sich bei GRK 02. Die Pyroxene bilden hier einen rötlich-gelben Reaktionssaum um große, idiomorphe Quarze, die wiederum in einem dichten, grünen Filz (Plag + Cpx + Hbl) schwimmen.

Es treten verschiedene Generationen von Pyroxenen auf. Nach MATTHES et al. (1974) wird die ursprüngliche Basaltzusammensetzung $Cpx_1 + OI + Plag_{(An60-70)}$ unter eklogitfaziellen Bedingungen in Cpx_2 (Omphacit) + Granat + Quarz + Rutil umgewandelt. Der Omphacit besitzt dann einen durchschnittlichen Jadeitgehalt von 30 - 40 Mol. %. Auf dem retrograden Metamorphosepfad bildet sich aus dem Omphacit eine symplektitische Diablastik aus Hbl + $Cpx_3 + Plag$.

Die PO 01-Pyroxene werden von uns aufgrund ihrer Lage im Filz dieser Diablastik (Cpx₃) zugeordnet. Ihr Jadeit-Gehalt beträgt nur noch zwischen 2.7 - 4.8 Mol. %. In GRO 02 haben die Pyroxene dagegen einen relativ hohen Jadeit-Gehalt (10 - 20 Mol. %). Aufgrund ihres guten Habitus und der Begleitminerale charakterisieren wir sie als Relikte der Pyroxene der Gruppe Cpx₂. Der niedrige Na₂O-Gehalt (\sim 2.5 Gew. %) zeigt an, daß diese Pyroxene (ehemalige Omphacite ??) sich in Richtung

Diopsid-Augit und Albit aufgelöst haben: **Omphacit**_(xJd) + **Quarz** ⇔ Diopsid + Albit. Die Pyroxene der Plagioklas-Eklogite (GRK 02) treten als Säume um große Quarze auf und deuten auf ein Ungleichgewicht hin. Die Pyroxene sind alle metamorphe Pyroxene und repräsentieren nur noch reliktisch den Mineralbestand der ursprünglichen, basischen Zusammensetzung.



Abb. 6: Reliktisches Korundmineral (Größe $\sim 50 \,\mu$ m) im Kern einer Korona-Struktur aus Amphibolen; eingebettet in einen Serizitfilz mit Plagioklasen und Epidoten.

In vier Proben (GRK 02, SÖ 04, BES 03, GR 10) treten Disthene auf. In den eklogitischen Proben zeigen die Disthene eine Einfachverzwillingung und liegen isoliert in einem grau-grünen diablastitischen Filz (Hbl + Cpx + Plag). In GR 10 zeigen die Disthene keine Verzwillingung. Außerdem sind sie schlierig zerrissen bzw. deformiert. Plagioklase, Chlorite und Muskovite in der Nachbarschaft zeigen die gleichen Deformationserscheinungen. In der gleichen Probe kommen große Staurolithe mit bis zu 0.26 Gew. % ZnO vor.

Die Disthene wurden vermutlich ebenfalls unter eklogitfaziellen Bedingungen gebildet: Granat + Omphacit + Quarz + Plagioklas + Rutil + Disthen. Plagioklase und Klinopyroxene können in einem schmalen P-T-Bereich an der Grenze der Granulit- zur Eklogitfazies koexistieren (CARSWELL, 1990).

Das erste Auftreten von Staurolith in den Metapeliten wird durch einen erhöhten ZnO-Gehalt kontrolliert wird (HOINKES, 1981). Der ZnO-Gehalt im Staurolith führt zu einer Verschiebung der Gleichgewichtsbedingungen zwischen Staurolith und Granat: Granat + Chlorit + Muskovit = Staurolith + Biotit + Quarz + H₂O (HOINKES, 1981). Der Granat hat sich vorher aus der Reaktion Chlorit + Muskovit + Quarz = Granat + Biotit + H₂O gebildet! HOINKES (1981) nimmt deshalb folgende, kombinierte, eoalpine Reaktion an: Chlorit + Paragonit + Quarz = Staurolith + Disthen + Plagioklas + H₂O! Diese Mineralvergesellschaftung konnte im Arbeitsgebiet beobachtet werden. Lediglich der Paragonit ließ sich nur als kleiner "Zwickel" in einem Granat der Probe PO 06 nachweisen. Allerdings ergaben Messungen der Muskovite in der Probe GR 10 einen erhöhten Na₂O-Gehalt (~1.2 Gew. %), d.h. eine Paragonit-Komponente ist in den Muskoviten enthalten. Wir ordnen deshalb diese Mineralvergesellschaftung - voran die Disthene und Staurolithe - der Amphibolitfazies der eoalpinen Metamorphose zu !

In der Probe SA 02 taucht ein ca. 50 μ m großer Korund-Kern in einer Koronastruktur auf (Abb. 6). Er zeigt die typische, strukturell bedingte Teilbarkeit, die teilweise zerstört ist. Der Korund ist eingebettet in einen serizitischen Filz, welcher von Plagioklasen, Epidoten und Amphibolen umgeben ist. Er führt geringe Spuren von Cr₂O₃, TiO₂ und Fe₂O₃. Für die Entstehung des Korundes könnten folgende Reaktionen möglich sein:

> 1. Margarit \Leftrightarrow Anorthit + Korund + H₂O 2. Paragonit \Leftrightarrow Albit + Korund + H₂O

Metamorphosebedingungen

In der Literatur werden drei Metamorphosen für das Altkristallin der Ostalpen dokumentiert:

- I. Eklogitmetamorphose um 497 Ma (SÖLLNER & GEBAUER in CARSWELL, 1990)
- II. Variszische Metamorphose (Amphibolitfazies) um 270 300 Ma (HOINKES & THÖNI, 1982)
- III. Eoalpine Amphibolit-Metamorphose um 95 Ma (FRANK & HOINKES et al., 1987)

Die Eklogitfazies ist schwer nachzuweisen, da die Eklogite sich retrograd in Amphibolite umgewandelt haben. Im Arbeitsgebiet hat sich die Probe GRO 02/03 als am wenigsten retrograd überprägte Eklogitprobe erwiesen. Trotz des vorhin erwähnten Ungleichgewichtes wurde von uns versucht, mit Hilfe von den mehr als reliktischen Omphaciten und Granatkernen eine P-T-Bestimmung durchzuführen. Durch Anwendung des Pyroxen- und Granat-Thermometer von ELLIS & GREEN (1979) läßt sich bei einem angenommenem Druck von 13 - 15 kbar (angegeben von MILLER in CARSWELL, 1990) eine Temperatur von ca. 600° C errechnen. Da
dieser Wert recht gut zur Eklogitmetamorphose passt, wurde er von uns mit dem nötigen Vorbehalt aktzeptiert.

Mit dem Thermometer von ELLIS & GREEN (1979) läßt sich für die variszische Metamorphose bei einem angenommenen Druck von 8 kbar (~ Granulitfazies) eine Temperatur von ca. 675° C errechnen. Diese Temperatur läßt sich einerseits in einem "reinen" Eklogit PO 01, andererseits auch in einem "plagioklas-kummulierten" Eklogit GRK 02 errechnen. In der letzteren Probe kann ein Druck von ca. 7 kbar mit dem Barometer von ARANOVICH & PODLESSKIY (1982) nachgewiesen werden. Dieses Barometer definiert in der metapelitischen Probe GR 10 den Druck mit ca. 4.7 kbar. Da in dieser Probe Disthen vorkommt, dürfte dieser Wert den Minimaldruck angeben. In diesem Metasediment läßt sich mit dem Granat-Phengit-Thermometer von GREEN & HELLMAN (1982) für die eoalpine Metamorphose eine Temperatur von ca. 560° C errechnen. Dieser Wert (540 - 550° C) läßt sich mit verschiedenen Granat-Hornblende-Biotit-Thermometern [HOINKES (1986); PERCHUK et al. (1983)] in der BWS gut bestätigen.

Mit Hilfe der an der Mikrosonde gemessenen Elementkonzentrationen wurden die Minerale des Arbeitsgebietes normiert, sowie deren jeweilige Aktivitätskoeffizienten errechnet. Diese Werte und die entsprechenden Mineralparagenesen wurden im NMASH-System von P-Tax (BERMAN, 1988, BROWN et al., 1988) verarbeitet und als P-T-Diagramm (Abb. 7) dargestellt. Folgendes ergab sich hieraus:

Ein engbegrenzter Bereich (schraffiertes Dreieck) zwischen 16 - 18 kbar bzw.
 600° C repräsentiert die Eklogitfazies. Er wird von folgenden Reaktionen kontrolliert:

A: $3 \text{ MCtd} + 2 a\Omega z = 3 \text{ W} + Py + 2 \text{ Ky}$ B: $Ab = Jd + a\Omega z$ C: $6 Zo = 3 \text{ W} + a\Omega z + 5 \text{ Ky} + 4 \text{ Gr}$

- II. Ein weiteres Feld (vertikal liniert) dokumentiert epidotführende Reaktionen zwischen 2 16 kbar bzw. 575° 700° C. 4 Reaktionskurven bilden die Grenzen:
 A: 3 MCtd + 12 Zo = 9 W + 12 Ky + 8 Gr
 B: MCtd + 8 Zo = 5 W + 8 Ky + 5 Gr + Di
 C: 3 W + αQz + 5 Ky + 4 Gr = 6 Zo
 - **D**: 4 W + 6 Ky + 4 Gr + Ab = Pg + 6 Zoi
- III. Das nächste Feld (horizontal liniert) schließt an Feld II an, allerdings mit höheren Temperaturen (650° 700° C) und niedrigeren Drücken (2 11 kbar). In diesem Feld verschwinden allmählich die Epidot-Reaktionen:
 A: Pg + 6 Zo = 4 W + 6 Ky + 4 Gr + Ab
 B: 6 Zo = 3 W + aQz + 5 Ky + 4 Gr !

Die Granulitfazies läßt sich ungefähr in den Bereich einordnen, in dem das Feld III spitz ausläuft und an Feld II angrenzt. Die Untergrenze bildet der Übergang Sill zu Ky, die Obergrenze die Reaktion 2 Dia (a = 1.0) = Co + W ! Wird bei der Diaspor-Korund-Reaktion die Aktivität halbiert, wird die Reaktion zu niedrigeren Tempera-

turen verschoben und liegt nicht mehr im Bereich der Granulitfazies. Deshalb wurde unter Einbezug aller Hinweise auf eine mögliche Granulitfazies die Aktivität für diese Reaktion als 1 angenommen. Das Stabilwerden des Korundes konnte durch das Auffinden des erwähnten Minerals dokumentiert werden. Die eoalpine Amphibolitfazies hat ihren Platz rechts vom Al_2SiO_5 -Triplepunkt (bei ~ 550° C) und links der Reaktionskurve 3 MCtd + 2 $a\Omega z = 3$ W + Py + 2 Ky.



Abb. 7: Mit P-Tax und der gemessenen Mineralchemie, sowie mit den sich daraus ergebenden Aktivtäten der Minerale wurden metamorphe Mineralreaktionen im NMASH-System errechnet und als P-T-Diageamm dargestellt. Die Diaspor-Korund-Reaktion wurde mit verschiedene Aktivitäten (a = 0,5/1) modelliert, um einen besseren Überblick hinsichtlich der Stabilität des Korundes zu gewinnen.

Zusammenfassung und Diskussion

Die tektonischen Zweiteilung des Gebietes Sattelalm-Hochsölden wird durch geochemische Untersuchungen bestätigt (KOZIOL, 1994). Der südliche Teil wird aus sauren bis intermediären Metapeliten (Metagrauwacken, -arkosen) und Metarhyolithen (Biotitaugengneise, Serizitgneise) aufgebaut. Der Nordteil besteht aus den basische Gesteinen - untergeordnet auch aus Gneisen - der SEZ und den Metavulkaniten der BWS. Die Grenze zwischen den sauren und basischen Gesteinen wird von einem steilstehenden Marmorband gebildet, das eine alte Mylonitzone darstellt. Dieses Band ist Fortsetzung des Pirchelbachmarmors aus dem Pollestal, der nachweislich eine alte Suturzone repräsentiert (MOGESSIE et al., 1988).

Die beiden räumlich getrennten Gneisgruppen lassen sich auch geochemisch unterscheiden: Die SEZ-Gruppe besteht aus Gneisen, die einen tholeiitischen Trend zeigen. Sie könnten die sauren Restschmelzen der tholeiitischen Sequenz der SEZ darstellen und bilden den Gegensatz zu den kalkalkalinen, ordovizischen Gneisen aus dem Süden, die aus Magmen mit kontinentaler Krusten-Kontamination entstanden sind (MAZZOLI & SASSI, 1992).

Die Amphibolite sind aus den Eklogiten im Verlaufe eines retrograden Metamorphosepfades entstanden. Sie zeigen einen tholeiitischen Trend mit einem bimodalen Gesteinschemismus (Gabbro-Diorit). Alle Proben liegen im Gebiet der SEZ und zeigen geochemische Signaturen ozeanischer Kruste. Bei den Eklogiten existieren Proben mit gabbroidem und mehr dioritischem Chemismus. Die gabbroiden Eklogiten sind aus "reinem", basaltischen Material (Abb. 5) im Verlauf einer Eklogitfazies entstanden und können als "high Ti-Kyanite-free eclogites" (MILLER, 1988) bezeichnet werden. Die dioritschen Gesteine dagegen sind "low Ti-Kyanite bearing eclogites" (MILLER, 1988) und haben sich unter granulitfaziellen Bedingungen aus einem Plagioklas-Pyroxen-Kumulat (Abb. 5) gebildet. Zusammengefasst gesehen, bilden die Amphibolite und Eklogite eine N-MORB-ähnliche Fraktionierungsfrequenz und repräsentieren Relikte ozeanischer Kruste.

In der BWS lassen sich vier geochemische Gruppen unterscheiden: Metagabbros, Meta-High-Alumina-Basalte, metaandesitische bis -dacitische Proben und Meta-Plagiogranite. Wir haben es hier insgesamt mit einer metavulkanischen Serie zu tun, die aus einem bimodalen Vulkanismus entstanden ist.

Mit der Mineralchemie wurde versucht, die Trends der Gesamtgesteinsproben zu untermauern und die verschiedenen Minerale einer Fazies zu zuordnen. Bei den Amphibolen findet sich ein retrograder Pfad (Pargasit-Hastingsit-Edenit), d.h. eine kontinuierliche Abnahme der Metamorphosebedingungen ist dokumentierbar. Die Granate der BWS fallen alle in das Granulit-Feld und zeigen damit einen völlig gegensätzlichen Trend zu den Granaten der "echten" Eklogite. In diesen Granulit-Feld liegen auch die "Plagioklas-Eklogite". Bei den Pyroxenen lassen sich zwei metamorphe Generationen nachweisen. Diese repräsentieren allerdings nur noch reliktisch den Mineralbestand der ursprünglichen Zusammensetzung. Die Pyroxene der Probe GRK 02 haben sich als Ränder um Quarze gebildet und könnten ein Resultat der Temperaturerhöhung im Bereich der Granulitfazies sein. Die Rutile lassen sich eindeutig der Eklogitfazies zuordnen.

Eine große Bedeutung hat der gefundene Korund: Dieses Mineral ist der wichtigste Hinweis darauf, daß die Metamorphose in den aluminiumreichen Gesteinen der

BWS zumindest die Grenze von der Amphibolitfazies zur Granulitfazies erreicht hat. Ein weiterer Hinweis für die "Granulitfazies" ist die Beobachtung von Quarzentmischungen in Feldspäten der Probe SA 02. Hier kommen keine "freien" Quarzminerale vor, d.h. die Quarzexsolutionen sind möglicherweise durch eine Temperaturerhöhung entstanden.

Bei verschiedenen Mineralen (Amphibole, Granate, Epidote) spielt die Eisensubstitution eine wichtige Rolle. Durch die Änderung des Fe^{2+}/Fe^{3+} -Verhältnisses in den jeweiligen Mineralgenerationen innerhalb einer Mineralgruppe kann man annehmen, daß die Sauerstoffugazität (f_{O2}) - unter Berücksichtigung der f_{O2} -Abhängigkeit von Druck und Temperatur - sich geändert hat, d.h. stärkere Oxidation durch höhere Sauerstoffugazität. Dies könnte ein weiterer Hinweis auf unterschiedliche Metamorphosebedingungen sein!

Im Arbeitsgebiet kann man dokumentieren, daß die Spuren der 1. Eklogit-Metamorphose durch die beiden nachfolgenden Metamorphosen weitgehend verwischt sind. Die letzte Metamorphose (Eoalpin) läßt sich dagegen gut nachweisen und berechnen. Schwierig dagegen ist die mittlere, variszische Metamorphose. In der Literatur (MOGESSIE et al., 1986; FLÜGEL & FAUPL, 1987) wird diese Metamorphose vielfach in die Amphibolitfazies gesteckt. Im Arbeitsgebiet gibt es nun einige Hinweise darauf, daß diese Metamorphose zumindest kurzfristig die Granulitfazies erreicht hat. Dies dokumentieren auch die erwähnten Thermometer und Barometer.

Alle geochemischen und petrologischen Hinweise zusammen untermauern die These, daß die variszische Amphibolitfazies, zumindest in diesem Teil des Ötztales, granulitfazielle Bedingungen erreicht hat. Die Bedingungen dürften sich ungefähr an der Grenze zwischen Oberer Amphibolit- und Unterer Granulitfazies bewegt haben.

Danksagung

Die Autoren möchten sich bei all jenen bedanken, die diese Arbeit unterstützt haben: Prof. Dr. Christine Miller (Innsbruck); Dr. Uwe Altenberger; Gerald Anthes; Romain Bousquet (Paris); Christiane Dannat; Karin Eusterhues; Nora Groschopf; Claudia Koziol; Marianne & Dr. Dietrich Koziol (Ludwigshafen); Andreas Kronz; Mengist Teklay Berhe; Stefan Wilhelm u.v.a.

Literatur

- ARANOVICH, L.Y., PODLESSKIY, K.K (1980): The garnet-plagioclase barometer. -Doklady, Earth and Science Sections, <u>251</u>, 101 - 103.
- BERMAN, R.G. (1988): Internally consistent thermodynamic data for minerals in the system Na₂O/K₂O/CaO/MgO/FeO/Fe₂O₃/Al₂O₃/SiO₂/H₂O/CO₂. J. Petrol., <u>29</u>, 445.
- BROWN, T.H., BERMAN, R.G., PERKINS, E.H. (1988): GEOCALC: software package for calculation and display of pressure-temperature-composition phase diagrams using an IBM or compatibel personal computer. - Comput. Geosci., <u>14</u>, 279 - 289.

CARSWELL, D.A. (1990): Eclogite facies rocks. - 395 S., London: Blackie.

- COLEMAN, R.G., LEE, D.E., BEATTY, L.B., BRANNOCK, W.W. (1965): Eclogites and Eclogites: Their Differences and Similarities. - Bull. geol. Soc. Amer., <u>76</u>, 483 - 508.
- ELLIS, D.J., GREEN, D.H. (1979): An experimental study of the effect on Ca upon garnet-clinopyroxene Fe-Mg exchange equilibria. - Contrib. Mineral. Petrol., <u>71</u>, 13 - 22.
- FLÜGEL, H.W., FAUPL, P. [Hrsg.] (1987): Geodynamics of the Eastern Alps. 418 S., Wien: Deuticke.
- FRANK, W., HOINKES, G. et al. (1987): The Austroalpine Unit West of the Hohe Tauern etc. - In: FLÜGEL, H.W., FAUPL, P. (Hrsg.): Geodynamics of the Eastern Alps, 179 - 225.
- GREEN, T.H., HELLMAN, P.L. (1982): Fe-Mg partioning between coexsting garnet and phengite at high pressure, and comments on a garnet-phengite geothermometer. - Lithos, <u>15</u>, 253 - 266.
- HEINISCH, H., SCHMIDT, K. (1982): Zur Genese der Augengneise im Altkristallin in den Ostalpen. - N. Jb. Geol. Paläont. Mh., <u>1982</u>, 211 - 239.
- HOINKES, G. (1981): Mineralreaktionen und Metamorphosebedingungen in Metapeliten des westlichen Schneebergerzuges und des angrenzenden Altkristallins (Ötztaler Alpen). - Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt., <u>28</u>, 31 - 54.
- HOINKES, G., THÖNI, M. (1982): Zur Abgrenzung der kretazischen Amphibolitfazies im südlichen Ötztalkristallin. - Jber. 1981, Hochschulschwerpkt. S15, <u>3</u>, 87 - 91, Graz-Leoben.
- HOINKES, G. (1986): Effect of grossular-content on the partioning of Fe and Mg between garnet and biotite. An empirical investigation on the staurolite-zone samples from the Austroalpine Schneeberg Complex. - Contrib. Mineral. Petrol., <u>92</u>, 393 - 399.
- HOERNES, S., HOFFER, E. (1973): Der Amphibolitzug des mittleren Ötztales (Tirol). - Veröff. Mus. Ferdinandeum, <u>53</u>, 159 - 180.
- KOZIOL, M. (1994): Geochemie, Petrographie und Genese von Metamorphiten im zentralen Ötztal/Österreich.- unveröff. Diplomarbeit, Inst. f. Geowiss., Univ. Mainz, 131 S. + 89 S. Anhang.
- KOZIOL, M., OBERHÄNSLI, R. (1994): Neue Ergebnisse zur Geochemie und Metamorphose im Ötztal. - Beih. z. Eur. J. Mineral, <u>6</u>, 152.
- LEAKE, B. (1978): Nomenclature of amphiboles. American Mineralogist, <u>63</u>, 1023 - 1052.
- MATTHES, S., RICHTER, P. & SCHMIDT, K. (1974): Die Eklogitvorkommen des kristallinen Grundgebirges in NE-Bayern. N. Jb. Miner. Abh., <u>120</u>, 270 314.
- MAZZOLI, C., SASSI, R. (1992): New chemical data on the upper ordovician acidic plutonism in the austrides of the eastern alps. In: CATMIGNAM, I., SASSI, R. (Hrsg.): Newsletter IGCP, Nr. 276, <u>5</u>, 263 277.
- MILLER, C. (1970): Petrology of some eclogites and metagabbros of the Oetztal Alps, Triol, Austria. Contrib. Mineral. Petrol., <u>28</u>, 42 56.
- MILLER, C., STOSCH, H.-G., HOERNES, S. (1988): Geochemistry and orgin of eclogites from the type locality Koralpe and Saualpe, Eastern Alps, Austria. -Chem. Geol., <u>67</u>, 103 - 118.

- MOGESSIE, A., PURTSCHELLER, F., TESSADRI, R. (1985): Geochemistry of amphibolites from the Ötztal-Stubai-Complex (Northern Tyrol). - Chem. Geol., <u>51</u>, 103 - 113.
- MOGESSIE, A., PURTSCHELLER, F. (1986): Polymetamorphism of the Ötztal-Stubai Basement Complex Based on Amphibolite Petrology. - Jh. Geol. B.-A., <u>129/1</u>, 69 - 91.
- MOGESSIE, A., PURTSCHELLER, F., TESSADRI, R. (1988): Chromite and chrome spinel occurrences from metacarbonates of the Oetztal-Stubai Complex (northern Tyrol). - Mineral. Mag., <u>52</u>, 229 - 236.
- PEARCE, J.A. (1983a): A "users guide" to basalt dicrimination diagramms. -Unpubl. Report, The Open Milton University, 37 S., Milton: Keynes.
- PEARCE, J. A. (1983b): Role of the sub-continental lithosphere in magma genesis at active continental margins. - In: HAWKESWORTH C.J., NORRY M.J. (Eds.): Continental basalts and mantel xenoliths. - 230 - 249, Shiva: Nantwich.
- PERCHUK, L.L., LAVRENT'EVA, I.V. (1983): Experimental investigastion of exchange equilibria in the system cordierite-garnet-biotite. - In: SAXENA, S.K. (Eds.): Kinetics and Equilibrium in Mineral reactions. - Advances Physical Geochemistry, 199 - 239, New York: Springer.
- PURTSCHELLER, F. (1978): Ötztaler und Stubaier Alpen. 128 S., Berlin: Bornträger.
- SCHMIDT, K. (1965): Zum Bau der südlichen Ötztaler und Stubaier Alpen. Verh. Geol. B.-A., <u>G</u>, 199 - 213.
- SOBOLEV, V.S. (1972): The facies of metamorphism. Translation, A.C.T., Canberra.

Mitt.Österr.Miner.Ges. 140 (1995)

IST DER MINERALOGIEPROFESSOR KARL LUDWIG VON GIESECKE DER MITAUTOR DES LIBRETTOS VON MOZARTS ZAUBERFLÖTE, WIE FELIX KARL LUDWIG MACHATSCHKI IM JAHRE 1960 MIR GEGENÜBER MEINTE, ODER NICHT?

von

Martin KIRCHMAYER⁺

(eingelangt am 20. 4. 1995, angenommen am 27. 7. 1995)

Gewidmet der Erinnerung an Prof. Dr. Felix K. L. MACHATSCHKI aus Anlaß des 100. Geburtstages im Jahre 1995)

Zusammenfassung

Karl Ludwig von GIESECKE, Mineralogieprofessor in Dublin und Vizepräsident der Königlichen Akademie von Irland, sowie Mitglied vieler in- und ausländischer Gesellschaften ist nach mehreren Indizien und einem verschlüsselten Hinweis von MOZART in der Partitur der "Zauberflöte" vermutlich der Mitautor des SCHICKANE-DER allein zugeschriebenen Librettos.

Summary

Sir Charles Lewis GIESECKE, Professor of Mineralogy in Dublin and Vicepresident of the Royal Irish Academy as well as a member of many societies at home and abroad is according to a hidden notice given by MOZART in his score of the opera "Magic Flute" probably the co-author of the libretto, said to be written by SCHICKANEDER alone.

1. Vorgeschichte zur Titelfrage dieses Beitrages

Ca. 1960 gab mir der Mineralogie-Ordinarius MACHATSCHKI in Wien den Auftrag, einen Artikel über GIESECKE für die Neue Deutsche Biographie in München zu

Dr. Martin Kirchmayer
 Kirchstraße 16, D-69115 Heidelberg

schreiben. Der Verlag stellte mir als Theaterfachmann G. GUGITZ zur Seite; dieser meinte, G.'s Mitverfasserschaft sei zwar viel diskutiert worden, ist aber nicht erwiesen (GUGITZ & KIRCHMAYER, 1964). Ich habe mich in meiner Berufslaufbahn noch öfters mit der Mitverfasserschaft G.'s beschäftigt, auch mit der Frage, woher G., der eigentlich METZLER hieß, seinen Künstler- und später Karrierename herleitete. Jedoch kam ich zu keinem Ergebnis, einerseits weil damals die politischen Umstände keine Nachforschungen in der ehemaligen DDR erlaubten, andererseits weil mir Forschungsmittel für derartige Untersuchungen fehlten. So hinterlegte ich das unvollständige Manuskript im Joanneum in Graz, wo sich eine G.-Mineralien-sammlung befindet. Sie war offenbar auch Ausgang für MACHATSCHKI's Meinung; er stammte ja aus der Steiermark.

2. Was findet man in einer allgemein zugänglichen Literatur über GIESECKE?

In jeder Stadtbibliothek, also zugänglich für jederman, auch in Heidelberg, steht in den Regalen zumindest ein laufender Meter von Büchern über MOZART, und in den jeweiligen Zitaten damit gleichzeitig über GIESECKE. (Siehe Literaturverzeichnis am Ende dieses Beitrages.) Es schälen sich mehr oder weniger deutlich und genau verschiedene Ansichten über GIESECKE heraus: Basierend auf GIESECKES 's Lehrund Wanderjahre von 1781-1791, zunächst in Norddeutschland, dann in Süddeutschland und Österreich, woselbst GIESECKE studierte, schauspielerte und im Schauspieler-Jargon gesagt, "tingelte", auch Travestien und Ritterstücke kopierte, ergänzte und überarbeitete, wird GIESECKE, selbst in späteren Jahren, als er schon ein berühmter Mineralogieprofessor war, immer noch in der Tätigkeit seiner Wander- und Lehrjahre gesehen. Was weiß nämlich ein Autor einer Mozartbiographie, eines Mozart-Buches, der die Mineralogie vielleicht und eventuell von einer Museumsausstellung her kennt, von der Organisation und den Strapazen einer jahrelangen Prospektierung in Grönland und von einer Mineralogie-Karriere in Dublin? Das scheint mir einer der Hauptgründe zu sein, warum das Bild, das in den MOZART-Büchern über GIESECKE zu finden ist, die Diskussion über GIESECKE 's Rolle bei der Zauberflöte MOZART 's negativ beeinflußt. (Vgl. z. B. GRUBER 1987, S. 285)

Andere MOZART-Autoren sprechen hingegen bei der Abfassung des Librettos der Zauberflöte von einer "Firma Schickaneder", die zusammengearbeitet hat. Aber beweisen konnte man nicht, wer nun welchen Anteil in der "Firma Schickaneder" als Mitarbeiter hatte. (PAUMGARTNER 1967:446; HENNBERG 1992:119; GRUBER 1987, S. 285).

<u>3. Pro-GIESECKE-Indizien und ein indirekter Nachweis für die Mitverfasserschaft</u> <u>GIESECKE ´s</u>

Bei der neuerlichen Diskussion muß man davon ausgehen, daß G., wie vorhin gesagt, ein berühmter Mineralogieprofessor und ein Mann von höchstem Ansehen und großer Ausstrahlungskraft war, wie auf seinem Porträt zu ersehen ist. Er dürfte darum schon den Tatsachen gemäß im Jahre 1818 bei seinem Besuche in Wien in

einem Freundeskreis, in welchem auch ein Theaterdirektor namens Julius CORNET anwesend war, gesagt haben, daß er, GIESECKE, einen entscheidenden Anteil am Libretto der Zauberflöte (HILDESHEIMER 1979:335) hätte.

Außerdem liegt das Handexemplar GIESECKE 's vom Libretto der Zauberflöte in der Wiener Nationalbibliothek. Ein weiteres Indiz: Da nämlich GIESECKE in der Erstaufführung der Zauberflöte 1791, wie aus dem Original-Theaterzettel vom Theater an der Wieden hervorgeht, als Erster Sklave - eine Sprechrolle - eingesetzt war, ist es wohl unwahrscheinlich, daß GIESECKE dafür ein vollständiges Handexemplar bekam. (Später freilich hatte GIESECKE auch die Rolle des Mohrs zu spielen, und er war als Souffleur beschäftigt; vgl. HILDESHEIMER 1979:335). Eine Unstimmigkeit konnte ich nicht klären: In KOCH (1991:81) ist zu lesen, daß das Auftrittslied des Papageno, "Der Vogelfänger bin ich ja ..." ein schwäbisches Volkslied ist. Ich habe in alten schwäbischen Volksliederbüchern gesucht, wurde aber nicht fündig. Da der Großvater GIESECKE's (sein bürgerlicher Name war METZLER) aus Edelfingen stammt, und SCHICKANEDER (sein bürgerlicher Name war Schickeneder) in Straubing geboren wurde, wäre zu untersuchen, ob SCHICKANEDER das Lied "aus der süddeutschen Heimat" mitgebracht hat oder ob das Lied: "Der Vogelfänger bin ich ja ..." auf GIESECKE zurückgeht. Edelfingen ist jedenfalls näher bei Schwaben als Straubing. Es fällt auch auf, daß in Partitur und im Libretto nur 2 Strophen des genannten Auftrittsliedes aufscheinen (die 2. Strophe übernimmt vier Zeilen der 1. Strophe), aber bei jeder Aufführung der Oper alle drei Strophen gesungen werden (die 3. Strophe übernimmt nur die 1. Zeile der 2. Strophe). (Siehe auch KOCH 1991: 9 - 10, 85)

BECKER (1991:213) gibt wohl den bis heute wichtigsten Hinweis: In der Partitur von MOZART 's Zauberflöte ist nämlich kein Titelblatt vorhanden. Das Titelblatt sei aber in der Instrumentierung der Partitur versteckt. MOZART liebte nämlich das damals übliche Verschlüsseln von Wörtern durch Zahlen. Er bediente sich eines Zahlen-Codes: Wenn man das Alphabet von A-Z durchnummeriert, diese Zahlen in die Wörter der Instrumentierungsabfolge einfügt und pro Wort die Quersumme bildet, erhält man, wenn man im Sinne des Zahlen-Codes die Zahlen auf die Buchstaben zurückführt, die Namen (sowie weitere Titelblatt-bezogene Daten) MOZART, SCHICKANEDER, GIESECKE (Schreibweise natürlich in der damals üblichen Form). Hier drängt sich ein Zusammenhang, der auch immer wieder angesprochen wird, auf: MOZART war, wie SCHICKANEDER und GIESECKE es waren, Freimaurer. Die Zahl "drei" war dort und ist auch im Libretto der Zauberflöte mehrfach vertreten: Drei Priester, drei Damen, drei Knaben, und schließlich drei Sklaven, und wenn man diesem verschlüsselten Titelblatt folgen kann, drei Autoren, nämlich MOZART, SCHICKANEDER und GIESECKE.

Zusammengefaßt gesagt, dürfte sich MACHATSCHKI mit seinem Vornamensvetter GIESECKE sehr verbunden gefühlt haben, denn MACHATSCHKI war wohl von GIESECKE 's Mitverfasserschaft an MOZART 's Zauberflöte zutiefst überzeugt. GIESECKE hat ohnedies einen festen Platz in jedem Mozartbuch. Es wäre nur wünschenswert, wenn sich die Autoren dieser Bücher nicht immer den "Tingel-Tangel-Schauspieler" GIESECKE sondern den hochangesehenen mit gewaltiger Ausstrahlung und Aurora (siehe Porträt, Gedenktafel in der St. Georgs-Kirche in Dublin, Gedenkmünze in Dublin) ausgestatteten Mineralogieprofessor und Vizepräsident der Königlich-Irischen Akademie vorstellen. Ich suchte in all den Jahren in den Schriften von und über GIESECKE, ob er irgendwelche Hinweise auf seine Mitverfasserschaft aufschrieb - ich fand sie nicht. Vermutlich hat HILDESHEIMER (1979, S 333) recht, wenn er meint, G. betrachtete seine Theaterzeit als Jugendsünde. Und so sprach G. nach 1818 nicht mehr über seine Mitverfasserschaft beim Libretto der Zauberflöte. Die Mitteilung von Theaterdirektor Julius CORNET im Jahre 1819 an die Nachwelt (siehe PAUMGARTNER 1986:445) war wohl G. ´s letzte Erwähnung der "Jugendsünde", wie er offenbar in seiner Zeit glaubte, was sie aber in heutiger Zeit nie und nimmer ist. Schon gar nicht unter jenen Naturwissenschaftern, die GIESECKE´s Größe mit Hochachtung bewundern. Zu denen offensichtlich auch Felix K. L. MACHATSCHKI gehörte.

<u>Literatur</u>

- BECKER, M. (1991): Mozart. Frankfurt am Main & Leipzig: Insel, 265 p. (Giesecke siehe S. 213 ff).
- EINSTEIN, A. (1987): Mozart. (1. Aufl. New York 1945; deutsch 1947); Frankfurt am Main: Fischer (Giesecke siehe S. 443, 446).
- GRUBER, G. (1987); W. A. Mozart und die Nachwelt. München: Piper, (Giesecke siehe S. 285).
- GRUBER, G. (1990): Die Zauberflöte. In: P. CSOBADI (Herausg.): Wolfgang Amadeus Mozart, Summa Summarum. - Wien: Neff, 389 p. (Giesecke siehe S. 195).
- GUGITZ, G., KIRCHMAYER, M. (1964): GIESECKE, Karl Ludwig. Neue Deutsche Biographie, <u>6</u>, München, 348 - 383.
- HENNEBERG, F. (1992): W. A. Mozart. Reinbeck bei Hamburg: Rowohlt (Giesecke siehe S. 285).
- HILDESHEIMER, W. (1988): Mozart. (1977; verbesserte Aufl. 1979); Frankfurt am Main: Surkamp, 416 p (Giesecke siehe S. 60, 320, 324 - 325, 332 -335).
- KOCH, H.-A. (1991) Herausg.: RECLAM-Heft <u>2620</u>: W. A. Mozart, Die Zauberflöte.
 Stuttgart: Reclam jun., 88 p. (insbes. S. 9.10, 81, 85; Giesecke siehe S. 79).
- PAUMGARTNER, B. (1987): Mozart. (frühere Ausgabe 1967); Zürich: Atlantis, 576 p. (Giesecke siehe S. 428, 445 ff., 450, 512, 518, 521 522).
- PUBLIG, M. (1991): Mozart. München: Langen Müller, 367 p. (Giesecke siehe S. 322 323.
- ROBBINS LANDON, H.C. (1988): 1791, Mozarts letztes Jahr. Düsseldorf: Claasen, 288 p. (Englisch: H. C. Robbins Landon, 1988: 1791, Mozart's Last Year, Deutsch von K. W. Barlett; London: Thames & Hudson); (Giesecke siehe S. 82 ff., 88, 156, 174).
- ROBBINS LANDON, H.C. (1990): Mozart, Die Wiener Jahre 1781 1791. (Aus dem Englischen von Chr. Mrowietz; Englische Originalausgabe: H. C. Robbins Landon 1989: Mozart, The Golden Years.- London: Thames & Hudson); München: Droemer Knaur, 271 p.

ROBBINS LANDON, H.C. (1991): (Herausgeber) Das Mozart Kompendium. - (Beitrag von A. Holden); München: Droemer Knaur, 556 p.; (Giesecke siehe S. 290, (S. 374 über KV 623!).

SCHENK, E. (1989): Mozart.- Mainz: Piper-Schott, 633 p., (Giesecke siehe S. 5561, 572; (S. 575 über KV 623!)).

WERNER-JENSEN, A. (1990): RECLAMs Musikführer Wolfgang Amadeus Mozart.-Stuttgart: Reclam jun., 339 p. (Giesecke siehe S. 258). Vorträge

EDEL- UND SCHMUCKSTEINE AUS DER SCHWEIZ

von

Hans-Anton Stalder⁺

Vortrag vor der Österreichischen Gemmologischen Gesellschaft und der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft in Wien

am 13. 4. 1994

Das Gewinnen von Mineralien zum Zwecke einer kunstgewerblichen Verarbeitung des Sammelgutes hat in der Schweiz Tradition - aber kaum noch eine wirtschaftliche Bedeutung. Der Beruf des Strahlers, wie die alpinen Kristallgräber hierzulande heißen, ist seit dem 16. Jahrhundert aktenkundig - sicher aber älter.

Die gewonnenen Kristalle (zunächst ausschließlich Quarz) wurde aber nicht in der Schweiz, sondern in Venedig, in Mailand, in Freiburg i. Br., in Prag usw. verarbeitet. Die daraus entstandenen Kunstwerke findet man heute in den großen kunsthistorischen Museen der Welt - sehr viele z. B. in Wien. - Die Strahler sind nicht ausgestorben, der Beruf wird aber nur noch selten zur Existenzsicherung betrieben, vielmehr ist er zur Freizeitbeschäftigung geworden. Das Sammelgut umfaßt schon seit ca. 1780 eine immer größere Zahl schön ausgebildeter Mineralarten. Diese wurden und werden nun um ihrer selbst willen gesucht, um sie der eigenen oder fremden Sammlungen zuzuführen. Was heute noch zu Schmuckobjekten verarbeitet wird, sind zwar durchsichtige jedoch beschädigte Kristalle der schönsten Vorkommen einer bestimmten Art. Dazu kommen Gesteine, die erst durch das Schleifen und Polieren ihre volle Pracht offenbaren. - An die 25 Jahre hat der Autor versucht, für das Naturhistorische Museum von Bern verarbeitete Kristalle und Gesteine der Schweiz zu sammeln, mineralogisch zu untersuchen und auszustellen.

Prof. Dr. Hans-Anton Stalder Naturhistorisches Museum Bern Bernastraße 15, CH-3005 Bern

Facettierbare Mineralien aus alpinen Zerrklüften (der Schweizeralpen)

Quarz: Bergkristall, bis ca. 1750 wichtigstes Rohmaterial für die europäischen Kristallschleifereien. Die beste Qualität, das heißt Kristalle ohne Risse und Einschlüsse aller Art, hieß damals "Mailänderware", da sie meist ohne Probleme nach Mailand verkauft werden konnte. Rauchquarz galt früher weniger, heute mehr als farbloser Quarz. Amethyst: Nur ein einziger Fund (1986) aus dem Bieligertal im Goms, Wallis hat bis anhin facettierbares Material geliefert: einschlußfreie, anomal zweiachsige und pleochroitische Kristalle (violett, lila, farblos). Amethyst bildet auf den alpinen Zepter- und Fensterquarzvorkommen, wo er ausschließlich vertreten ist, immer die zweite Quarzgeneration. Meist sind in den Amethysten "käferbeinartige" Hämatit-Einschlüsse vorhanden. Blauquarz; In den Grüngesteinen des Taminser Kristallins am Calanda bei Chur, Graubünden wurden 1952 erstmals Blauguarze entdeckt. Die blaue Farbe ist auf feinste Fasern von Turmalin (= Dravit) zurückzuführen, die einen Tyndall-Effekt erzeugen; Durchmesser der Fasern = 100 - 450 nm. Zehnmal dickere Fasern erzeugen keinen Tyndall-Effekt und damit auch keine blaue Farbe, wie ein Vorkommen aus der weiteren Umgebung gezeigt hat. -Aus Blauquarzen wurden z. T. Cabochons hergestellt. Bergkristall mit festen Einschlüssen (Rutil, Ilmenit, Aktinolith, Epitot, Turmalin, verschiedene Sulfosalze) werden zuweilen zu Cabochons verarbeitet.

<u>Adular:</u> Das überaus häufige Kluftmineral ist nur äußerst selten zum Verarbeiten, d. h. Facettieren geeignet. Einzig relativ Na-reiche Kristalle mit einem schwachen Mondstein-Schimmer (vom sogen. Fibbia-Habitus) aus der Region Gotthard-Furka-Grimsel-Goms kommen dazu in Frage.

<u>Fluorit:</u> Im Vordergrund steht der rosarote, oktaedrische Fluorit aus dem Mont-Blanc- und Aar-Massiv. Gegenüber anders gefärbten und geformten Fluoriten entsteht dieser bei den relativ höchsten Temperaturen (ca. 350° C). Die Farbe geht auf YO₂-Farbzentren zurück, die bei 485 nm eine charakteristischen Absorption verursachen. Facettierte rosa Fluorite sind dadurch etwas beeintächtigt, daß die Varietät immer kleine, primäre, zweiphasige, fluide Einschlüsse (im wesentlichen eine salzreiche Lösung mit Gasblase, nur Spuren von CO₂) enthält.

Skapolith: Bekannt ist seit 1930 einzig eine kleine Fundregion am Lago Tremorgio oberhalb Rodi, in der Leventina, Tessin. Die bräunlich-gelben Kristalle, Meionit mit einem 30 %-igen Marialith-Anteil, sind schlankprismatisch und bis max. 67 mm lang. Die fluiden Einschlüsse bestehen bei 25° C aus flüssigem CO₂, bei tieferen Temperaturen zeigt sich eine CO₂-Gasblase. Einschlußfreie Skapolithe sind z. T. facettiert worden, es entstanden Steine bis zu 4 ct.

Im weiteren wurden auch die folgenden Mineralarten schon facettiert: Rotviolette Anhydrite aus dem Simplontunnel (bis zu 9 ct), Apatit mehrerer Fundstellen und Farben, Axinit vom Catogne bei Sembrancher (mit Amiant-Einschlüssen, bis ca. 5 ct), Diopsid aus der Region Zermatt (bis 1.5 ct nicht einschlußfrei), Dolomit aus der Erzlagerstätte am Lengenbach im Binntal (bis 5 ct, fast einschlußfrei); Epidot aus der Region Zermatt (bis ca. 8 ct, nicht einschlußfrei), Titanit vom Passo di Naret und von anderswo (einschlußfrei, bis 16 ct) und Vesuvian aus der Region Zermatt (bis ca. 2.5 ct, fast einschlußfrei).

<u>Verarbeitbare Mineralien, die ihre Enstehung der alpinen Metamorphose verdanken</u> (Cabochon-, ausnahmsweise Facettenschliff)

<u>Rhodonit</u> und andere Mangansilikate aus den roten Kieselschiefern (Radiolarite der Malmzeit) im Hangenden von Ophiolithen der Plattadecke, Graubünden. Je nach dem Metamorphosegrad ist der Rhodonit von anderen Manganmineralien begleitet: hell- bis dunkelrosaroter Pyroxmangit, grauer Tephroit, gelber bis oranger Spessartin, brauner Parsettensit, zitronengelber bis oranger Tinzenit, leichtrosaroter Rhodochrosit, schwarze Manganoxide u.a.m. Die zwei bekanntesten Fundstellen sind Falotta und Parsettens, wo zeitweise das Braunit-reiche Erz auf Mangan abgebaut worden ist. Die kunstgewerblichen genutzten Mangansilikate (Cabochons, Schälchen, Plättchen, Würfel...) sind z. T. sehr ansprechend gefärbt.

<u>Nephrit</u>. Als potentieller Schmuckstein wurde der Tremolit-Nephrit 1962 im (damaligen) Steinbruch Scortaseo im Puschlav, Graubünden entdeckt. Der Nephrit kommt als kleine kugelige Körner in einer Calcitmatrix vor ("Forellenstein"). Nur ein kleiner Teil ist aber für die Verarbeitung dicht genug und ergibt einen schönen hellgrünen, durchscheinenden Stein.

Korund. Schon lange bekannt, aber erst vor kurzem als Schmuckstein genutzt, ist ein roter Korund, der in pargasitischem Amphibolit der sog. Wurzelzone der alpinen Decken im Val Traversagna, Graubünden (östlich Bellinzona) vorkommt: Rubin bis zu 0.8 Gew. % Cr₂O₃, Porphyroblasten bis zu einigen cm Größe, oft zonar, d. h. im Kern dunkler, am Rand heller gefärbt, zuweilen in blaue Farbtöne übergehend, zuweilen polysynthetisch verzwillingt.

Dazu kommen noch einige weitere farbige Mineralien: fleischroter Andalusit (meist neben Kyanit); Chrom-Diopsid und Pyrop aus dem Granat-Peridotit der Alpe Arami bei Bellizona; blauer Cordierit, Kyanit (vor allem in facettierte Steine verarbeitet); Lazulit vom Stockhorn bei Zermatt (ausgesprochen schönes Rohmaterial); Vesuvian in der Ausbildung als Californit (im letzten Jahrhundert zunächst fälschlicherweise als Jadeit beschrieben).

Andere Schmucksteine

<u>Beryll</u>. In den Pegmatiten der Bergeller Intrusion, Graubünden kommt Beryll ausnahmsweise in Edelsteinqualität vor, d. h. als Aquamarin. Es ist das einzige Mineral, das aus den Pegmatiten schon facettiert worden ist.

Der grüne Sinterdolomit, der sich stellenweise auf Klüfte und Spalten im Serpentinit von Tarasp im Unterengadin, Graubünden finden läßt, bekam Mitte des letzten Jahrhunderts den Namen "Taraspit". Der Sinter weist eine ähnliche Struktur auf wie die Onyxmarmore. Gelb- bis apfelgrüne, durchsichtige Schichten wechseln ab mit undurchsichtigen weißen: Schichtdicken von 0.05 bis mehrere mm. Der Nickelgehalt aller Schichten beträgt 0.1 bis 0.3 Gew. % NiO, der Eisengehalt schwankt zwischen 0.75 und 6 Gew. % FeO. Es scheint, daß der Eisengehalt über einem kritischen Wert (? 2%) den Grüneffekt des Nickels auslöschen kann. Zu Zeiten ist ziemlich viel "Taraspit" kunstgewerblich verarbeitet worden.

Genauere Angaben mit Literaturhinweisen zu dem hier Mitgeteilten läßt sich finden in H. A. Stalder, P. Vollenweider und M. Hügi (1991 - 1993): Schweizer Strahler Bd. 9, S. 173 - 268, 305 - 346 und 473 - 524.

BLEIISOTOPE: ANWENDUNGEN IN LAGERSTÄTTENKUNDE, ARCHÄOMETRIE UND UMWELTFORSCHUNG AM BEISPIEL DES HARZES

von

Udo Haack⁺ und Jean Lévêque⁺

Vortrag vor der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft in Wien

am 13. Juni 1994

Zusammenfassung

Erzgenese

Für nahezu sämtliche Bleiglanzvererzungen des Harzes wurden die Bleiisotope bestimmt. Es handelt sich um typisches Krustenblei, das mit großer Wahrscheinlichkeit durch intraformationale Umlagerung aus den paläozoischen Gesteinen selber stammt, in denen die stratiforme syngenetische Lagerstätte Rammelsberg und die zahlreichen hydrothermalen Gänge vorkommen. Es gibt drei eng begrenzte Felder im Pb-Pb-Diagramm: Eines für den Rammelsberg, eines für winzige Vorkommen im Karst des Zechsteins und im Kupferschiefer am Rand des Harzes sowie eines für nahezu sämtliche hydrothermale Gänge, gleichgültig wo und wie groß die Vererzung ist, in welcher Teufe oder in welcher Paragenese sie vorkommt (Ausnahmen s.u.). Die hydrothermalen Gänge dürften annähernd gleichzeitig aus einem riesigen Hydrothermalsystem vor 170 - 180 Ma entstanden sein. Eine Mitwirkung der Intrusion des varistischen Brocken-Granites bei der Erzbildung muß ausgeschlossen werden.

Prospektion

Für die Prospektion interessant ist, daß entgegen der allgemeinen Regel einige wenig bedeutende Gänge Rammelsberg-Blei enthalten. Diese Gänge liegen entweder nahe am Rammelsberg oder in paläogeographisch ähnlicher Situation am Übergang von der devonischen Oberharzschwelle zum Becken. Es ist plausibel, daß es sich um remobilisiertes Blei aus dem Rammelsberg oder aus analogen

⁺ Prof.Dr. Udo Haack und Dr. Jean Lévêque Institut für Geowissenschaften und Lithosphärenforschung Justus-Liebig-Universität Gießen, Senckenbergstraße 3 D-35390 Gießen, Deutschland

Vorkommen handelt. Dies könnten Hinweise auf größere Erzvorkommen in ca. 1000 m Tiefe sein.

Umwelt

In den Bodenprofil mit starker anthropogener Bleibelastung aus dem Einzugsgebiet eines Trinkwasserspeichers im Harz wurde Blei mit der Isotopensignatur der lokalen Vorkommen gefunden. Es dürfte mit dem Hüttenrauch einer ehemaligen, ca. 15 km entfernten Pb-Zn-Hütte transportiert worden sein. Diese anthropogene Komponente läßt sich anhand der Isotope bereits bis in 1 m Tiefe nachweisen, obwohl die Hütte nur etwa 50 Jahre arbeitete.

Archäometrie

Es lag nahe, zu vermuten, daß das Kupfer zu den 1.000 Jahren alten Bronzetüren und der Bernwardsäule im Dom von Hildesheim aus dem Harz stammt, weil er sehr nahe bei Hildesheim liegt und dort Bergbau seit mehr als 1.000 Jahren urkundlich belegt ist. Die Bleiisotope zeigen aber, daß der Harz kein Material zu den Bronzen des hl. Bernward geliefert haben kann. Es ist vielmehr sehr wahrscheinlich, daß ältere Bronzegegenstände eingeschmolzen wurden, da das Blei und andere Spurenelemente sehr inhomogen in den Bronzen verteilt sind.

Einleitung

Blei enthält die Isotope ²⁰⁴Pb, ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb, ²⁰⁸Pb in wechselnder Zusammen-setzung, also mit wechselnden Isotopenverhältnissen ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb, ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb und ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb. Diese Isotopenverhältnisse variieren deshalb, weil in den Gesteinen aus dem radioaktiven Zerfall von ²³⁸U ständig das Isotop ²⁰⁶Pb, aus dem Zerfall von ²³⁵U das Isotop ²⁰⁷Pb und aus dem Zerfall von ²³²Th das Isotop ²⁰⁸Pb neugebildet werden, während die Menge des vorhandenen ²⁰⁴Pb konstant ist. ²⁰⁴Pb ist das einzige Bleiisotop, das sich nicht durch radioaktiven Zerfall vermehrt. In den Gesteinen sind Uran, Thorium und Blei stets als Spurenelemente gemeinsam, aber in wechselnden Proportionen enthalten. Je nachdem, ob das Verhältnis (²³⁸U/²⁰⁴Pb) hoch oder niedrig ist, wird sich im Laufe der Zeit ein höheres oder niedrigeres Verhältnis (²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb) einstellen. Analog ist es für die Verhältnisse (²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb) und (²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb). Diese Verhältnisse werden umso höher sein, je länger Pb und Uran bzw. Thorium miteinander in den Gesteinen zusammen vorkommen. Eine Bleientwicklungskurve für die durchschnittliche obere Kruste mit durchschnittlichem (²³⁸U/²⁰⁴Pb) Verhältnis ist in Abb. 1 dargestellt (nach STACEY & KRAMERS, 1975). Jeder Punkt auf der Kurve ist einem Alter zugeordnet, und die Isotopenzusammensetzung eines jeden Punktes ergibt sich aus der weiter unten angegebenen Formel. Blei, dessen Isotopenzusammensetzung in der Nähe dieser Kurve liegt, muß aus der oberen Erdkruste stammen, nicht aber aus dem Erdmantel. Das trifft auch für die Abb. 1 dargestellten Bleisorten aus dem Harz zu.

Erst wenn Uran bzw. Thorium und Blei voneinander getrennt werden, kommt die Entwicklung der Bleiisotope zum Stillstand. Eine solche Trennung ist die Bildung von Blei-Lagerstätten. Dabei wird das Spurenelement Bleiaus den Gesteinen mittels einer heißen, sogen. hydrothermalen Lösung herausgelöst und an anderer Stelle als Bleiglanz (PbS) gefällt. Bleiglanz ist frei von Uran und Thorium. Folglich kann sich auch die Isotopenzusammensetzung des Bleis in diesem Mineral seit seiner Abschneidung nicht mehr verändern. Bleiglanz konserviert deshalb die Isotopenzusammensetzung des Bleis der erzbringenden Lösung. Und deren Isotopenzusammensetzung wiederum ist das Ergebnis der Mischung der Bleisorten der von ihr ausgelaugten Gesteine. Prinzipiell ist es also möglich herauszufinden, aus welchen Gesteinesformationen das Blei geliefert wurde, wenn man weiß, wie die Isotopenzusammensetzung in ihnen zur Zeit der Erzbildung war. In der Lagerstättenkunde ist dies von großem theoretischen und praktischen Interesse. Man muß dazu die Bleiisotopenzusammensetzung der Erze und der in Frage kommenden Liefergesteine, deren heutige Verhältnisse (²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb) und (²³⁸U/²⁰⁴Pb) sowie das Alter der Vererzung kennen. Dann läßt sich die Zusammensetzung des Bleis (²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb)_t in den Gesteinen zur Zeit der Erzbildung berechnen und mit dem Blei der Erze vergleichen. Die Formel dazu lautet:

$$({}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}) = ({}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb})_t + ({}^{238}\text{U}/{}^{204}\text{Pb}) (e^{\lambda t} - 1).$$

Dabei bedeutet *I* die Zerfallkonstante. Analog ist die Formel für (²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb) und (²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb). Meist werden für solche Untersuchungen nur die beiden Vom Uran abstammenden Isotope 206 und 207 benutzt. Deshalb wird im folgenden das vom Thorium abstammende Isotop 208 nicht weiter betrachtet.

Die Bleiisotopenverhältnisse verändern sich bei der Verhüttung nicht. Sie überliefern deshalb getreulich die Isotopensignatur des Rohmaterials, verraten also dessen Ursprung. Daher ist das Blei ein sogen. "Tracer" der ebenso Auskunft über die Herkunft der Metalle in einem Kunstgegenstand wie in einer Umweltverschmutzung geben kann. Nur wenn Erze verschiedener Provenienz bei der Verarbeitung gemischt werden, ist die Herkunft nicht mehr eindeutig zu bestimmen.

Blei in den Lagerstätten des Harzes

a) Geologie

Der Harz baut sich aus nahezu unmetamorphen Sediment- und Vulkangesteinen des Devons und Karbons von mehreren 1000 m Mächtigkeit auf. Er gehört zum Rheinischen Schiefergebirge, ist aber eine durch Mesozoikum von diesem isolierte Scholle. In seiner Mitte erhebt sich das bekannte Massiv des Brocken, das uns anzeigt, daß nach dem Ende der varistischen Faltung, nämlich vor 290 Mio. Jahren (SCHOELL, 1972; MECKLENBURG, 1987), ein granitisches Magma sehr hoch in die Kuste eindrang. Der Ramberg bildet ein kleineres, ähnliches Granitmassiv etwas weiter östlich. In der Umgebung dieser Granite finden sich in den Sedimentgesteinen zahllose steilstehende hydrothermale Gänge, die mit Quarz, Kalkspat und Erzen gefüllt sind, welche von ca. 200°C heißen Hydrothermen abgesetzt wurden. Die klassische Theorie stellte eine Verbindung zwischen der Bildung dieser Gänge und dem Eindringen des Brocken-Granites in die Sedimente des Devons und Karbons her. Nach dieser Vorstellung soll es sich bei den erzbringenden hydrothermalen Lösungen entweder um solche handeln, die bei der Erstarrung des Magmas freigesetzt wurden oder aber um Lösungen, die aus Poren und Klüften in der Umgebung des Magmenkörpers stammen, vom Magma erwärmt und zur Zirkulation angeregt wurden. In beiden Fällen müßten die Gänge so alt wie der Granit, nämlich 290 Mio. Jahre sein.



Abb. 1: Die Felder für die Isotopenzusammensetzungen des Bleis aus dem Rammelsberg (R), aus dem Kupferschiefer und Zechstein (Z) und aus den hydrothermalen Gängen (H) liegen entlang der Bleientwicklungskurve nach Stacey und Kramers für die durchschnittliche obere Kontinentkruste. Die Isotopenzusammensetzung von vor 300, 200 100 und 0 (Gegenwart) Mio. Jahren sind durch Querstriche hervorgehoben (Mio. Jahre = Ma). Die Erze enthalten typisches Blei dieser oberen Kruste. Am plausibelsten ist die Vorstellung, daß es zu unterschiedlichen Zeiten aus den paläozoischen Sedimente, in denen die Gänge auftreten, mobilisiert und in den Erzen fixiert wurde. Als schwarze Dreieck sind die Ergebnisse für die Bronzen des hl. Berward eingetragen. Es ist ganz offensichtlich, daß deren Blei nicht aus dem Harz stammen kann.

Die Gangvererzung des Harzes konnten an einer Stelle mit Hilfe von Sr-Mischungslinien datiert werden (HAACK & LAUTERJUNG, 1993). Es handelt sich um die noch bis vor zwei Jahren abgebaute Ganglagerstätte Bad Grund. Danach entstanden die hydrothermalen Gänge vor 170 - 180 Mio. Jahren im Jura, also 110 - 120 Mio. Jahren nach dem Eindringen des Granites. Sie stehen also in keinem genetischen Zusammenhang mit dem Granit. Dies ist ein Beispiel dafür, daß hydrothermale Erzlösungen auch unabhängig von granitischen Magmen auftreten können. Das Blei dieser hydrothermalen Gänge wird in Abb. 1 mit "H" bezeichnet.

Die bedeutendste Lagerstätte im Harz gehört indessen nicht zu einem der zahllosen Gänge, sondern sie ist eine sogen. stratiforme Lagerstätte. Es handelt sich um den Rammelsberg bei Goslar, der mehr als 1000 Jahre lang abgebaut wurde. Diese Lagerstätte entstand vor 380 Mio. Jahre am Grunde des Devonmeeres. Ein modernes Analogon dazu sind Teilbecken des Roten Meeres, an deren Boden heiße, mit Metallen beladene Salzlösungen austreten und ihre Metallinhalt ausfällen. So entstehen Erzschlämme mit abbauwürdigen Konzentrationen an Buntmetallen. Das Blei dieser Lagerstätten wird in Abb. 1 mit "R" bezeichnet.

Die dritte Art Vererzungen kommt nicht eigentlich im Harz sondern an dessen Rändern im Kupferschiefer und kleinen Gängchen im Karst des Zechstein-Dolomites vor. Es sind unbedeutende Vererzungen. Das Blei dieser Vererzungen wird in Abb. 1 mit "Z" bezeichnet.

b) Bleiisotope

In Abb. 1 sind die Ergebnisse dargestellt. Die Daten sind detailliert veröffentlicht in LÉVÊQUE & HAACK (1993a). Alle Vorkommen liegen in der Nähe der Entwicklungskurve für das durchschnittliche Blei der Kruste. Das Blei kann also nur aus der Kruste, nicht aber aus dem Erdmantel stammen. Es erwies sich, daß die Bleiisotopenverhältnisse des Rammelsberges (Feld R) recht wenig variieren. Sie unterscheiden sich deutlich von denen der hydrothermalen Gänge (Feld H). Überraschend war, daß die Isotopenverhältnisse aus den verschiedenen Erzgänge in sich praktisch keine Unterschiede zeigen. Bei Abb. 1 ist zu beachten, daß die Skalen sehr stark gespreizt sind und daß der größte Teil der dargestellten Variation in den einzelnen Feldern der Unsicherheit der Messung zuzuschreiben ist. Obwohl also große und kleine Gänge von ganz verschiedenen Orten in ganz verschiedenen Nebengesteinen, in verschiedener Teufe, mit unterschiedlichen Bealeitmineralen untersucht wurden, zeigen sie alle (insgesamt 95 Proben), nahezu die gleichen Bleiisotopenverhältnisse. Das ist am besten so zu erklären, daß ein einziges, riesiges Hydrothermalsystem zur gleichen Zeit aus ähnlichen Gesteinen Blei extrahierte, homogenisierte, transportierte und in den Gängen als Sulfid ausfällte. Einzelne Ausnahmen von dieser Regel haben ihre spezielle Bedeutung und werden in dem Abschnitt "Hinweise für die Prospektion" besprochen.

Die Gangvererzung entstanden vor 170-180 Mio. Jahren im unteren Jura zu einer Zeit als ganz Mitteleuropa Krustendehnung erfuhr und sich auch an vielen anderen Stellen hydrothermale Erze bildeten. Es war die Periode, in der sich die Thethys öffnete und die der Entstehung des Atlantischen Ozeans unmittelbar vorausging. In dieser Zeit wurde durch Dehnung Raum für die Gänge geschaffen und das thermische Gleichgewicht in der Erdkruste Mitteleuropas war gestört.



Abb. 2: Das Blei im Auflagehumus (Gehalte bis zu 0,1%) stammt aus dem Rammelsberg. Es wurde vermutlich durch Hüttenrauch eingetragen. Unter dem Humus folgt ein Horizont (A), in dem sich Blei aus dem Rammelsberg und aus dem Gestein mischen. Dieser wiederum wird unterlagert von einer Schicht (B), in der das Blei durch auf- und absteigendes Wasser homogenisiert wurde. Erst unterhalb 90 cm findet sich das originale Gesteinsblei (C).

Das Feld Z der kleinen Vererzungen aus dem Kupferschiefer und dem Zechstein am Rande des Harzes unterscheidet sich von den beiden anderen Feldern in Abb. 1. Das zeigt an, daß die Vererzung in diesen Gesteinen nicht zu deren Hydrothermalsystem gehören können. Wenn sie ihr Blei aus den gleichen Quellen wie die Gänge der Gruppe H bezogen haben, müssen sie früher als diese entstanden sein. Es ist aber auch möglich, daß ihr Blei aus anderen Quellen geliefert wurde. Aus welchen Gesteinen aber stammt das Blei der Erztypen R und H? Zur Klärung dieser Frage wurden potentielle Liefergesteine auf ihre Bleiisotopenzusammensetzung und ihr (²³⁸U/²⁰⁴Pb)-Verhältnis untersucht. Mit Hilfe der oben angegebenen Formel wurde berechnet, wie die Isotopenzusammensetzung in diesen Gesteinen vor 380 Mio. (Typ R, Rammelsberg), vor 240 Mio. (Typ Z, Zechstein) und 180 Mio. Jahren (Typ H, hydrothermale Gänge) war. Die beste Übereinstimmung mit dem Blei der Erze der Typen R und H ergab sich für paläozoische Sedimentgesteine, nicht jedoch für Trias, nicht für das kristalline Grundgebirge (Ecker-Gneis) und insbesondere nicht für den Granit des Brocken-Massives (FRIESE & HAACK, 1993). Letzteres ist ein weiterer Hinweis, daß dieses Massiv mit der Bildung der Ganglagerstätten nichts zu tun hat.

In die gleiche Richtung weisen analoge Untersuchungen der Sr-Isotope hydrothermaler Kalkspäte aus den Gängen (LÉVÊQUE & HAACK, 1993b). Die plausibelste Deutung dieser Befunde ist, daß hydrothermale Lösungen aus dem mächtigen Stapel der paläozoischen Sedimente die Metalle vor etwa 380 Mio., 240 Mio. und 170 Mio. Jahren mobilisierten und dabei homogenisierten. Die Metalle wurden also innerhalb der Formationen, in denen Gänge vorkommen, umgelagert. Früher nannte man diesen - damals nicht beweisbaren - Vorgang Lateralsekretion. Heute nennt man das "Intraformationale Lagerstättenbildung". So hieß auch das Schwerpunktprogramm der Deutschen Forschungsgemeinschaft das die hier geschilderten Untersuchungen finanzierte.

Hinweise für die Prospektion

Wenn auch die weitaus überwiegende Zahl der hydrothermalen Gänge Blei enthält, dessen Isotopenverhältnisse in das Feld H fallen, so gibt es doch einige Ausnahmen: Ein schwach vererzter Gang im Grubengebäude des Rammelsberges (Weißer Hirsch) weist Blei aus dem Feld R (Rammelsberg) auf, desgleichen ein Gang im Devon (Schleifensteintaler Gang). Es ist naheliegend, hier Mobilisation von Rammelsberg-Blei zur Zeit des Jura anzunehmen. Darüberhinaus fand sich dieses Blei auch in spärlichen PbS-Knollen aus den Barytgängen am Nordrand des Iberger Korallenriffes bei Bad Grund. Sowohl der Rammelsberg als auch das Iberger Riff liegen an dem hochmobilen Grenzbereich der devonischen Westharz-Schwelle und des Goslarer Troges. Diese geologische Information zusammen mit der ungewöhnlichen, auf Mobilisierung von Rammelsberg-Blei deutende Isotopensignatur sind wichtige Hinweise für eine Prospektion zur Auffindung eines möglichen zweiten Rammelsberges (STEDINGK et al., 1990).

Die Bronzen des HI. Bernward

Der HI. Bernward war Erzieher Kaiser Ottos III und wurde von ihm im Jahre 993 als Bischof von Hildesheim eingesetzt. Er gründete den Hildesheimer Dom, für den er 4,75 m hohe, aus einem Stück gegossenen Bronzetüren von großer Schönheit stiftete. Auf diesen Türen sind Begebenheiten aus dem Neuen und aus dem Alten Testament dargestellt. Weiterhin stiftete er für die Michaelskirche eine der Trajanssäule in Rom nachempfundene Säule aus Bronze mit Szenen aus der Bibel. Es handelt sich um einen Säulentypus wie er sich beispielsweise auch vor der Karlskirche in Wien befindet.

Diese Bronzen des HI. Bernward wurden anläßlich der 1000-Jahrfeier in Clausthal chemisch untersucht. Es kam die Hypothese auf, daß das Kupfer für die Hildesheimer Bronzen aus dem Harz stamme, aus dem seit mehr als 1000 Jahren Erzberabau urkundlich belegt ist. Diese Hypothese kann durch Vergleich der Isotopenzusammensetzung der Bronzen mit denjenigen der im Harz vorkommenden Bleisorten überprüft werden. Bronzen sind eine Legierung aus Kupfer und Zinn mit Beimengung anderer Metalle, darunter Blei. Zinn kommt im Harz nicht vor; es muß entweder aus Spanien, aus Cornwall oder aus dem Erzgebirge stammen. Zinn kommt als Zinnstein (SnO_2) vor und enthält keine Beimengung von Blei. Andererseits kommt der andere Hauptbestandteil der Bronzen, das Kupfer, in Form verschiedener Sulfide fast immer zusammen mit Bleimineralen vor. Das Blei in den Bronzen (ca. 1%) zeigt also die Provenienz des Kupfers an. Eine weitere Möglichkeit, die spezielle Mischung der Metalle und Isotope in den Bronzen zu erzielen, liegt darin, ältere Gegenstände wieder einzuschmelzen. Da Metalle im Mittelalter vergleichweise sehr viel kostbarer waren als heute, liegt diese Möglichkeit nahe. Wenn dieser Bronze-Schrott unterschiedlichen Ursprungs ist, kann natürlich die Herkunft der Metalle nicht mehr festgestellt werden.

Die Ergebnisse für die Bronzen sind in Abb. 1 mit denen für die Harzer Erze verglichen. Es ist ganz offensichtlich, daß weder der nahe Rammelsberg noch die Harzer Gänge als Lieferanten des Bleis und damit - implizit - des Kupfers in Frage kommen. Auch eine Mischung von beiden ist auszuschließen, da dazu die (²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb)-Verhältnisse zu hoch sind. Ebenfalls auszuschließen sind die Kupfer-Zinn-Vorkommen in Südspanien, weil diese viel niedrigere (²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb)-Verhältnisse haben. Eine Zuordnung zu bestimmten Vorkommen ist bisher noch nicht gelungen. Vermutlich wird sie auch nicht gelingen, da es nicht unwahrscheinlich ist, daß hier ältere Bronzen eingeschmolzen wurden. Dafür spricht, daß in den Hildesheimer Bronzen die Variation der (²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb)-Verhältnisse viel größer ist als die Variation in allen Harzer Ganglagerstätten insgesamt. Es wurde also kein einheitliches Material verwendet, und es wurde auch nicht durch den Schmelzprozeß homogenisiert. Auch die Gehalte an Spurenelementen variieren stark, wie von Prof. Brockner an der Technischen Universität Clausthal-Zellerfeld festgestellt wurde.

Umweltforschung

Ein Problem, das sich auch im Harz stellte und das nur mit der Kenntnis der Bleiisotope der dortigen Erze gelöst werden konnte, war folgendes: Das Einzugsgebiet der Söse-Talsperre im Südharz, die das Trinkwasser für Bremen, Göttingen und 100 andere kleine Orte liefert, ist stark mit Blei kontaminiert, obwohl dort keine Erzgänge zu Trage ausstreichen. es muß sich also um eine anthropogene -Kontamination handeln. Im Auflagehumus finden sich bis zu 1000 ppm Pb (also 0,1%) in der Trockenmasse. Diese Konzentration fällt dann mit der Tiefe rasch ab und pendelt sich bei dem natürlichen Wert von 10 - 20 ppm ein. Der Verdacht war, daß das Blei im Auflagehumus aus der Verbrennung von Benzin stammt. Das für die Benzinadditive verwendete Blei kommt sehr oft aus Australien und hat Isotopenzusammensetzungen, die sich von denjenigen einheimischer Provenienz stark unterscheiden (s.Abb. 3). Es wurde also erwartet, in der bleireichen obersten Schicht australisches Blei oder zumindest eine Komponente davon zu finden. Es wurden deshalb zwei Bodenprofile bearbeitet, die vorher von H. Heinrichs vom Geochemischen Institut der Universität Göttingen genommen und geochemisch untersucht worden waren. Beide sind einander sehr ähnlich.



Abb. 3: Vergleich von Harzer Blei (alle Typen in einem Feld zusammengefaßt) mit dem Blei der riesigen australischen Lagerstätten Broken Hill, Mount Isa und Mac Arthur River, wie es für Benzin-Additive typisch ist. Eingetragen ist auch das Blei aus dem Auflagehumus im Einzugsgebiet der Söse-Talsperre. In ihm ist keine Komponente australischen Bleis nachzuweisen. Dagegen ist die Herkunft dieses Bleis aus Harzer Erzen und sein Transport über den Hüttenrauch sehr plausibel. Die Bleiisotopenverhältnisse in Abhängigkeit von der Tiefe eines dieser Profile sind in Abb. 2 dargestellt. Der Vergleich zwischen Harzer Bleierzen und solchen aus Australien, zeigt Abb. 3. Es ergab sich, daß das Blei im Auflagehumus keineswegs aus Australien stammt, sondern größte Ähnlichkeit mit demjenigen von Harzer Erzen aufweist. Die Erklärung dafür dürfte sein, daß bis vor 20 Jahren noch eine Blei-Zink-Hütte im 15 km entfernten Clausthal-Zellerfeld betrieben wurde, die Harzer Erze verwendete. Das Blei muß mit dem Hüttenrauch in den Humus gelangt sein. Wenn eine Bleikomponente von Broken Hill in Australien aus dem Benzin-Blei vorhanden ist, dann ist ihr Anteil so gering, daß er nicht mehr nachweisbar ist. Die Isotopenzusammensetzung des Bleis, das als Spurenelement natürlicherweise vorhanden ist, wird durch den Abschnitt C des Profiles repräsentiert. Der Abschnitt A stellt einen Bereich der Mischung zwischen Hütten- und Gesteinsblei dar, der Abschnitt B repräsentiert eine Zone der Homogenisierung. Wie diese zustande kommt, d.h. welche Transportmechanismen wirken, ist bisher ungeklärt. Es ist denkbar, daß die feinen Wurzeln der Fichte oder evtl. Pilzfäden bei der Umverteilung des Bleis mitwirken. Auf jeden Fall läßt sich zeigen, daß eine anthropogene Bleikomponente bereits 1 m tief in den Boden eingedrungen ist. Das wäre aus dem Bleikonzentrationsprofil alleine nicht zu beweisen gewesen.

Zusammenfassung

Mit Hilfe der Bleiisotope konnte geklärt werden, daß das Blei in den Harzer Erzen aus der Kruste, speziell aus den paläozoischen Sedimenten, nicht aber aus dem Granit stammt. Diese Information ist ein wichtiger Baustein für ein zutreffendes Modell der Genese dieses bedeutenden Lagerstättenbezirkes. Interessante Hinweise für die Prospektion auf einen neuen Rammelsberg ergeben sich aus der Kombination geologischer mit isutopengeochemischen Informationen. Die Kenntnis der Bleiisotope der Harzer Erze ermöglichten auch den Nachweis, daß das Metall der Bronzen des HI. Bernward in Hildesheim nicht aus dem Harz stammen kann. Vermutlich wurden ältere Werkstücke wiederverwendet, da die Variation der Bleiisotopenverhältnisse deutlich größer ist, als unter allen Harzer Ganglagerstätten insgesamt. Die Isotopenanalysen von Blei aus stark belasteten Böden im Einzugsbereich des Trinkwasserspeichers Söse-Talsperre ergab, daß nicht etwa Blei aus Benzin Hauptbestandteil der Kontamination ist, sondern mit großer Wahrscheinlichkeit Blei aus Harzer Erze. Die Kontamination ist vermutlich auf den Hüttenrauch der früher in dem 15 km entfernten Clausthal-Zellerfeld betriebenen Blei-Zink-Hütten zurückzuführen. Dieses Blei vermischte sich mit dem Blei aus den verwitternden Gesteinen. Erst ab 1m Tiefe ist keine Kontamination mehr festzustellen.

<u>Danksagung</u>

Ich danke der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft sehr herzlich für die Einladung zum Vortrag nach Wien und für die Möglichkeit der Publikation. Ich danke insbesondere auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die im Rahmen des Schwerpunktprogramms "Intraformationale Lagerstättenbildung" den Großteil der hier vorgestellten Forschungsergebnisse durch großzügige Förderung über Jahre erst ermöglichte.

Literatur

- FRIESE, K., HAACK, U. (1993): Lead isotopes in the Brocken granite. In: MÖLLER, P., LÜDERS, V. (Eds.): Formation of Hydrothermal Bein Deposits. A case study of the Pb-Zn, barite and fluorite deposits in the Harz Mountains. - Monograph Series an Mineral Deposits, Verlag Gebrüder Bornträger, Berlin, Stuttgart, <u>30</u>, 279 - 284.
- HAACK, U., LAUTERJUNG, J. (1993): Rb/Sr-dating of hydrothermal overprint in Bad Grund by mixing lines. - In: MÖLLER, P., LÜDERS, V. (Eds.): Formation of Hydrothermal Vein Deposits. A case study of the Pb-Zn, barite and fluorite deposits in the Harz Mountains. - Monograph Series an Mineral Deposits, Verlag Gebrüder Bornträger, Berlin, Stuttgart, <u>30</u>, 103 - 114.
- LÉVÊQUE, J. HAACK, U. (1993a): Pb isotopes of hydrothermal ores in the Harz. -In: MÖLLER, P., LÜDERS, V. (Eds.): Formation of Hydrothermal vein Deposits. A case study of the Pb-Zn, barite and fluorite deposits in the Harz Mountains. - Monograph Series an Mineral Deposits, Verlag Gebrüder Bornträger, Berlin, Stuttgart, <u>30</u>, 179 - 210.
- LÉVÊQUE, J.; HAACK, U. (1993b): Sr isotopes in calcites from hydrothermal veins in the Harz and possible sources of solutions. - In: MÖLLER, P., LÜDERS, V. (Eds.): Formation of Hydrothermal vein Deposits. A case study of the Pb-Zn, barite and fluorite deposits in the Harz Mountains. - Monograph Series an Mineral Deposits, Verlag Gebrüder Bornträger, Berlin, Stuttgart, <u>30</u>, 159 -168.
- MECKLENBURG, S. (1987): Geochronologische und isotopengeochemische Untersuchungen an Gesteinen des Brockenintrusivkomplexes (Westharz). -Diss. Univ. Hamburg.
- SCHOELL, M. (1986): Radiometrische Altersbestimmungen am Brocken-Intrusivkomplex als Beispiel der Interpretation diskordanter Modellalter. - In: Wendt, I.: Radiometrische Methoden der Geochronologie. - Clausthaler Tektonische Hefte, <u>23</u>, 132 - 157.
- STACEY, J.S., KRAMERS, J.D. (1975): Approximation of terrestria lead isotope evolution by a two stage model. - Earth Planet. Sci. Lett., <u>26</u>, 207 - 221.
- STEDINGK, K., LÉVÊQUE, J., HAACK, U. (1990): Zur Frage der Erzhöffigkeit der Basisschichten des Iberger Riffes bei Bad Grund (NW-Oberharz). - Erzmetall, <u>43</u>, 380 - 383.

Mitt.Österr.Miner.Ges. <u>140</u> (1995)

WASSER IM ERDMANTEL

von

Hans Keppler⁺

Vortrag vor der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft in Wien

am 17. Oktober 1994

Zusammenfassung

Neue experimentelle Untersuchungen zur Löslichkeit von Wasser in nominal wasserfreien Mineralen des Erdmantels werden vorgestellt. Der Gehalt von chemisch gebundenem Wasser (OH-Gruppen) im Olivin im Gleichgewicht mit einer freien Fluidphase nimmt mit steigendem Druck stark zu und erreicht etwa 1200 ppm bei 130 kbar und 1100 °C. Die Löslichkeit von Wasser in der β -Phase (β -(Mg,Fe)₂SiO₄) ist nochmals um mehr als eine Größenordnung höher und erreicht Werte von 2,4 Gew. % Wasser bei 140 - 150 kbar und 1100 °C. Diese Daten zeigen, daß der gesamte gegenwärtige Wassergehalt des oberen Erdmantels allein in dem Mineral Olivin untergebracht werden könnte und daß eine freie wasserreiche Fluidphase im geochemisch normalen oberen Mantel nicht stabil sein kann. Falls ein chemisches Gleichgewicht besteht zwischen dem oberen Mantel und der Übergangszone, so muß die Übergangszone des Erdmantels an Wasser angereichert sein. Freie wässerige Fluide können nur unter speziellen geochemischen Bedingungen, beispielsweise oberhalb von Subduktionszonen auftreten. Die Fluide in Subduktionszonen sind wahrscheinlich relativ konzentrierte chloridische Lösungen. Durch experimentelle Messungen von Verteilungskoeffizienten konnte gezeigt werden, daß diese Fluide bestimmte Spurenelemente wie Ba, Sr, Rb und Pb extrem gut transportieren, während andere Elemente wie Nb und Ta nicht mobilisiert werden. Mit Hilfe dieser Daten kann praktisch die gesamte Spurenelement- und Isotopensystematik von Kalkalkali-Magmatiten erklärt werden. Hierbei wird angenommen, daß eine chloridreiche Fluidphase Spurenelemente aus der subduzierten Platte und Teilen des Mantelkeils in die Zone der Schmelzbildung transportiert.

Dr. Hans Keppler
 Bayerisches Geoinstitut, Universität Bayreuth
 D-95440 Bayreuth, Deutschland

Einführung

Es ist seit langem bekannt (z. B. BERAN, 1969; BELL & ROSSMAN, 1992), daß die nominal wasserfreien Minerale des oberen Erdmantels wie Olivin, Granat und Pyroxene merkliche Mengen an chemisch gebundenem Wasser in Form von Hydroxylgruppen in ihre Struktur einbauen können. Diese Beobachtung ist im wesentlichen aus zwei Gründen interessant:

- MACKWELL et al. (1985) konnten zeigen, daß bereits geringe Spuren von Hydroxyldefekten die mechanische Festigkeit von Olivin drastisch herabsetzen können. Dies bedeutet, daß die Konvektion des Erdmantels und damit das gesamte tektonische Geschehen an der Erdoberfläche letztlich eine Funktion des Wassergehaltes im Olivin ist.
- Verschiedene geochemische Argumente (siehe BELL & ROSSMAN, 1992) zeigen, daß der Wassergehalt der meisten Reservoire des oberen Erdmantels in der Größenordnung von wenigen hundert ppm liegt. Falls die Löslichkeit von Wasser in Olivin, Pyroxen oder Granat diesen Wert übersteigen sollte, könnte im geochemisch normalen oberen Erdmantel keine freie wässerige Fluidphase existieren.

Aus diesen Gründen wurden von KOHLSTEDT et al. (1995) experimentelle Untersuchungen zur Löslichkeit von Wasser in Olivin und der β -Phase (β -(Mg,Fe)₂SiO₄) bei Drücken bis zu 150 kbar ausgeführt.

Löslichkeit von Wasser in Olivin und B-Phase

Die Experimente von KOHLSTEDT et al. wurden in einer Multi-Anvil-Presse ausgeführt, mit der Temperaturen von mehreren 1000 °C bei Drücken von bis zu 250 kbar erreicht werden können. Einkristalle von natürlichem San-Carlos-Olivin wurden mit einer wässerigen Fluidphase bei 1100 °C und bis zu 130 kbar ins Gleichgewicht gebracht und nach dem Abschrecken Infrarot-spektroskopisch untersucht. Durch Pufferung wurde die Sauerstoffugazität während der Experimente nahe Ni-NiO gehalten. Aus den IR-Spektren wurde der Wassergehalt im Olivin mit Hilfe der Methode von PATERSON (1984) berechnet. Diese Methode beruht auf einer empirischen Korrelation zwischen OH-Streckschwingungsfrequenz und Extinktionskoeffizient. Da diese Korrelation für Olivin und zahlreiche andere Minerale bisher noch nicht durch unabhängige Messungen verifiziert worden ist, ist diese Methode mit relativ hohen Unsicherheiten behaftet. Andererseits ist dies jedoch derzeit praktisch die einzige Methode, die es erlaubt, geringste Spuren von OH in Mineralen nachzuweisen.

Abbildung 1 zeigt typische polarisierte IR-Spektren von Olivinproben aus Hochdruckexperimenten. Offensichtlich enthalten diese Olivine mehrere strukturell verschiedene OH-Gruppen mit unterschiedlicher Orientierung des OH-Dipols. In Abbildung 2 ist die Abhängigkeit der OH-Konzentration im Olivin von der Wasserfugazität gezeigt. Wie man erkennt, biegt die Kurve bei hohen Drücken von dem Trend der Daten im Bereich < 3 kbar ab. Dieser Effekt ist darauf zurückzuführen, daß das Molvolumen des Olivins bei der Bildung von Hydroxyldefekten zunimmt. Bei Drücken oberhalb von 10 kbar sind die Molvolumina von Fluiden und von Feststoffen vergleichbar, so daß sich die Volumenänderung des Olivins auf die Druckabhängigkeit der Hydroxylierungsreaktion auswirkt.



Abb. 1: Polarisierte IR-Spektren von wassergesättigten Olivinkristallen aus einem Experiment bei 50 kbar und 1100 °C. Umgezeichnet nach KOHLSTEDT et al. (1995).

KOHLSTEDT et al. konnten zeigen, daß die Druckabhängigkeit der Löslichkeit von Wasser in Olivin beschrieben werden kann durch die Gleichung

bei 1100 °C und DV = 10,6 cm³/mol. Der Einbau von Wasser erfolgt sehr wahrscheinlich in der Weise, daß ein Sauerstoffatom im Olivin protoniert und gleichzeitig eine interstitielle Hydroxylgruppe eingebaut wird. Der protonierte Sauerstoff und die interstitielle Hydroxylgruppe bilden einen Defekt-Komplex. Ein derartiger Mechanismus erklärt die nahezu lineare Abhängigkeit der OH-Konzentration von der Wasserfugazität bei niedrigem Druck sowie die beobachtete Expansion des Olivins beim Wassereinbau. Bei 130 kbar können etwa 1200 ppm H₂O im Olivin gelöst werden.



Abb. 2: Abhängigkeit der OH-Löslichkeit im Olivin von der Wasserfugazität bei 1100 °C. Umgezeichnet nach KOHLSTEDT et al. (1995). Kreise sind Daten von KOHLSTEDT et al. (1995), Dreiecke und Vierecke sind Daten aus BAI & KOHLSTEDT (1992, 1993).

In der Übergangszone des Erdmantels ist anstelle von Olivin die β -Phase (β -(Mg,Fe)₂SiO₄) stabil. Diese Phase hat eine ungewöhnliche Struktur mit Si₂O₇-Gruppen und einem nicht an Si gebundenen Sauerstoffatom. Es wurde bereits von SMYTH (1987) vorgeschlagen, daß dieser Sauerstoff elektrostatisch nicht voll abgesättigt und daher wahrscheinlich sehr leicht protonierbar ist. Diese Vorhersage wurde mittlerweile experimentell bestätigt. KOHLSTEDT et al. (1995) konnten zeigen, daß in der β -Phase bei 1100 °C und 140 - 150 kbar etwa 2,4 Gew. % Wasser eingebaut werden können. Da die Löslichkeit von Wasser in der β -Phase weit höher ist als im Olivin, muß die Übergangszone des Erdmantels an Wasser angereichert sein, falls es ein chemisches Gleichgewicht zwischen oberem und unterem Mantel gibt.



Abb. 3: Experimentell bestimme Verteilungkoeffizienten von Spurenelementen zwischen Klinopyroxen und einer 5M (Na,K)CI-Fluidphase bei 1100 °C und 3 kbar. Daten bis zu 20 kbar sind ähnlich. Pfeile markieren Elemente, bei denen nur eine Obergrenze des Verteilungskoeffizienten angegeben werden kann.

Transport von Spurenelementen durch Fluide in Subduktionszonen

Die experimentellen Daten von KOHLSTEDT et al. (1995) zeigen, daß der gesamte Wassergehalt des geochemisch normalen oberen Mantels in das Mineral Olivin allein eingebaut werden könnte. Dies bedeutet, daß eine freie wässerige Fluidphase im Mantel normalerweise nicht stabil sein kann. Eine Ausnahme hiervon sind Subduktionszonen, in denen große Mengen von Wasser durch Dehydratation der subduzierten ozeanischen Platte freigesetzt werden. Die hierbei erzeugten Fluide sind wahrscheinlich sehr chloridreich, da die ozeanische Platte marine Sedimente sowie durch Meerwasser alterierte Basalte enthält. Durch Wechselwirkung mit Olivin und Pyroxenen, welche erhebliche Mengen von Wasser in ihr Kristallgitter einbauen können, wird diese Fluidphase noch weiter konzentriert werden. Eine derartige chloridreiche, wässerige Fluidphase könnte unter Umständen ein sehr gutes Transportmedium für bestimmte Spurenelemente sein. Diese Spurenelemente könnten aus der subduzierten Platte und Teilen des darüber liegenden Mantelkeiles extrahiert und in die Zone der Schmelzbildung transportiert werden.

Um zu testen, ob ein derartiges Modell die Spurenelementhäufigkeiten in Kalkalkali-Magmatiten aus Subduktionszonen erklären kann, müssen die Verteilungskoeffizienten dieser Elemente zwischen Mantel-Mineralen und chloridreichen Fluiden experimentell bestimmt werden. Eine direkte Messung dieser Verteilungskoeffizienten ist aber praktisch unmöglich, da aufgrund der geringen Diffusionskoeffizienten der meisten Spurenelemente in Mineralen innerhalb realistischer Versuchszeiten keine Gleichgewichtseinstellung zu erwarten ist. Man kann die Fluid/Mineral-Verteilungskoeffizienten aber berechnen aus den Fluid/Schmelze- und Mineral/Schmelze-Verteilungskoeffizienten:

D^{Fluid/Mineral} = D^{Fluid/Schmelze}/D^{Mineral/Schmelze}

Es wurden daher die Verteilungskoeffizienten einer großen Zahl von Spurenelementen gemessen zwischen einer 5M (Na,K)Cl-Fluidphase und einer andesitischen Schmelze bei 1100 °C und 3 bis 20 kbar (KEPPLER, unpublizierte Daten). Aus diesen Daten wurden dann Fluid/Mineral-Verteilungskoeffizienten berechnet unter Verwendung von publizierten Daten zur Mineral/Schmelze-Verteilung. Abbildung 3 zeigt die Ergebnisse für Klinopyroxen. Man erkennt, daß genau diejenigen Elemente, wie Ba, Rb, K, Pb und andere, die in Kalkalkali-Magmatiten angereichert sind, durch chloridische Fluide gut transportiert werden. Andererseits werden high-field-strength-Elemente (Zr, Ti, Nb, Ta), die in Kalkalkaligesteinen abgereichert sind, durch Fluide praktisch nicht transportiert. Dies bedeutet, daß Fluidtransport in der Tat die wesentlichen geochemischen Charakteristika von Subduktionszonen-Vulkaniten erklären kann.

<u>Literatur</u>

- BAI, Q., KOHLSTEDT, D.L. (1992): Substantial hydrogen solubility in olivine and implications for water storage in the mantle. Nature, <u>357</u>, 672 674.
- BAI, Q., KOHLSTEDT, D.L. (1993): Effects of chemical environment on the solubility and incorporation mechanisms for hydrogen in olivine. - Phys. Chem. Minerals, <u>19</u>, 460 - 471.
- BELL, D. R., ROSSMAN, G. R. (1992): Water in the earth's mantle: the role of nominally anhydrous minerals. - Science, <u>255</u>, 1391-1397.
- BERAN, A. (1969): Über (OH)-Gruppen in Olivin. Österr.Akad.Wissensch. math.naturw. Kl., Anzeiger, 73 - 74.
- KOHLSTEDT, D. L., KEPPLER, H., RUBIE, D. C. (1995): Solubility of water in the α , β and γ phases of (Mg,Fe)₂SiO₄. Contrib. Mineral. Petrol., zum Druck eingereicht.
- MACKWELL, S. J., KOHLSTEDT, D. L., PATERSON, M. S. (1985): The role of water in the deformation of olivine single crystals. - J.Geophys.Res., <u>90</u>, 11319- 11333.
- PATERSON, M.S. (1984): The determination of hydroxyl by infrared absorption in quartz, silicate glasses and similar materials. Bull. Minéral., <u>105</u>, 20 29.
- SMYTH, J. R. (1987): β -Mg₂SiO₄: a potential host for water in the mantle ? Amer. Mineral., <u>72</u>, 1051 1055.

NAUTILE SUBMARINE OBSERVATIONS OF THE PRESENT-DAY ACTIVITY AT THE SUPERFAST EAST PACIFIC RISE (1993 NAUDUR CRUISE)

by

Auzende, J.M.⁺⁺, <u>Spadea, P.</u>⁺ and Naudur Scientific Party⁺⁺⁺

Vortrag vor der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft in Wien

am 7. November 1994

A large segment of the East Pacific Rise (EPR) extending from the Garrett Fracture Zone at 13°S to the Eastern Microplate at 23°S shows a spreading rate varying from 141 to 162 mm/year (PERRAM et al., 1993), one of the fastest even measured. Minor segmentation at different scales occurs between 13°S and 23°S of the EPR, resulting in irregularly spaced offsets that take the form of propagating rifts, overlapping spreading centres and minor deviations in axial linearity (devals). Discontinuities are mostly left-stepping as results of asymmetric spreading, which is about two times faster for the western flank than for the easten one. Consequently, Pacific Plate lithosphere is being transferred to the Nazca Plate.

To understand the effects of superfast spreading rate on magmatic, tectonic and hydrothermal processes in mid-ocean ridge systems, the axial zone of the EPR between 17°S and 19°S has been explored in December 1993 with the Nautile submersible of IFREMER.

Prof. Dr. Piera Spadea
 Dipartimento di Georisorse e territorio
 Via Cotonificio n. 114
 Università di Udine
 I-33100 Italia

⁺⁺ Ifremer/CB Plouzané, France and Orstom Nouméa, Nouvelle Caledonie

+ + + Valérie Ballu, Institute de Physique du Globe Paris, Rodey Batiza and John Sinton, SOEST Hawaii, Daniel Bideau and Yves Fouquet, Ifremer/CB Plouzanè, Marie-Hélène Cormier, Lamont-Doherty Earth Observatory Palisades, Patrick Geistdoerfer, Muséum d'Histoire Naturelle Paris, Yves Lagabrielle, Université de Bretagne Occidentale Brest



Figure 1: Location map of the Nautile dives.

During the NAUDUR (NAUtile Dorsale Ultra-Rapide) cruise, 23 dives have been completed along and across the axis in the regions centered around 17°10'S and 17°25'S, characterized by an axial dome culminating at less than -2600 m, and in the "Hump" zone (17°56'S - 18°45'S) where the axial domain consists of three segments 25 to 40 km long separated by overlapping spreading centres (Fig. 1). During the dives, samples of rocks, sulphide deposits, waters, hydrothermal fluids and animals were collected, and gravity measurements were made (AUZENDE et al., 1994a, 1994b; FOUQUET et al., 1994; GEISTDOERFER et al., 1994).

Before the NAUDUR cruise, both the regions at 17°10'S, 17°25'S and the Hump zone have been surveyed extensively with Seabeam and Seamark I, and rock samples have been recovered by dredging (SINTON et al., 1991) and submersible operations with the Cyana (RENARD et al., 1985). At 17°22'S, multichannel seismic surveys have allowed to recognize a very shallow seismic reflector, regarded as the top of the magma chamber (DETRICK et al., 1993).

Observed structures

All types of structural evolution have been observed along the explored segments, from shallow axial dome only by few meters wide and deep fissures up to a deeper axial zone widely open and showing a well developped, several hundred meters wide and hundred meters deep graben.

At 17°10'S the axial dome culminating at less than -2600 m and devoid of summital tectonic graben shows a present-day active accretion located in a narrow N10° trending fissure, 30 to 50 meters deep, few meters to less than one hundred meters wide or distributed into two fissures with the same size. Two main types of lavas have been observed; pillows and tubes on the flanks of the ridge and more fluid, draped or lobated lavas at the axis. In the very axial part of the dome, the fissures cut through the most recent lobate flows.

The 17°25'S region is morphologically similar to the previous area, with an axial dome also culminating at less than 2600 m. Two main domains were recognized: the first one corresponds to the bathymetrically defined top of the axial dome occupied by fresh lobated and draped lava flows and characterised by shimmering waters directly expelled from the top of the lava lakes or from the pillars. The second domain is 50 - 100 m deeper with an axial graben 50 to 100 m-wide and 20 - 50 m-deep. In this area the lobated lava altern with pillows and the hydrothermalism is more evolved with chimneys, sulphide deposits and fauna colonisation.

The northernmost Hump segment (17°56'S to 18°22'S) is characterised by a wide graben, up to 800 m in width, whose walls culminate at -2650 m, including a secondary axial graben with a maximum depth of 80 m, bounded by two steps. The bottom of the central valley shows intense fissuring with open fissures some meters wide which bound small locally tilted horsts. The observed volcanic formations include chaotic, brecciated, draped lavas on the outer flanks of the axial graben, thick pillow lavas at the inner edge of the graben and collapsed lava lakes with up to 10 - 15 m high relict pillars and associated pillows in the central graben.

The Hump segment between 18°22'S and 18°34'S exhibits a complex morphology. A median graben, 200 to 500 m wide displays two asymmetrical walls. In the northern part of the area the present-day accretion is located in a 500 m-wide, about 100 m-deep infilled by lobated lava flows. To the south, around 18°30'S, the observations indicate that intense tectonic activity is affecting the entire median graben as shown by the occurrence of numerous open fissures, up to 10 m wide, which separate pillowed horsts. A uniform sedimentary cover, a few millimeters thick, is observed throughout the entire domain.

Near 18°37'S spreading is distributed on two segments separated by an "overlap basin" two kilometers wide, almost entirely composed of constructional lavas, separating the median and the southern Hump segments.
The median Hump segment shows an axial region characterized by horst and graben structure. At 18°36.15'S there is a marked boundary between the tectonized region to the north and constructional pillow terrain to the south.

The southern Hump segment shows a series of sheet flows and lobate lavas that appear to have been erupted from the eastern axis. The volcanological conditions for these flows are a little uncertain but the evidence suggests that they represent very high discharge rate lava flows that have viscous outer surfaces and very fluid interiors that can locally drain out into smooth channels. The summit region of this segment consists of a very young, expansive sheet flow.

At 18°45'S, one dive carried out a cross-section of the present-day active axis to an abandoned ridge (CORMIER & MACDONALD, 1994), lying approximately 2 km to the east. The present ridge axis is more than 2700 deep, about 1.4 km wide with a neovolcanic zone only 750 m wide characterised by fresh lobated flows. The depression between the two ridges is nearly flat and underlain in the western part by lobated and sheet flows. The abandonned ridge shows a shear wall of truncated pillows and flows on the western flank, and is highly sedimented at its top.

Evidence for recent volcanism

One of the major result of the NAUDUR cruise was the diversity of the manifestations of recent volcanism. Evidence for recent volcanism in the area include: lava flows completely devoid of sediment, fresh lava surrounding recently extinct hydrothermal chimneys, uncolonised, fresh lava covering animal communities, lava flows colonised only with bacteria and worms, and warm to hot water shimmering directly off the lava.

Observations on sediment distribution on top of the lavas suggest that eruptions have occurred in the region within the last decade or so. Also estimates of the time for colonisation by animal communities and their disappearance from hydrothermal sites once become inactive suggest eruption within the last few months to years.

Furthermore, the revisiting of the site near 17°25'S surveyed with a Cyana dive in 1984 (RENARD et al., 1985) clearly evidenced substantial volcanic activity to have occurred in this area in the last ten years.

Finally several examples of unsedimented lava still containing heat were observed. For example, near 18°34'S a temperature of about 150 °C was measured in warm water shimmering off the entire surface of a lava flow, not yet colonised by vent animals, and a temperature anomaly of approximately 2.50 °C, 2 - 3 m above the flow surface was measured. Near 18°37'S shimmering water also was observed emerging from the surface of a young sheet flow, densely colonised by vent animals and presumably somewhat older than the former one.

In conclusion, there is abundant evidence for very recent volcanism along the axis between 17° - $19^\circ S.$ The youngest activity is located between $17^\circ O9'S$ -

17°27'S, near 18°34'S and 18°37'S. Whether or not any of the young lava was active at the time of NAUDUR cruise is presently unclear. Nevertheless if our observations are typical for the area, eruption frequency on the order of every few years may be characteristic for this superfast spreading ridge.

<u>Hydrothermalism</u>

The NAUDUR dives allowed to discover 69 hydrothermal sites that can be grouped into 14 hydrothermal fields, located in four geographical areas centred on 17°10'S, 17°25'S, 18°15'S, and 18°37'S.

At 17°10'S and 17°25'S three types of hydrothermal discharge are distinguished:

- a) large areas of diffuse discharge without sessil animals, located at the bottom the collapsed lava lakes and at the surface of the most lava flows, characterized by shimmering waters between 25 °C and 50 °C;
- b) diffuse discharge with sessil animals and active chimneys associated with older, but still recent lava, away from the axial collapsed lava lakes,
- c) dead chimneys probably representing the oldest hydrothermal episode of the area.

In the 18°22 segment 20 hydrothermal sites were discovered along 20 km of the eastern wall and two active black smokers (up to 310 °C) were seen. This zone is lacking of diffuse discharge and animals around the vents and includes abundant dead silicic chimneys.

The 18°37'S segment shows a strong contrast between the hydrothermal discharge in the northern and the southern part. In the southern segment the discharge is similar to the type a) described for the 17°25'S sites. At the northern part, intense hydrothermal activity is concentrated along the eastern wall of the graben. 16 sites were seen along a 2 km long survey showing distinct hydrothermal episodes. An older one is represented by big spires (up to 20 m high) of sulphides growing on sulphidic mounds; chimneys are often tilted towards the graben and outcrops of the stockwork were seen under the sulphide deposits. A younger activity is represented by shimmering water (up to 55 °C) through the talus along the faults, without associated hydrothermal chimneys and fixed animals. Finally, young active chimneys (fluids up to 310 °C) colonised by worms, growing on the talus and very close to the graben wall were also observed.

Conclusions

The five explored segments clearly illustrate the evolution of the accretion processes and related phenomena at an ultra-fast spreading ridge. One of the major observation is the close relationships between the detailed morphologic characteristics of the spreading axis and the stage of evolution of magmatic and tectonic activities: the well pronounced axial domes are, in each of the case, associated with present-day or very recent lava flows covering all the older structures. The deepening of the axial dome is correlated with the beginning of predominant tectonic activity and the apparition of an axial graben.

These changes of morphology and activity styles are very rapid in time and space and define a kilometric segmentation due to magmatic emissions at year scale.

References

- AUZENDE, J.M., BALLU, V., BATIZA, R., BIDEAU, D., CORMIER, M.H, FOUQUET, Y., GEISTDOERFER, P., LAGABRIELLE, Y., SINTON, J.M., SPADEA, P. (1994a): Activité magmatique, tectonique et hydrothermale actuelle sur la Dorsale Est Pacifique entre 17° et 19°S (campagne Naudur). - Comptes Rendus Acad. Sci. Paris Ser. II, <u>319</u>, 811 - 818.
- AUZENDE, J.M., SINTON, J.M., SCIENTIFIC PARTY (1994b): NAUDUR explorers discover recent volcanic activity along the East Pacific Rise. - Eos, <u>75</u>, 601 -605.
- CORMIER, M.H., MACDONALD, K.C (1994): East Pacific Rise 18°-19°S: asymmetric spreading and ridge reorientation by ultra-fast migration of axial discontinuities. - J. Geophys. Res., <u>99</u>, 543 - 564.
- DETRICK, R.S., HARDING, A.J., KENT, G.M., ORCUTT, J.A., MUTTER, J.C., BUHL, P. (1993): Seismic structure of the southern East Pacific Rise. -Science, <u>259</u>, 499 - 503.
- FOUQUET, Y., AUZENDE, J.M., BALLU, V., BATIZA, R., BIDEAU, D., CORMIER, M.H., GEISTDOERFER, P., LAGABRIELLE, Y., SINTON, J.M., SPADEA, P. (1994): Hydrotermalisme et sulfures sur la dorsale du Pacifique est entre 17° et 19°S (campagne Naudur). - Comptes Rendus Acad. Sci. Paris Ser. II, <u>319</u>, 1399 - 1406.
- GEISTDOERFER, P., AUZENDE, J.M., BALLU, V., BATIZA, R., BIDEAU, D., CORMIER, M.H, FOUQUET, Y., LAGABRIELLE, Y., SINTON, J.M., SPADEA, P. (1994): Hydrothermalisme et communautés animales associées sur la dorsale Est Pacifique entre 17°S et 19°S (Campagne Naudur). - Comptes Rendus Acad. Sci. Paris Ser. II, <u>319</u>.
- PERRAM, L.J., CORMIER, M.H., MACDONALD, K.C. (1993): Magnetic and tectonic studies of the dueling propagating spreading centers at 20°40'S on the East Pacific Rise : Evidence for crustal rotations. - J. Geophys. Res., <u>98</u>, 13850 -13885.
- RENARD, V., HEKINIAN, R., FRANCHETEAU, J., BALLARD, R.D., BÄCKER, H. (1985): Submersible observations at the axis of the ultra-fast-spreading East Pacific Rise (17°30' to 21°30'S). - Earth Planet. Sci. Lett., <u>75</u>, 339 - 353.
- SINTON, J.M., SMAGLIK, S.M., MAHONEY, J.J., MACDONALD, K.C. (1991): Magmatic processes at superfast Mid-Ocean Ridges : Glass compositional variations along the East Pacific Rise 13° - 23°S. - J. Geophys. Res., <u>96</u>, 6133 - 6155.

Mitt.Österr.Miner.Ges. 140 (1995)

KINETIK HETEROGENER MINERALREAKTIONEN

von

Andreas Lüttge⁺

Vortrag vor der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft in Wien und Graz am 21. und 22. November 1994

Einleitung und kurze methodische Übersicht

Experimentelle Studien zum Mechanismus und zur Kinetik heterogener Mineralreaktionen haben gezeigt, daß die Umsetzung in einem großen Druck-Temperatur-Bereich über einen Lösungs-Kristallisations-Mechanismus (LKM) mit dem Transport der gelösten Spezies durch die Gasphase oder Lösung abläuft (s. u.a. MATTHEWS, 1980; RIMSTIDT & BARNES, 1980; MATTHEWS & GOLDSMITH, 1984; MATTHEWS, 1985; TANNER et al., 1985; HEINRICH et al., 1986; MOONSUP & FAWCETT, 1986; RUBIE et al., 1986; LÜTTGE et al., 1987; RUBIE & BREARLEY, 1987; SCHRAMKE et al., 1987; DACHS & METZ, 1988; DACHS et al., 1989; HEINRICH et al., 1989; LÜTTGE & METZ, 1991). Thompson & Rubie (1985) und Kerrick et al. (1991) geben exzellente Reviews vieler der in diesem Zusammenhang durchgeführten Arbeiten.

Der Mechanismus der Umsetzung beruht also auf der Wechselwirkung von (übe kritischer) Gasphase oder Lösung mit den an der Reaktion beteiligten Festkörpern, d.h. der Auflösung der Eduktminerale sowie der Keimbildung und dem Wachstum der Produktminerale. Diese Art der Umsetzung bestimmt die meisten heterogenen Mineralreaktionen in weiten Bereichen der Erdkruste. Die Ursache liegt in der sehr viel größeren Geschwindigkeit dieses Mechanismus gegenüber einer Umsetzung via Volumendiffusion im festen Zustand. Daher ist ein besseres Verständnis dieser Prozesse und ihrer Zeitabhängigkeit notwendig, wenn die Gesteinsmetamorphose untersucht werden soll. Darüberhinaus ist die Klärung dieser Fragen nicht nur für die Metamorphose und die Bildung hydrothermaler Lagerstätten, sondern auch für die chemische Erosion von großer Bedeutung. Letztere ist von besonderer Bedeutung für umweltrelevante Probleme, wie z.B. der sicheren Endlagerung von

Dr. Andreas Lüttge
 Institut für Mineralogie, Petrologie und Geochemie, Universität Tübingen
 Wilhelmstaße 56, D-74072 Tübingen

radioaktiven und giftigen Abfällen bis hin zum Verständnis geologischer Kontrollfaktoren des Klimas.

In allen genannten Bereichen läßt sich das Problem meist auf zwei Fragen reduzieren, wenn die Randbedingungen des zu untersuchenden Systems bekannt sind:

- Welches sind die für die Wechselwirkung entscheidenden Prozesse?
- Wie schnell laufen diese Einzelprozesse (z.B. Lösungsgeschwindigkeiten von Mineralen) und damit die Gesamtreaktionen ab?

In den letzten 10 Jahren sind Fortschritte bei der Untersuchung sowohl im Bereich der Theorie als auch in der experimentellen Forschung erzielt worden. Das gegenwärtige Denken wird besonders in Bezug auf die Geschwindigkeitsgesetze, nach denen solche Reaktionen ablaufen, durch Arbeiten an der Yale University (USA) geprägt (z.B. LASAGA & BLUM, 1986; BLUM & LASAGA, 1987, 1988, 1991; BLUM et al., 1990; NAGY et al., 1990, 1991; NAGY & LASAGA, 1992, 1993; BURCH et al., 1994). Im gleichem Zeitraum wurden u.a. auch an der Universität Tübingen in der Arbeitsgruppe um Metz eine Anzahl experimenteller Arbeiten zur Kinetik verschiedener Reaktionen im System CaO-MgO-SiO₂-CO₂-H₂O durchgeführt (HEINRICH et al., 1986, 1989; DACHS & METZ, 1988; LÜTTGE & METZ, 1991, 1993; LÜTTGE et al., 1994 eingereicht; NEUMANN & LÜTTGE, 1993, 1994 eingereicht; JORDAN et al., 1993; WIDMER et al., 1994).

Die gängige, auch hier angewendete Methode zur experimentellen Untersuchung der Reaktionskinetik ist die Durchführung von zeitabhängigen Experimenten in Autoklaven unter höheren Drücken (P) und höheren Temperaturen (T). Der Reaktionsumsatz (a) wird nach verschiedenen Versuchszeiten z.B. gravimetrisch aus der Menge des gebildeten CO_2 und/oder H_2O bestimmt (u.a. KÄSE & METZ, 1980). Diese Möglichkeit ergibt sich aus der Trägheit der meisten Mineralreaktionen, die es erlaubt, verschiedene Stadien der Umsetzung "einzufrieren", wenn der Abkühlvorgang isobar und schnell genug durchgeführt wird.

Ziel solcher Untersuchungen ist stets die Bestimmung des Geschwindigkeitsgesetzes, der Geschwindigkeitskonstanten (k) und letztlich der Aktivierungsenergie (Eapp). Durch Variationjeweils eines Parameters, z.B. von T, P oder der Oberfläche (Aq) eines Reaktanden (q) kann der Einfluß dieser Größen auf die Reaktionsgeschwindigkeit untersucht werden. Die Texturen, Lösungserscheinungen, Aufwachsbeziehungen etc., die sich während der Reaktion bilden, werden lichtoptisch, vor allem aber mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht. Ergänzend bietet die energiedispersive Elementanalyse (EDX) eine punktgenaue, zumindest semiquantitative Bestimmung des Mineralchemismus. Für sehr genaue Messungen steht die Elektronenstrahlmikrosonde (EMS) zur Verfügung. Der Einsatz der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ermöglichtz.B. die präzise Untersuchung von Verwachsungen und dem Gitterbau der Reaktanden. Schließlich erlaubt die Röntgendiffraktometrie noch die Identifikation von unbekannten Phasen. Aus der Summe der Informationen ergeben sich schließlich Hinweise auf den Reaktionsmechanismus.



Abb. 1: T-X_{CO2}-Diagramm für den konstanten Druck von 5000 bar des Systems: CaO-MgO-SiO₂-CO₂-H₂O mit den von GOTTSCHALK (1990) berechneten Gleichgewichtsdaten für die Reaktionen (1) - (11), die im Zusammensetzungsbereich Quarz-Dolomit-Calcit ablaufen. Die Kurven (8) und (9) zeigen die Gleichgewichtsdaten der untersuchten Reaktionen. Die Signatur der Quadrate gibt die jeweiligen Versuchstemperaturen an, die Pfeile die Entwicklung der Zusammensetzung der fluiden Phase während der Experimente.



Abb. 2: REM-Aufnahmen des Ausgangsmaterials und der Reaktionsgemische aus Versuchen zur Reaktion (8). A: Ausgangsmaterial: Dolomit (Spaltrhomboeder) und zwei Quarzbruchstücke mit muscheligem Bruch; B: Reaktionsgemisch: angelöste Quarzkörner umgeben von Diopsidkristallen, die auf Dolomit wachsen; C: Lösungsstrukturen auf einer Dolomitoberfläche; D: Ausschnitt eines Dolomitkorns mit schwachem Diopsidsbewuchs nach einem Jahr Reaktionszeit in "wasserfreier" CO₂-Phase; E: Paralleles Wachstum von sehr dünnen Talkplättchen und Diopsidnadeln auf Dolomitoberfläche; F: Ausschnittvergrößerung von Abb. 2E.



Abb. 3: Abhängigkeit des Reaktionsumsatz (der Reaktionsgeschwindigkeit) vom Wassergehalt der fluiden Phase (nach LÜTTGE & METZ, 1991).

Die hier dargestellten Ergebnisse beschränken sich im wesentlichen auf Untersuchungen zu zwei Dekarbonatisations- bzw. Dehydratisationsreaktionen. Die Arbeiten wurden durchgeführt in Zusammenarbeit mit P. Metz¹, U. Neumann¹, J. Walther², E. Althaus², W. Heinrich³ und J. Widmer¹.

Institut für Mineralogie, Petrologie und Geochemie, Universität Tübingen, Wilhelmstaße 56, D-74072 Tübingen

² Mineralogisches Institut, Universität Karlruhe, Kaiserstraße 12, D-76131 Karlsruhe

³ GeoForschungsZentrum, Telegrafenberg A17, D-14473 Potsdam

<u>Ergebnisse von Pulverexperimenten zur Reaktion: 1 Dolomit + 2 Quarz \Rightarrow 1 Diopsid + 2 CO₂ und die Problematik gekoppelter Prozesse</u>

Umsatz-Zeit-Experimente zur Diopsid-bildenden Hinreaktion aus Dolomit und Quarz (s. Abb. 2A) wurden bei 5000 bar und 680 °C (s. Abb. 1) in einer konventionellen Hydrothermalapparatur ausgeführt (LÜTTGE & METZ, 1991). Die Versuchszeiten betrugen zwischen 20 Stunden und 365 Tagen (!). Der CO2-Gehalt der fluiden Phase, die binär aus H_2O und CO_2 (produziert aus festem $Ag_2C_2O_4$) gemischt wurde, variierte zwischen 80 und 100 Mol% CO_2 (s. Abb. 1). REM-Untersuchungen der Reaktionsgemische zeigen stets, daß die Reaktion über einen Lösungs-Kristallisations-Mechanismus (LKM) abläuft, und daßdas einzige feste, thermodynamisch stabile Produkt Diopsid nahezu ausschließlich auf den Dolomitoberflächen kristallisiert (s. Abb. 2B, C). Der LKM wurde stets und unabhängig von den Wassergehalten der fluiden Phase beobachtet; d.h. auch unter "trockensten" Bedingungen, ohne die Zugabe von Wasser (Abb. 2D). Das bedeutet, daß die auf den Oberflächen der Reaktanden adsorbierte, äußerst geringe Wassermenge ausreicht, um einen Lösungsangriff zu erzielen. CO2 hingegen mit keinem permanenten Dipolmoment und einem nur geringen Quadrupolmoment ist als weitgehend inert anzusehen. Als Folge nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit abnehmendem Wassergehalt ab (s. Abb. 3).

Die Abb. 4 - 7 zeigen Umsatz-Zeit-Ergebnisse, die mit unterschiedlichen Oberflächenverhältnissen der Edukte Dolomit und Quarz, bzw. durch Zugabe des Produkts Diopsid erzielt wurden, Durch unterschiedliche Wahl der verwendeten Korngrößenfraktionen lassen sich die Verhältnisse der Oberflächen problemlos variieren. Die Korrelation der Resultate mit REM-Studien belegt, daß die Reaktion solange grenzflächenkontrolliert abläuft, bis die Dolomitoberflächen vollständig mit Diopsid zugewachsen sind (s. LÜTTGE & METZ 1991). Die Resultate lassen den Schluß zu, daß die Reaktionsgeschwindigkeit während der ersten 600 - 800 Std. durch das Zusammenspiel von Dolomitauflösung und Diopsidkristallisation (Keimbildung und Wachstum) kontrolliert wird. Somit ist nicht, wie anfangs vermutet, die Auflösung eines der beiden Edukte allein, sondern die Auflösung des Dolomits gekoppelt mit den Prozessen der Diopsidkristallisation für die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmend. Im Vergleich dazu scheint die Auflösung von Quarz unter den angewendeten Versuchsbedingungen so schnell zu sein, daß sich bereits früh ein "steady state" der SiO2-Konzentration in der fluiden Phase einstellt. Diese Hypothese wird durch die von TESTER et al. (1994) erarbeiteten Ergebnisse zur Löslichkeit bzw. Lösungsgeschwindigkeit von Quarz sehr gestützt.

Alle bislang beschriebenen Teilschritte der Gesamtreaktion (Auflösung, Transport, Keimbildung und Produktwachstum) sind wiederum komplexe Prozesse, die aus einer Vielzahl von Elementarreaktionen bestehen.



Abb. 4: Umsatz-Zeit-Daten von Versuchen (H08-H50, LÜTTGE & METZ, 1991), bei denen beide Edukte in einer Korngrößenfraktion (KGF) von 80 - 100 mm vorlagen.

Die Abb. 8 veranschaulicht darüberhinaus den experimentellen Befund, daß der geschwindigkeitsbestimmende Prozeß während der Reaktion wechselt; dies gilt auch unter konstanten P-T- X_{CO2} -Bedingungen. Die Abbildung zeigt qualitativ die Entwicklung des Produkts der Ca- und Mg-Konzentrationen in der fluiden Phase mit der Reaktionszeit (t). Über die Art der gelösten Spezies (i) werden keine Annahmen gemacht. Nach der Initialphase (Phase I), die bis zur Bildung überkritischer Diopsidkeime dauert, bestimmt zunächst die Kristallisation des Diopsids die Gesamtgeschwindigkeit (Phase II). Danach ist die Auflösung des Dolomits von entscheidender Bedeutung (Phase III). Nach der experimentell ermittelten Versuchszeit von ca. 600 Std. (\cong 35% Umsatz), sind die Dolomitoberflächen zugewachsen (Abb. 2B). Die Reaktionskinetik wird nun, wie auch das Umbiegen der Umsatz-Zeit-Kurve der Abb. 4 belegt, durch den Transport der gelösten Spezies durch den Diopsidsaum kontrolliert (Phase III und vgl. Abb. 9C u. F). Zur detaillierten Diskussion dieses Ablaufs siehe LÜTTGE & METZ (1991).



E

- Abb. 5: Umsatz-Zeit-Daten von Versuchen (H57-H66: LÜTTGE & METZ, 1991), bei denen 80 % des Dolomits in einer Korngrößenfraktion von 5 - 10 mm und die restlichen 20%, sowie der gesamte Quarz in einer KGF von 80 - 100 mm vorlagen. Der punktierte Bereich zeigt wie auch in den folgenden Abbn. 6 und 7 die Ergebnisse der Versuche H08-H50, die in Abb. 4 dargestellt sind.
- Abb. 6: Umsatz-Zeit-Daten von Versuchen (H67-H72: LÜTTGE & METZ, 1991), bei denen 80 % des Quarz in einer Korngrößenfraktion von 5 - 10 mm und die restlichen 20 %, sowie der gesamte Dolomits in einer KGF von 80 - 100 mm vorlagen.
- Abb. 7: Umsatz-Zeit-Daten von Versuchen (H73-H83: LÜTTGE & METZ, 1991), bei denen neben Dolomit und Quarz 3 bzw. 5 mg Diopsid in der Ausgangsmischung vorlagen.

Daneben wurden weitere Untersuchungen durchgeführt: Der Einfluß der Initialphase auf den weiteren Verlauf der Reaktion konnte mit einer modifizierten, schnelleren Aufheizmethode untersucht werden (LÜTTGE & NEUMANN, eingereicht). Dabei zeigte sich, daß bereits geringe Änderungen der Startbedingungen bei im übrigen konstanten Randbedingungen größere Änderungen der Kinetik bewirken (LÜTTGE et al., 1994). Es wurde desweiteren festgestellt, daß eine parallele, allerdings meist untergeordnete Bildung von metastabilem Talk (s. Abbn. 2E, F) unter nahezu allen Versuchsbedingungen abläuft (LÜTTGE & METZ, 1991; LÜTTGE & NEUMANN, 1993a; NEUMANN & LÜTTGE, 1993). Der Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit der Reaktanden wurde ebenso untersucht wie der Einfluß chloridischer Lösungen (NEUMANN & LÜTTGE, 1994) und Veränderungen der Kinetik mit Annäherung an das Reaktionsgleichgewicht (LÜTTGE & NEUMANN, 1993b).

Trotzdem gelingt es in der zur Verfügung stehenden Zeit mit vertretbarem Einsatz nicht, selbst diese relativ einfache Mineralreaktion experimentell auch nur annähernd vollständig zu untersuchen. Um die Anzahl der notwendigen Experimente beschränken zu können und Aussagen bei beliebig veränderten Bedingungen treffen zu können, ist es deshalb notwendig, die Reaktionskinetik künftig zu modellieren.

Erster Versuch einer Modellierung der Umsetzung

Die Reaktion (8) ist in mineralogisch-petrologischer Hinsicht im Vergleich zu vielen anderen als relativ einfach zu bezeichnen: Zwei feste Edukte (Dolomit und Quarz) erzeugen in einer reinen Dekarbonatisation nur ein festes Produkt (Diopsid) und CO_2 . Auf dieser Tatsache beruht die Auswahl dieser Reaktion für die vorgetragenen Studien.



Abb. 8: Entwicklung des Konzentrationsprodukts mit der Zeit. Während der Initialphase lösen sich die Edukte Dol und Qtz auf. Konzentrationen in der fluiden Phase aus CO₂ und H₂O - und damit auch deren Produkt - steigt an. Ab dem Beginn der Phase II ist das Löslichkeitsprodukt des Diopsids soweit überschritten, daß Di-Keime gebildet werden. Die Keimbildung hält über einen Zeitraum von ca. 600 Std. an. Danach wird das Produkt der krit. Keimbildung unterschritten und es findet nur noch Kristallwachstum statt (Phase III). Am theoretischen Ende der Reaktion muß sich bei stöchiometrischer Zusammensetzung der Ausgangsmischung der Wert des LDi einstellen.

Im Hinblick auf die Kinetik, also in physikalisch-chemischer Betrachtungsweise, ist sie noch immer sehr komplex. Die von LÜTTGE & METZ (1991, s. Appendix) aus den im vorangegangenen Kapitel dargestellten Überlegungen entwickelte Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{dc_i}{dt} = \frac{\left(a(H^+)\right)}{V} \left[k_{Dol}^+ A_{Dol} \left(1 - \frac{a_{Ca} a_{Hg}}{L_{Dol}^{*eq}} \right) + k_{Di}^+ A_{Di} \left(1 - \frac{a_{Ca} a_{Hg}}{L_{Di}^{*eq}} \right) \right]$$
(1)

gilt nur unter der Voraussetzung, daß die SiO₂-Konzentration in der fluiden Phase nach kurzer Zeit ein *"steady state"* erreicht und die Änderung des X_{CO2} -Wertes der fluiden Phase so gering ist, daß sie vernachlässigt werden kann.



Abb. 9: REM-Aufnahmen von Versuchen zur Reaktion (9) und zur Reaktion (8).
A: Reaktionsgemisch aus einem Versuch zur Forsterit- und Calcit-bildenden Reaktion (9): diese Produkte wachsen unabhängig von den Eduktoberflächen Dolomit und Tremolit; B: Tafelig ausgebildete Forsteritkristalle und kleine Calcitrhomboeder; C: Mikroreaktionssystem in einem Quarz-Dolomit-Marmor: Es bildet sich eine typische Korona-Textur aus, der Diopsid (weiß) wächst wie im Pulverexperiment ausschließlich am Dolomit; hellgrau: Dolomitmatrix, dunkelgrau: Quarz; D: In den Quarz-freien Bereichen der Dolomitmatrix findet keine Diopsidbildung statt; E: Zum Vergleich: Reaktionsgemisch aus einem unter gleichen Bedingungen durchgeführten Pulverexperiment; F: Ausschnittvergrößerung aus (Abb. 9e): das aufgebrochene Dolomitkorn ist von Diopsidkristallen ummantelt. Für den allgemeinen Fall, d.h. ohne diese Voraussetzung, muß der mathematische Ansatz deutlich erweitert werden und erfordert dann einen erheblich größeren Rechenaufwand.

Die Reaktion vollständig experimentell zu untersuchen, ist dazu trotzdem keine Alternative. So schätzt TILLER (1991, S. 3ff.) für ein Kristallwachstumsproblem ab, daß zur vollständigen experimentellen Beschreibung des Systems mit j Parametern und k Variablen, wobei j + k ~ 20 gilt, 10^3 bis 10^4 Experimente benötigt würden. Dies entspräche bei 1 - 10 zu ermittelnden Datenpunkten pro Tag bereits einer Arbeitszeit von ca. 3 Mannjahren. Dieser Zeitraum ist wegen der hier notwendigen, deutlich längeren Versuchszeiten noch viel zu niedrig angesetzt. Das macht deutlich, daß der Versuch selbst ein solch "einfaches" System experimentell vollständig beschreiben zu wollen, unrealistisch ist, wenn es als klassische *"black box"* betrachtet werden muß. Als Folge dieser Überlegungen ergab sich - wie bereits angedeutet - die Notwendigkeit, die Kinetik der Reaktion zu modellieren, um den Einfluß der verschiedenen Parameter auf die Reaktionskinetik auch mit Hilfe eines Computers studieren zu können.

Basierend auf den im vorangegangenen Abschnitt dargestellten Ergebnissen und dem von LÜTTGE & METZ 1991 (s. Appendix) entwickelten mathematischen Ansatz, wurde ein allgemeines Modell erarbeitet, das die Koppelung von Kristallauflösung und -wachstum für eine Reaktion des Typs

$$A + B \Leftrightarrow C + CO_2$$

mit Hilfe eines Systems von Differentialgleichungen beschreibt. Das Programm berechnet numerisch die Konzentrationsänderungen dc_{ij} mit der Änderung der Reaktionszeit dt. Als Arbeitsmittel stand eine Spark-Workstation der Fa. SUN zur Verfügung, die mit einem IBM-kompatiblen 486er PC vernetzt ist. Das Programm ist in FORTRAN77 geschrieben, die Ausgabe der Daten und deren graphische Darstellung erfolgt mit Hilfe von EXCEL 4.0 der Fa. MICROSOFT.

Für den allg. Fall der Auflösung bzw. Kristallisation eines Minerals j (= Θ) kann Gleichung (1) in abgeänderter Form wie folgt geschrieben werden:

$$\frac{dc_{ij}}{dt} = sgn\left[\log\frac{\prod_{i=1}^{i}a_{i}^{\mathbf{v}_{\bullet}}}{K_{j}}\right]\mathbf{k}_{j}^{*}\frac{\mathbf{A}_{j}}{\mathbf{v}}\mathbf{v}_{ij}(a_{H^{*}})^{n_{j}}\prod_{i=1}^{i}a_{i}^{\mathbf{v}_{i}}\left[1-\frac{\prod_{i=1}^{i}a_{i}^{\mathbf{v}_{\bullet}}}{K_{j}}\right]^{n_{j}}\right]$$
(2)

Dabei ist dc_{ij} die Änderung der Konzentration einer Spezies i eines Minerals j aufgrund des Kristallisations- oder Auflösungsprozesses; dt die Änderung der Zeit; a_i die Aktivität einer Spezies i; K_i die Gleichgewichtskonstante; k_j⁺ die Geschwindigkeitskonstante des Auflösungsprozesses des Minerals j; A_j die Oberfläche des Minerals j; V das Volumen der fluiden Phase; u_{ij} der stöchiometrische Koeffizient der Spezies i im Mineral j und n_i, n_i und m_i sind Konstanten. Diese Gleichung wird in ganz ähnlicher Form auch von STEEFEL & LASAGA (1994) verwendet. Für die untersuchte Reaktion (8) müssen i = 3 gelöste Spezies (CaO, MgO, SiO₂)¹ und j = Θ = 3 feste Phasen (Dolomit, Quarz und Diopsid) berücksichtigt werden.

Für die Berechnungen werden zunächst drei Vereinfachungen vorgenommen:

$$n_{i} = 0 \tag{3a}$$

$$n_{i} = 0 \tag{3b}$$

$$m_{j} = 0$$
 (3c)
 $m_{i} = 1$ (3c)

Mit $n_i = n_j = 0$ werden die Wasserstoffprotonenaktivität und der Einfluß von Lösungsgenossen in "nullter" Näherung gleich 1 gesetzt, da zu diesen Parametern derzeit keine Daten vorliegen. $m_j = 1$ vereinfacht die Differentialgleichung wesentlich durch die Annahme eines linearen Geschwindigkeitsgesetzes. LASAGA (1986) und STEEFEL & LASAGA (1994) sehen eine Möglichkeit, den Parameter m_j experimentell zu bestimmen. Die vorgenommen Vereinfachungen können rückgängig gemacht oder geändert werden, ohne das Modell bzw. den Programmablauf zu gefährden.

Das Gleichungssystem besteht für die Reaktion (8) aus i x j = 9 Teilgleichungen, die miteinander gekoppelt (vgl. hierzu LÜTTGE & METZ, 1991), vom Rechenprogramm parallel, numerisch gelöst werden.

Auch in Zukunft werden Modellrechnungen die Naturuntersuchungen und Experimente nicht ersetzen können. Aus der Modellierung der Reaktionskinetik ergibt sich aber die Möglichkeit, beliebige Parameter in weiten Bereichen zu variieren und ihren Einfluß auf die Kinetik zu untersuchen. Die Richtigkeit der Berechnungen kann dann durch wenige, gezielte Schlüsselexperimente überprüft werden. Damit sollte künftig die Fähigkeit zur Voraussage der Abläufe bei heterogenen Mineralreaktionen erlangt werden, so etwa im Bereich der Metamorphose, vor allem aber auch in umweltrelevanten Fragen. Gleichzeitig könnte der experimentelle Aufwand erheblich reduziert und damit Kosten und Zeit gespart werden.

Mikrothermometrische Untersuchungen der fluiden Phase

Von grundsätzlicher Bedeutung für das Verständnis der Kinetik ist die Frage, ob die fluide Phase während der Experimente - also während des Ablaufs der Reaktion homogen zusammengesetzt ist oder nicht? Bislang wurde stets, insbesondere für die Experimente mit Mineralpulvern und keinen bis niedrigen Salinitäten, aufgrund des hohen Fluid-Fest-Verhältnisses, des relativ großen Porenraumes und der schnellen Diffusion eine homogene fluide Phase vorausgesetzt. Direkte Messungen

¹ Über die Art der unter den P-T-X-Bedingungen des Experimentes vorliegenden Spezifikation der Komplexe werden hier keine Annahmen gemacht.

zur Überprüfung dieser Hypothese fehlen bislang, da "in situ" also unter den P-T-Bedingungen des Experiments aus technischen Gründen nicht gemessen werden kann. Neben *"extraction-quench"*-Methoden bieten Fluideinschlüsse in Kristallen einen Ausweg.

Beim Kristallisationsvorgang sowohl in der Natur, als auch unter Laborbedingungen werden solche Einschlüsse im Kristallgebäude häufig und in den verschiedensten Mineralen gebildet. Die so "in situ" eingeschlossene Gasphase kann dann nach Abschluß des Experiments mikrothermometrisch untersucht werden. Ein erheblicher Vorteil von experimentell erzeugten Einschlüssen gegenüber natürlich gebildeten ist die exakte Kenntnis der während der Bildung herrschenden P-T-Bedingungen. Deshalb kann die Zusammensetzung der fluiden Phase im Einschluß sehr genau bestimmt werden.

Zur Klärung der gestellten Frage werden die in verschiedenen Kristallen mikrothermometrisch bestimmten Ergebnisse mit der bekannten, weil exakt vorgegebenen Zusammensetzung der fluiden Phase des Experiments verglichen. Die nachfolgend dargestellte Studie (LÜTTGE et al., eingereicht) wurde mit Hilfe einer Forsterit-bildenden Reaktion durchgeführt. Olivin ist aufgrund seiner physikalischen Eigenschaften und seines Habitus ausgezeichnet als Wirt für Fluid-Einschlüsse geeignet. Der über die Reaktion (8) gebildete Diopsid kommt hierfür wegen des nadeligen bzw. stengeligen Habitus nicht in Betracht.

Die primären Fluid-Einschlüsse wurden mit Hilfe der konventionellen Hydrothermalapparatur über die Reaktion:

11 Dolomit + 1 Tremolit
$$\Leftrightarrow$$
 8 Forsterit + 13 Calcit + 9 CO₂ + 1 H₂O (9)

erzeugt. Forsterit (zusammen mit Calcit) wurde bei 670 ° ($X_{CO2} = 0.10 - 0.16$) bzw. 720 °C ($X_{CO2} = 0.40 - 0.44$) und jeweils 5000 bar gebildet (s. Abb. 1). Dazu wurden stöchiometrische Mischungen aus natürlichem Dolomit (0.7 Gew. % FeO) und synthetischem Quarz über 24 bzw. 240 Std. in Gegenwart einer fluiden Phase aus CO₂ und H₂O den Versuchsbedingungen ausgesetzt. Die neugebildeten Forsteritkristalle weisen eine Vielzahl von Fluid-Einschlüssen auf, die mit Hilfe des Polarisationsmikroskops und einem separaten Heiz- bzw. Kühltisch (Eigenbau: WALTHER, 1981) mikrothermometrisch nach der im Anhang der Arbeit dargestellten Methode (vgl. auch WALTHER, 1981) untersucht wurden.

Die Untersuchungsergebnisse zeigen (s. auch Abb. 10), daß die bei 670 °C gebildeten Forsteritkristalle drei grundsätzlich verschiedene Einschlußtypen aufweisen: (1) Einschlüsse, die die Gesamtzusammensetzung der fluiden Phase während des Versuchs repräsentieren ($X_{CO2} = 0.10 - 0.16$); (2) Einschlüsse, die etwas geringere CO₂-Gehalte aufweisen als die Ausgangszusammensetzung der fluiden Phase ($X_{CO2} = 0.08$); und (3) Einschlüsse, die mit einem X_{CO2} -Wert von 0.26 deutlich höhere CO₂-Konzentrationen besitzen, als die pauschale Endzusammensetzung der fluiden Phase aufwies. Fluid-Einschlüsse in Forsteriten, die bei 720 °C gebildet wurden, zeigen dagegen im Vergleich zur Pauschalzusammensetzung der fluiden Phase am Ende des Experiments stets signifikant erhöhte CO₂-Gehalte, nämlich bis zu 60 Mol% CO₂.



Abb. 10: A, B. Graphische Darstellung der in den einzelnen Einschlüssen gemessenen Fluidzusammensetzungen im Vergleich zu der vorgegebenen Pauschalzusammensetzung der fluiden Phase während des Experiments. Vorangegangene Untersuchungen von HEINRICH et. al. (1986, 1989) haben gezeigt, daß auch diese Reaktion unter den gewählten Versuchsbedingungen stets über einen LKM abläuft. Dabei wachsen die Forsteritkristalle bei niedrigen CO_2 -Gehalten der fluiden Phase (z.B. 10 Mol-% CO_2) unabhängig von den Edukten, deren Oberflächen frei bleiben (s. Abb. 9A, B). Bei mittleren Gehalten, ab ca. 40 Mol-% CO_2 kommt es auf den Oberflächen der Dolomite zur Kristallisation. Mit diesem Verhalten können die unterschiedlichen Fluidzusammensetzungen erklärt werden:

- A. Bei einer Pauschalzusammensetzung der fluiden Phase von X_{CO2} = 0.10 wachsen die Forsterite - wie erwähnt - frei in den Kornzwischenräumen. Bei einer anzunehmenden Normalverteilung der Edukte Dolomit und Tremolit im Reaktionsgemisch ist mit drei prinzipiell verschiedenen Konstellationen zu rechnen:
 - 1. (meist) Umgebungen für Forsterit, die von Tremolit + Dolomit gebildet werden,
 - 2. (seltener) Umgebungen, die nur von Dolomit gebildet werden und
 - 3. (noch seltener) Umgebungen, die nur von Tremolit gebildet werden.

Unter der Voraussetzung, daß sich die Fluidzusammensetzung in den einzelnen Mikrosystemen nahezu stationär verhalten kann, d.h. sich nicht ständig austauscht, kann sich im Fall (2) CO_2 und im Fall (3) H_2O anreichern. Dann können in den Umgebungen (1) Forsterite mit Einschlüssen wachsen, die in etwa die Pauschalzusammensetzung der fluiden Phase wiederspiegeln, in der Umgebung (2) solche, die erhöhte CO_2 -Gehalte aufweisen und in der Umgebung (3) Forsterite, die Einschlüsse mit höheren Wassergehalten aufweisen, als die Anfangszusammensetzung der fluiden Phase hatte.

- B. Im Fall der mittleren CO_2 -Gehalte ($X_{CO2} = 0.4$ bzw. 0.5) wachsen die Forsterite auf den sich auflösenden Dolomitkörnern und damit in einem CO_2 -Gradienten. Dies gilt unter der Voraussetzung, daß die Homogenisierung der fluiden Phase langsamer erfolgt als die CO_2 -Produktion. Das würde die wesentlich höheren Kohlendioxidgehalte in Einschlüssen solcher Forsterite erklären.
 - Bei Gültigkeit des vorgeschlagenen Modells wäre die fluide Phase im Experiment, entgegen den bisherigen Vorstellungen, zumindest unter den hier gewählten P-T-X-Bedingungen nicht homogen zusammengesetzt. Da in der Natur mit wesentlich langsameren Transport- und Austauschbedingungen zu rechnen ist, hat das Ergebnis wahrscheinlich auch größere Bedeutung für die Reaktionskinetik bei der Gesteinsmetamorphose. Dies umso mehr, weil Dekarbonatisations- und Dehydratisationsreaktionen bei konstanter Temperatur in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der fluiden Phase unterschiedliche Abstände zu ihrer T-X-Gleichgewichtskurve aufweisen (s. Abb. 1). Dies würde für die hier untersuchte Forsterit- und Calcit-bildende Reaktion bedeuten, daß sie in Gesteinsbereichen mit höheren CO₂-Gehalten langsamer abliefe als in wasserreicheren.

Experimentelle_Untersuchungen_an_natürlichen_Gesteinsproben; Vergleich_mit Ergebnissen_von_Pulverexperimenten

Zu Beginn wurden experimentelle Ergebnisse vorgestellt, die mit Mineralpulvern definierter Korngrößenfraktionen als Ausgangsmaterial erzielt wurden. Die Vorteile dieser Arbeitsmethode liegen auf der Hand: Die Edukte sind stöchiometrisch in Bezug auf die zu untersuchende Pauschalreaktion einzuwiegen; dabei können sehr reine, wenn notwendig auch synthetische Ausgangsminerale verwendet werden. Einheitliche und reproduzierbare Korngrößenfraktionen sind einfach und in beliebiger Menge herzustellen. Die Geschwindigkeit der Umsetzung ist relativ schnell und erlaubt somit das Laborstudium in nahezu allen Phasen der Reaktion. Gleichzeitig müssen mögliche Nachteile der Methode berücksichtigt werden (s. z.B. KERRICK et al. 1991 (S. 621ff.) und Rubie & Thompson 1985). Die Oberflächenbeschaffenheit von Mineralpulvern und ihr Einfluß auf die Reaktionskinetik steht hier an erster Stelle. Der Einfluß der Mineraloberflächen ist von Bedeutung, aber kein grundsätzliches Problem, das die Anwendung der Pulvermethode in Frage stellt. Das in solchen Experimenten gewöhnlich hohe fluid/fest-Verhältnis und eine notwendigerweise relativ große Überschreitung der Gleichgewichtsbedingungen der zu untersuchenden Reaktion stellen weitere Kritikpunkte dar, die die (direkte) Anwendbarkeit solcher Untersuchungsergebnisse auf natürliche Systeme in den Augen mancher Kritiker zumindest fraglich erscheinen lassen. Dabei fällt auf, daß es sich häufig um Meinungsäußerungen oder Plausibilitätserklärungen handelt. Eine systematische Untersuchung der meisten Zusammenhänge fehlt bislang.

Aus diesen Gründen muß also die Möglichkeit geprüft werden, ob die mit Pulvermethoden ermittelten experimentellen Ergebnisse auf natürliche Systeme angewendet werden können.

Bei der Umsetzung dieses Vorhabens besteht die Schwierigkeit zunächst darin, daß es derzeit keine Möglichkeit gibt, die Richtigkeit der Ergebnisse von Pulverexperimenten durch direkten Vergleich mit natürlichen metamorphen Gesteinen zu verifizieren oder zu falsifizieren. Im Dünnschliff können zwar Reaktionstexturen untersucht werden, die meisten Informationen über die Kinetik der Umsetzung können daraus aber nicht bzw. nur in Teilen (LASAGA et al., 1994) gewonnen werden.

Für eine nähere Untersuchung dieser Problematik muß deshalb zunächst eine Methode entwickelt werden, die den Vergleich von Laborergebnissen mit natürlichen Befunden ermöglicht. Dabei steht das Problem der Gleichgewichtsüberschreitung zunächst im Vordergrund. Die für den Ablauf der Reaktion in der Natur tatsächlich notwendige Überschreitung der Gleichgewichtsbedingungen ist auch nach derzeitigem Stand der Diskussion noch nicht befriedigend geklärt. Allgemein wird von einer niedrigen, gleichgewichtsnahen Situation für natürliche Systeme ausgegangen. Es gibt aber auch Autoren, die durchaus eine höhere Überschreitung des Gleichgewichts in Betracht ziehen (s. z.B. LASAGA & RYE, 1994).

Tatsache ist, daß niedrige Überschreitungen der Gleichgewichtsbedingungen - etwa im Bereich zwischen 1° und 5°C - unter Laborbedingungen im Hinblick auf die

daraus resultierende, extrem langsame Reaktionsgeschwindigkeit, den experimentellen Fehler und die mangelnde Präzision der thermodynamischen Berechnungen prinzipiell nicht realisiert werden können. Für viele Reaktionen, so z.B.

$$1 \text{ Tr} + 3 \text{ Cal} + 2 \text{ Qtz} \Leftrightarrow 5 \text{ Di} + 3 \text{ CO}_2 + 1 \text{ H}_2 \text{O}$$
 (6)

(vgl. Abb. 1) sind hohe Überschreitungen der Gleichgewichtstemperatur (>60 °C) zur Keimbildung der thermodynamisch stabilen Produkte notwendig (DACHS & METZ, 1988). Deshalb muß für alle vergleichenden Untersuchungen meist eine relativ hohe Überschreitung der Gleichgewichtstemperatur akzeptiert werden, auch wenn das nicht direkt auf natürliche Systeme übertragbar sein sollte.

Das zweite Problem ist die Verwendung bzw. die experimentelle Handhabung eines "natürlichen" Systems im Labor. Naheliegend ist die Verwendung eines natürlichen Gesteins, daß die entsprechende Ausgangsparagenese enthält. Um ein solches Gestein in einer Hochdruckapparatur einsetzen zu können, ist die Herstellung geeigneter repräsentativer Proben notwendig. Zu diesem Zweck können Gesteinszylinder aus dem Ausgangsmaterial mit Hilfe eines Diamant-Hohlbohrers gewonnen werden. Für die hier diskutierte Studie wurden eine ganze Anzahl Quarz-Dolomit-Marmore auf ihre Eignung geprüft. Zwei Kriterien sind dabei von besonders wichtiger Bedeutung:

- (1) Das Gestein muß möglichst einfach zusammengesetzt sein, d.h. es darf keine für die Reaktion unerwünschten Mineralphasen enthalten, die an der Umsetzung teilnehmen könnten. Dies würde die Ergebnisse beeinflussen, wäre zwar für viele natürliche Systeme nicht ungewöhnlich, ein direkter Vergleich mit den Ergebnissen von reinen Pulversystemen wäre aber nicht mehr möglich.
- (2) Das Gestein muß hinreichend feinkörnig sein; z.B. sollten im Falle kieseliger Dolomitgesteine die Quarzkörner zudem möglichst gleichmäßig in der Dolomitmatrix verteilt sein. Die Begründung ergibt sich aus der limitierten Größe der im Hochdruckexperiment einzusetzenden Gesteinsprobe. Bei den verwendeten Autoklaven ist der Bohrungsdurchmesser 7 mm. Damit und mit den verwendeten Goldkapseln (Ø 5 mm) ist der max. Durchmesser des Gesteinszylinders auf ca. 4.5 mm bei einer Länge² von 20 mm begrenzt. Eine zu große Korngröße des Gesteins würde der notwendigerweise guten statistischen Verteilung der Quarzkörner im Wege stehen.

Für den direkten Vergleich der experimentellen Ergebnisse ist es schließlich noch wichtig, das sog. Konzept der Mikrosysteme einzuführen (s. u. und LÜTTGE & METZ, 1993). Im konkreten Fall wurden Experimente zur Hinreaktion

$$I \text{ Dolomit} + 2 \text{ Quarz} \Leftrightarrow 1 \text{ Diopsid} + 2 \text{ CO}_2$$
(8)

² Die Länge der Probe wird durch das Plateau des thermischen Gradienten im Autoklaven bestimmt.

in der konventionellen Hydrothermalapparatur mit Zylindern eines Quarz-Dolomit--Marmors von Bad Kleinkirchheim (Österreich) als Ausgangsmaterial durchgeführt. Die Versuchszeit betrug 92 Tage, die P-T-X-Bedingungen waren mit 680 °C, 5000 bar und einem X_{CO2}-Startwert von 0.90 die gleichen wie bei den Pulverexperimenten. Das Fluid/Fest-Verhältnis betrug in diesem Fall jedoch nicht 1:4, sondern nur 1:37; das entspricht einem H₂O/Fest-Verhältnis von ca. 1:740.

Damit konnten die Resultate nach der Versuchsauswertung also die REM-Untersuchungen und die Umsatzberechnungen direkt mit den Ergebnissen der Pulverexperimente (LÜTTGE & METZ, 1991) hinsichtlich des Mechanismus und der Kinetik der Umsetzung verglichen werden. Für das Studium der durch die Reaktion entstandenen Texturen wurde ein Längsschnitt durch den Gesteinszylinder angefertigt, und dessen Oberfläche mit einer Politur versehen, wie sie auch für Untersuchungen mit der Elektronenstrahlmikrosonde üblich ist. Dieses Präparat wurde dann mit Hilfe des REM's mit Sekundärelektronen (SE) und rückgestreuten Elektronen (BSE) untersucht.

Als wichtigstes Ergebnis ist festzustellen und u.a. durch Abb. 9C belegt, daß der Diopsid in sog. Corona-Texturen um die einzeln oder in Gruppen vorkommenden Quarzkörner wächst - aber ausschließlich an den Dolomitoberflächen. D.h. die Reaktion läuft nur dort ab, wo Quarz und Dolomit eng benachbart im Gestein auftreten. Hingegen sind die Quarz-freien Bereiche der Dolomitmatrix auch stets frei von Diopsid (s. Abb. 9D). Um die Ergebnisse dieser Versuche nun direkt mit denen der Pulverexperimente vergleichen zu können, wird das Konzept der Mikrosysteme eingeführt. Dabei wird das Gestein als eine Ansammlung von Mikrosystemen aufgefaßt, die untereinander über fluid gefüllte Intergranulare miteinander verbunden sind. Jedes Mikrosystem ist definiert als das jeweilige Quarzkorn, umgeben mit der Menge Dolomit, die notwendig ist, um mit dem gesamten Quarz zu Diopsid + CO_2 zu reagieren.

Die REM-Studien zeigen, daß die Reaktion in den Mikrosystemen wiederum über einen LKM abläuft, ganz so wie auch in den Versuchen mit Mineralpulvern. Solange der Diopsid nicht die gesamte Oberfläche des Dolomits bedeckt, läuft die Reaktion auch in den Mikrosystemen des Gesteinszylinders oberflächenkontrolliert ab (vgl. LÜTTGE & METZ, 1991). Außerhalb der Mikrosysteme aber, in deren nächster Umgebung, ist die Reaktion transportkontrolliert, nämlich durch den Transport der Si-Spezies in der Fluid gefüllten, CO₂-reichen Intergranulare. In der Quarz-freien Dolomitmatrix findet zumindest während der 92-tägigen Versuchszeit keine Reaktion statt (s. Abb. 9D). Berechnungen und Messungen des Reaktionsumsatzes in beiden Versuchsarten zeigen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit in der gleichen Größenordnung liegt, d.h. im Gesteinszylinder ist die Geschwindigkeit nur weniger als Faktor 2 langsamer.

Aus diesen Ergebnissen kann der Schluß gezogen werden, daß hinsichtlich des Geschwindigkeits-bestimmenden Schrittes, der Geschwindigkeit selbst, sowie der resultierenden Texturen im Prinzip keine Unterschiede zwischen Gesteinszylinderund Pulverexperiment bestehen. Mit geeigneten Ausgangsgesteinen können künftig eine Vielzahl von für die Metamorphose wichtigen Reaktionen untersucht werden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen können dann mit den Resultaten von Pulverexperimenten verglichen werden. Auf diese Weise ist zumindest eine deutliche Annäherung an natürliche Systeme möglich, wenn man von der notwendig hohen Überschreitung der Gleichgewichtstemperatur einmal absieht.

Versuche mit Gesteinszylindern stellen damit sicherlich eine "Brücke" zwischen natürlichen Systemen und Laborversuchen mit Mineralpulvern dar.

Danksagung

Ich danke der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft (ÖMG) sehr herzlich für die freundliche Einladung. Den Herren Prof. Dr. Hoinkes, Prof. Dr. Tillmanns, Prof. Dr. Richter, Dr. Brandstätter, Dr. Koller, Dr. Götzinger und Dr. Mogessi danke ich für die freundliche Aufnahme an ihren Instituten, die herzliche Gastfreundschaft und zahlreiche interessante Gespräche. Ein wesentlicher Teil der vorgestellten Ergebnisse wurde in Projekten (Me 440/2 und Me 440/3) erarbeitet, die durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) finanziert wurden.

<u>Literatur</u>

- BLUM, A.E., LASAGA, A.C. (1987): Monte Carlo simulations of surface reaction rate laws. - In: STUMM, W., (Ed.) Aquatic surface chemistry: Chemical processes at the particle-water interface. - J. Wiley and Sons, 255 - 292.
- BLUM, A.E. LASAGA, A.C. (1988): Role of surface speciation in the low-temperature dissolution of minerals. - Nature, <u>331</u>, 431 - 433.
- BLUM, A.E., LASAGA, A.C. (1991): The role of surface speciation in the dissolution of albite. Geochim. Cosmochim. Acta, <u>55</u>, 2193 2201.
- BLUM, A.E., YUND, R.A., LASAGA, A.C. (1990): The effect of dislocation density on the dissolution rate of quartz. - Geochim. Cosmochim. Acta, <u>54</u>, 283 -297.
- BURCH, T.E., NAGY, K.L., LASAGA, A.C. (1994): Free energy dependence of albite dissolution kinetics at 80°C and pH 8.8. Chem. Geol., <u>105</u>, 137 162.
- DACHS, E., LÜTTGE, A., METZ, P. (1989): Mechanism of diopside-formation in siliceous dolomites: 1. Results of powder experiments. - Terra Abstr. <u>1</u>, supplement.
- DACHS, E., METZ, P. (1988): The mechanism of the reaction 1 tremolite + 3 calcite + 2 quartz \Leftrightarrow 5 diopside + 3 CO₂ + 1 H₂O: results of powder experiments. Contrib. Mineral. Petrol., <u>100</u>, 542 551.
- GOTTSCHALK, M. (1990): Intern konsistente thermodynamische Daten im System SiO₂-AI₂O3-CaO-MgO-K₂O-Na₂O-H₂O-CO₂. Dissertation, Universität Tübingen, Tübingen, Germany.
- HEINRICH, W., METZ, P., BAYH, W. (1986): Experimental investigation of the mechanism of the reaction: 1 tremolite + 11 dolomite \Leftrightarrow 8 forsterite + 13 calcite + 9 CO₂ + 1 H₂O. Contrib. Mineral. Petrol., <u>93</u>, 215 221.

- HEINRICH, W., METZ, P., GOTTSCHALK, M. (1989): Experimental investigation of the kinetics of the reaction: 1 tremolite + 11 dolomite ⇔ 8 forsterite + 13 calcite + 9 CO₂ + 1 H₂O. - Contrib. Mineral. Petrol., <u>102</u>, 163 - 173.
- JORDAN, G., METZ, P., LÜTTĞE, A. (1992): Metastabile Talkbildung im Tremolit-Stabilitätsfeld. - Beih. Eur. J. Mineral., <u>4</u>, 136.
- KÄSE, H.-R., METZ, P. (1980): Experimental investigation of the metamorphism of siliceous dolomites. Contrib. Mineral. Petrol., <u>73</u>, 151 159.
- KERRICK, D.M., LASAGA, A.C., RAEBURN, S.P. (1991): Kinetics of heterogeneous reactions. - In: KERRICK, D.M. (Ed.) Contact metamorphism. Rev. Mineral. <u>26</u>, MSA, Washington D.C., 847 S.
- LASAGA, A.C. (1986): Metamorphic reaction rate laws and development of isograds. Min. Mag., <u>50</u>, 359 373.
- LASAGA, A.C., BLUM, A.E. (1986): Surface chemistry, etch pits and mineral-water reactions. Geochim. Cosmochim. Acta, <u>50</u>, 2363 2379.
- LASAGA, A.C., EVANS, D.A., BRANDOM, M.T., AGUE, J.J. (1994): New advances in geospeedometry: applications to tectonic rates in the Cascade Core Complex, Washington, USA. - International Mineralogical Association 16th general meeting, Pisa, Italy, 234.
- LASAGA, A.C., RYE, D.M. (1994): Spatial scales associated with mineral kinetics and metamorphic implications. - International Mineralogical Association 16th general meeting, Pisa, Italy, 234.
- LASAGA, A.C., SOLER, J.M., GANOR, J., BURCH, T.E., NAGY, K.L. (1994): Chemical wethering rate laws and global geochemical cycles. - Geochim. Cosmochim. Acta, <u>58</u>, 2361 - 2386.
- LÜTTGE, A., METZ, P. (1991): Mechanism and kinetics of the reaction: 1 dolomite + 2 quartz \Leftrightarrow 1 diopside + 2 CO₂ investigated by powder experiments. Can. Mineral., <u>4</u>, 803 821.
- LÜTTGE, A., METZ, P. (1993): Mechanism and kinetics of the reaction: 1 dolomite + 2 quartz ⇔ 1 diopside + 2 CO₂: a comparison of rock-sample and of powder experiments. - Contrib. Mineral. Petrol., <u>115</u>, 155 - 164.
- LÜTTGE, A., METZ, P., REHLÄNDER, R. (1987): Concepts of the mechanism of decarbonation reactions in siliceous carbonates. Terra Cognita, <u>7</u>, 253.
- LÜTTGE, A., NEUMANN, U. (1993a): Side reactions: An experimental study of metastable phase formation. - GSA 1993 annual meeting, Boston (USA):, A-214.
- LÜTTGE, A., NEUMANN, U. (1993b): Change of the reaction mechanism of a decarbonation reaction approaching equilibrium conditions: An experimental investigation. Terra Abstr., <u>5</u>, 354.
- LÜTTGE, A., NEUMANN, U., JENKINS, D.M. (1994): Is the initial stage of heterogeneous mineral reactions the key understanding the kinetics? - GSA 1994 annual meeting, Seattle, Washington, USA, American Geological Society, A-290.
- LÜTTGE, A., NEUMANN, U. (eingereicht): A new heating method using conventional hydrothermal apparatus: I. method, application and first results. - Amer. Min.
- LÜTTGE, A., METZ, P., WALTHER, J., ALTHAUS, E., HEINRICH, W. (eingereicht): Trapping of CO₂-H₂O fluid inclusions in forsterite of a synthesized calcsilicate paragenesis. - Eur. J. Mineral.

- MATTHEWS, A. (1980): Influence of kinetics and mechanism in metamorphism: a study of albite crystallisation. Geochim. Cosmochim. Acta, <u>44</u>, 387 402.
- MATTHEWS, A. (1985): Kinetics and mechanisms of the reaction of zoisite to anorthite under hydrothermal conditions: reaction phenomenology away from the equilibrium region. - Contrib. Mineral. Petrol., <u>89</u>, 110 - 121.
- MATTHEWS, A., GOLDSMITH, J.R. (1984): The influence of metastability on reaction kinetics involving zoisite formation from anorthite at elevated pressures and temperatures. Amer. Mineral., <u>69</u>, 848 857.
- MOONSUP, C., FAWCETT, J.J. (1986): A kinetic study of clinochlore and its high temperature equivalent forsterite-cordierite-spinel at 2 kbar water pressure. -Amer. Mineral., <u>71</u>, 68 - 77.
- NAGY, K.L., BLUM, A.E., LASAGA, A.C. (1991): Dissolution and precipitation kinetics of kaolinite at 80 C and pH 3. The dependence on solution saturation state. Amer. J. Sci., <u>291</u>, 649 686.
- NAGY, K.L., LASAGA, A.C. (1992): Dissolution and precipitation kinetics of gibbsite at 80°C and pH 3: The dependence on solution saturation state. -Geochim. Cosmochim. Acta, <u>56</u>, 3093 - 3111.
- NAGY, K.L., LASAGA, A.C. (1993): Simultaneous precipitation kinetics of kaolinite and gibbsite at 80°C and pH 3. - Geochim. Cosmochim. Acta, <u>57</u>, 4329 -4335.
- NAGY, K.L., STEEFEL, C.I., BLUM, A.E., LASAGA, A.C. (1990): Dissolution and precipitation kinetics of kaolinite: Initial results at 80°C with application to porosity evolution in a sandstone. Prediction of reservoir quality through chemical modeling. - In: MESHRI, I.D., ORTOLEVA, P.J. (Eds.): Prediction of reservoir quality through chemical modeling, 85 - 101.
- NEUMANN, U., LÜTTGE, A. (1993): Kinetic and mechanism of a decarbonation reaction: A comparison of single crystal and powder experiments. - GSA 1993 annual meeting, Boston (USA), <u>25</u>, A-214.
- NEUMANN, U., LÜTTGE, A. (1993): Reaktionskinetik und Stöchiometrie: Die Problematik von Parallelreaktionen. II. Ergebnisse von Experimenten mit Einkristallen. - Beih. Eur. J. Mineral., <u>5</u>, 82.
- NEUMANN, U., LÜTTGE, A. (1994): Experimentelle Untersuchungen zum Einfluß chloridischer Lösungen auf die Kinetik einer Dekarbonatisierungsreaktion. Beih. Eur. J. Mineral., <u>6</u>, 196.
- RIMSTIDT, J.D., BARNES, H.L. (1980): The kinetics of silica-water reactions. -Geochim. Cosmochim. Acta, <u>44</u>, 1683 - 1699.
- RUBIE, D.C., BREARLEY, A.J. (1987): Metastable melting during the breakdown of muscovite + quartz at 1 kbar. Bull. Minθral., <u>110</u>, 533 549.
- RUBIE, D.C., CHAMPNESS, P.E., BREARLEY, A.J. (1986): Experimental studies of reaction mechanisms and problems of extrapolating kinetic data in the pressure-temperature plane. - International Symposium of Experimental Mineralogy, Nancy (F).
- RUBIE, D.C., THOMPSON, A.B. (1985): Kinetics of metamorphic reactions at elevated temperatures and pressures: An appraisal of available experimental data. In: THOMPSON, A.B., RUBIE, D.C., (Eds.): Metamorphic reactions. -Springer: New York, 291 S.

- SCHRAMKE, J.A., KERRICK, D.M., LASAGA, A.C. (1987): The reaction muscovite + quartz = andalusite + K-feldspar + water. Part 1. Growth kinetics and mechanism. - Amer. J. Sci., <u>287</u>, 517 - 559.
- TANNER, S.B., KERRICK, D.M., LASAGA, A.C. (1985): Experimental kinetic study of the reaction: calcite + quartz = wollastonite + carbon dioxide, from 1 to 3 kilobars and 500° to 850°C. - Amer. J. Sci., <u>285</u>, 577 - 620.
- TESTER, J.W., WORLEY, W.G., ROBINSON, B.A., GRIGSBY, C.O., FEERER, J.L. (1994): Correlating quartz dissolution kinetics in pure water from 25 to 625°C. Geochim. Cosmochim. Acta, <u>58</u>, 2407 2420.
- THOMPSON, A.B., RUBIE, D.C., (Eds.) (1985): Metamorphic reactions. Advances in physical geochemistry. - Springer: New York, 291 S.
- WALTHER, J. (1981): Fluide Einschlüsse im Apatit des Carbonatits vom Kaiserstuhl (Oberrheingraben): Ein Beitrag zur Interpretation der Carbonatitgenese. -Dissertation, Universität Karlsruhe.
- WIDMER, J., METZ, P., LÜTTGE, A. (1994): Experimentelle Untersuchungen zur Kinetik der Talkbildung. Beih. Eur. J. Mineral., <u>6</u>, 309.

<u>SÜDAFRIKAEXKURSION DER ÖSTERREICHISCHEN</u> <u>MINERALOGISCH GESELLSCHAFT</u> (<u>1. - 21. FEBRUAR 1993</u>)

von

Friedrich Koller⁺ und Leopold Weber⁺⁺

Exkursionsablauf:

Montag, 1. Februar: Abflug Wien über London;

- Dienstag, 2. Februar: Ankunft Jan-Smuts Airport/Johannesburg, Besuch der Chamber of Mines und Einführungsvortrag über den Südafrikanischen Bergbau, Organisation und Aufgaben der Chamber of Mines, anschließend Weiterfahrt nach Rustenburg.
- Mittwoch, 3. Februar: Bafokeng South Mine der Impala Ltd (Bushveld-Complex, Weiterfahrt nach Thabazimbi.
- Donnerstag, 4. Februar: Rooiberg Tin, Weiterfahrt nach Phalaborwa.
- Freitag, 5. Februar: Befahrung des Tagbaues Palabora (Cu, Apatit, Vermiculit).
- Samstag, 6. Februar: Kruger National Park. Nächtigung Letaba Camp.
- Sonntag, 7. Februar: Kruger National Park, Nächtigung Berg-en-Dal Camp.
- Montag, 8. Februar: Barberton (Au), Weiterfahrt nach Johannesburg.

Dienstag, 9. Februar: Johannesburg.

- Mittwoch, 10. Februar: Stilfontein (Anglovaals Hartebeetfontein Gold Mine), Weiterfahrt Kuruman.
- Donnerstag, 11. Februar: Finsch Diamond Mine in Lyme Acres, Rückkehr nach Kuruman.

Freitag, 12. Februar: Sishen Iron Ore Mine; Rückkehr nach Kuruman.

- Samstag, 13. Februar: Hotazel (Samancor's Mamatwan Mine), Weiterfahrt nach Upington.
- Sonntag, 14. Februar: Besuch des Augrabies National Parks und der Augrabies Fälle, Weiterfahrt nach Poffader.
 - tit. Ao.Prof. Univ.-Doz. Dr. Friedrich Koller Institut für Petrologie Univ. Wien - Geozentrum Althanstraße 14, A-1090 Wien
 - + + MR. Univ.-Doz. Dr. Leopold Weber
 Oberste Bergbehörde, BM für Wirtschaftliche Angelegenheiten
 Landstraßer Hauptstraße 55 57, A-1031 Wien

Montag, 15. Februar: Gold Fields' Black Mountain Mineral Development Company (Pty), Weiterfahrt nach Nababeep zum Camp der Gold Fields' O'okiep. Copper Company Limited.

Dienstag, 16. Februar: Obertagsbefahrung des Kupfer-Districts (O'okiep).

Mittwoch, 17.Februar: Abfahrt von Nababeep nach Kapstadt.

Donnerstag, 18. Februar: Tafelberg von Kapstadt und Ausflug zum Kap der guten Hoffnung, Rückkehr nach Kapstadt.

Freitag, 19. Februar: Exkursion Stellenbosch, Rückkehr nach Kapstadt

Samstag, 20. Februar: Exkursion Kirstenbosch, Rückflug Wien über London.

Sonntag, 21. Februar: Ankunft in Wien.



Abb. 1: Exkursionspunkte und -route in Südafrika, die nummerierten Punkte entsprechen den befahrenen Lagerstätten und gleichzeitig den einzelnen Kapiteln des folgenden Textes. Punkte ohne Nummern sind geologische oder touristische Haltepunkte.

<u>Einleitung</u>

Dieser Beitrag wurde auf der Basis des Exkursionsführers zusammengestellt und mit aktuellen Beiträgen zu den einzelnen Exkursionpunkten (Abb. 1) ergänzt.

Die wichtigsten geologischen Bauelemente des südlichen afrikanischen Kontinents sind Kratone, deren sedimentäre Überlagerungen, sowie Mobile Belts, die allesamt

180

im Laufe der geologischen Geschichte zu **Schilden** umgeformt wurden, sind in Abb. 2 schematisch dargestellt.

Zum besseren Verständnis werden diese Begriffe folgendermaßen definiert:

- 1) **Kratone** sind die alte Krustenteile, die aus hochmetamorphen Gesteinsabfolgen (Migmatite, Orthogneise, Granulite) bestehen, weitere charakteristische Bestandteile sind Greenstone-Belts.
- 2) Mobile Belts sind tektonisch besonders gekennzeichnete Bereiche, in welchen hochgradige Metamorphosen, Anatexis, Granitintrusionen, vor allem aber eine intensive Verformungen innerhalb eines definierbaren Zeitraumes erfolgten. Sie sind nicht mit Orogenen im klassischen Sinne zu vergleichen.
- 3) Durch derartige tektonische Ereignisse wurden größere stabile Teile der Erdkruste geformt, die als **Schilde** bezeichnet werden.



Abb. 2: Tektonische Hauptelemente Südafrikas aus PRETORIUS & MASKE (1976).

Im Zuge der Exkursion konnten die jeweils charakteristischen Vererzungen der ältesten Krustenteile, der sedimentären Überlagerung, der Intrusionskörper sowie der Mobile Belts studiert und besucht werden (Abb. 1 und 2).

Geologischer Rahmen des Exkursionsgebietes

Der Kaap-Vaal Kraton (Abb. 2), als der größte Kraton Afrikas, entstand durch Akkretion einer Reihe von Krustenteilen. Seine Stabilisierung erfolgte bereits im Archaikum vor rund 2,6 Mrd. Jahren. Charakteristische Bestandteile sind neben Granitgneisabfolgen vor allem Greenstone-Belts, die gemeinsam intensiv verfaltet, hochmetamorph überprägt und schließlich erosiv abgeschliffen worden sind. Bedingt durch die enorme flächige Erstreckung sind im Kaap-Vaal Kraton Gesteine mit einem Alter zwischen 3,6 und 2,8 Mrd. Jahren freigelegt. Während beispielsweise auf dem Kanadischen Schild das Mengenverhältnis granitischer Gesteine zu vulkanogener Abfolgen (Greenstone-Belts) bei etwa 1:2 liegt, liegt das Mengenverhältnis bei den Kratonen des südlichen Afrikas bei etwa 6:1 (ANHAEUSSER, 1976).

Die Kratone werden von tektonischen Lineamenten durchzogen, deren Streichrichtung überwiegend in ENE-WSW Richtung verläuft (Abb. 3, z.B. Zambezi-Lineament, Soutpansberg-Lineament, Murchison-Lineament, Barberton-Lineament usf.). Weitere prägende tektonische Elemente verlaufen NNE-WSW. Das bedeutendste Lineament wird beispielsweise durch den Great-Dyke gekennzeichnet, der im Rhodesischen Kraton als Folge einer Zerrungstektonik entstand. Im Kreuzungsbereich derartiger verschiedener Lineamente kam es zum Aufdringen von Intrusivkomplexen, deren größter zweifelsfrei der Bushveld-Komplex ist. Das Alter der einzelnen Intrusivkörper ist unterschiedlich und nimmt von N gegen S ab. Während der Great-Dyke vor ~ 2,5 Mrd. Jahren entstanden ist, wird das Alter des Bushveld-Komplexes mit ~ 2 Mrd. Jahren angegeben. Die Bildung des Palabora-Karbonatitkomplexes erfolgte ebenfalls vor ~ 2 Mrd. Jahren. Der Vredefort Dome bildete sich vor rund 1,95 Mrd. Jahren, der Trompsburg Igneous Complex vor etwa 1,4 Mrd. Jahren.

Die Kratone werden von jüngeren Sedimenten überlagert. Dabei sind die ältesten Gesteine, die den Kaap-Vaal Kraton diskordant überlagern, die Abfolgen der Pongola-Sequence. Diese Gesteinssequenzen wurden im Zuge der Kheis-Tektogenese vor ~2,5-3,0 Mrd. Jahren intensiv verfaltet, metamorph überprägt und von Graniten intrudiert. In der nachfolgenden tektonischen Ruhepause werden nunmehr die Abfolgen des Dominion Reefs sowie des Witwatersrand- und des Ventersdorp-Systems abgelagert. Mit beginnender Sedimentation des Transvaal-Systems vor ~2,1 Mrd. Jahren setzten erneute Krustenbewegungen ein, die schließlich zur Bildung des Limpopo-Belts führten und in mehrfacher Hinsicht einen Zerfall des ursprünglich offensichtlich zusammengehörenden Kaap-Vaal und Rhodesischen Kratons einleiten. Die tiefgreifenden Krustenbewegungen erreichen mit dem Aufdringen basischer bis ultrabasischer Magmen im Great-Dyke sowie im Bushveld-Massiv einen vorläufigen Höhepunkt.



Abb. 3: Tektonische Lineamente im südlichen Afrika nach KLEMM et al. (1982).

Nach einer längeren Phase geringerer tektonischer Beanspruchung setzten am westlichen Rande des Kaap-Vaal Kratons intensive Scherbewegungen ein, die mit einer ausgeprägten magmatogenen Aktivität in der Namaqua-Tektogenese (1,2 - 0,9 Mrd. Jahre) ihren Höhepunkt finden. Mit dieser Namaqua-(Kibara)-Tektogenese wird geotektonisch das Ende des Mittelpräkambriums eingeleitet. Durch die Versteifung der Mobile Belts entsteht in Südafrika der Kalahari-Schild, in Zentralafrika der Kongo-Schild. Im späten Präkambrium erfolgten schließlich zwei tektonische Episoden, die etwa vor 0,7 Mrd. Jahren einsetzten und bis vor 0,4 Mrd. Jahren andauerten. Es entstanden geosynklinalähnliche Sedimentationströge, aus denen das Damaraorogen im SW Afrikas hervorging.

Südafrika als Rohstoff- und Bergbauland

Die Republik Südafrika ist ein bedeutendes Rohstoffland. Auf Grund des geologischen Aufbaues verfügt Südafrika nicht nur über ein breites Rohstoffspektrum, sondern auch über große Lagerstätten. Bei einer Reihe von Rohstoffen, unter ihnen auch strategisch bedeutsame, ist Südafrika der weltgrößte Produzent oder liegt unter den ersten drei Produzentenländern. Diese Daten wurden in Tab. 1 zusammengefaßt:

Produkt	Land	Produktion 1991	Anteil in % Weltproduktion	kum. Anteil in % Weltproduktion	
Chrom	RSA	1 984 380	37,38	37,38	
	USSR	1 620 000	30,52	67,90	
	Türkei	300 000	5,65	80,52	
Mangan	USSR	4 175 500	43,62	43,62	
	RSA	- 1 258 420	13,15	56,77	
	Gabun	1 100 000	11,49	68,26	
Titan	Kanada	896 000	22,61	48,27	
	Australien	1 016 800	22,66	25,66	
	RSA	680 000	17,16	65,42	
Vanadium	RSA	27 628	54,55	54,55	
	USSR	14 000	27,64	82,20	
	China	5 000	9,87	92,07	
Gold (in kg)	RSA	599 194	27,99	27,99	
	USA	289 885	13,54	55,32	
	USSR	230 000	10,74	66,06	
Platin	RSA	142 861	51,72	51,72	
(in kg)	USSR	110 000	39,82	91,55	
	Kanada	10 955	3,97	95,51	
Vermiculit	RSA	214 656	39,55	39,55	
	USA	168 000	30,96	70,51	
	USSR	120 000	22,11	92,62	
Zirkon	Australien	293 000	37,93	37,93	
	RSA	220 000	28,48	66,42	
	USA	103 140	13,35	79,77	

Tab. 1: Rohstoffproduktionsdaten von Südafrika und deren Anteil an der Weltproduktion aus den WELT-BERGBAU-DATEN '93 (WEBER & PLESCHIUT-SCHNIG, 1993); RSA für Republik Südafrika.

Tab. 2 gibt eine Zusammenstellung aller Produktionsdaten der wichtigsten Rohstoffe von Südafrika der letzten Jahre und deren relative Änderungen.

Rohstoff	Einheit	1987	1988	1989	1990	1991	Δ91/87	Δ91/90
Eisen	(t)	14 305 220	16 4 10 990	19 472 860	19 689 114	18 822 460	31,58	-4,40
Chrom	(t)	1 455 906	1 616 753	1 863 770	1 779 420	1 984 380	36,30	11,52
Kobalt	(t)	0	0	131	127	102	+++.++	-19,69
Mangan	(t)	1 153 246	1 381 580	1 934 390	1 760 840	1 258 420	9,12	-28,53
Nickel	(t)	29 248	29 217	27 899	28 133	26 900	-8,03	-4,38
Titan	(t)	530 000	584 000	672 000	740 000	680 000	28,30	-8,11
Vanedium	(t)	28 458	31 473	33 144	30 535	27 628	-2,92	-9,52
Aluminium	(t)	170 600	170 400	165 900	157 500	169 400	-0,70	7,56
Antimon	(t)	6 301	5 917	5 201	5 255	4 176	-33,72	-20,53
Kupfer	(t)	188 088	168 452	181 854	178 704	184 556	-1,88	3,27
Blei	(t)	93 642	90 233	78 171	69417	76262	-18,56	9,86
SEE	(t)	0	0	800	900	1 000	+ + +.+ +	11,1
Zinn	(t)	1 438	1 365	1 306	1 042	1 1 4 0	-20,72	9,40
Zink	(t)	112 686	89 551	77 334	74 792	64 425	-42,83	-13,86
Gold	(kg)	601 775	618 300	605 466	602 999	599 194	-0,43	-0,63
Platin	(kg)	127 980	131 592	132 289	141 913	142 861	11,63	0,67
Silber	(kg)	208 118	199 746	179 829	161 003	170 832	-17,92	6,10
Asbest	(t)	135 074	145 678	156 625	145 791	148 525	9,96	1,88
Beryt	(t)	8 6 1 7	8 735	8 570	2 490	4 790	-44,41	92,37

Tab. 2: Zusammenstellung der Rohstoffproduktionszahlen Südafrikas aus den WELT-BERGBAU-DATEN '93 (WEBER & PLESCHIUTSCHNIG, 1993).

185

186

Tab. 2: Fortsetzung.

Rohstoff	Einheit	1987	1988	1989	1990	1991	Δ91/87	Δ91/90
Bentonit	(t)	48 953	66 750	62 987	66 059	64 600	31,96	-2,21
Diem. (Gem)	(c)	3 620 350	3 402 510	3 646 350	3 483 290	3 368 300	-6,96	-3,30
Diern. (Ind)	(c)	5 430 535	5 103 762	5 469 530	5 224 941	5 052 484	-6,96	-3,30
Diatomit	(t)	194	199	133	2 798	2 352	1112,37	-15, 94
Feldspat	(t)	66 513	80 992	52 964	56 124	70 324	5,73	25,30
Fluorit	(t)	316 606	328 421	368 340	311 032	270 341	-14,61	-13,08
Gips/Anhy.	(t)	349 079	372 169	406 743	390 765	420 146	20,36	7,52
Kaolin	(t)	151 730	175 033	139 711	132 421	134 485	-11,37	1,56
Magnesit	(t)	74 961	74 088	75 695	114 182	92 634	23,58	-18,87
Perlit	(t)	0	0	0	200	41	+++.++	-79,50
Phosphat	(t)	944 280	1 125 830	1 170 245	1 131 000	1 200 000	27,08	6,10
Kalisalz	(t)	700	850	850	850	800	14,29	-5,88
Salz	(t)	705 531	678 225	692 391	728 110	664 624	-5,80	-8,72
Schwefel	(t)	577 320	613 004	681 505	683 188	516 844	-10,48	-24,35
Talk	(t)	11 472	13 273	15 538	13 938	12 683	10,56	- 9 ,00
Vermikulit	(t)	228 863	209 177	224 500	220 311	214 656	-6,21	-2,57
Zirkonium	(t)	115 000	140 000	140 000	190 000	220 000	91,30	15, 79
Steinkohle	(t)	176 545 786	181 359 759	176 282 769	174 783 561	178 196 277	0,93	1,95
Uran	(t)	4 676	4 480	3 456	2 875	2 039	-56,39	-29,08

Die Vererzungen Südafrikas

Die ältesten überhaupt bekannten Vererzungen der Erde liegen in den sog. Greenstone-Belts (z.B. Barberton Greenstone Belt). Diese charakteristischen Lagerstätten beziehen ihre Wertminerale aus dem Nebengestein, wobei die Anreicherung entlang von Scherzonen durch Lateralsekretion zufolge jüngerer Intrusionsereignisse erfolgt (*Barberton*). Derartige Gesteinsabfolgen einschließlich ihrer Vererzungen wurden erodiert und fluviatil verfrachtet. Durch Anreicherung von Wertmineralen in (fossilen) Seifen kam es zur Bildung der bekannten oligomikten Konglomerate des Witwatersrandtyps (*Stilfontain*). Derartige Vererzungen konnten sich nur unter reduzierenden Bedingungen bilden und stellen somit zumindest einen besonderen, zeitlich begrenzten Lagerstättentyp dar.

Im Zuge der Bildung der sedimentären Überlagerung kam es aufgrund der in diesem Zeitraum herrschenden physikochemischen Rahmenbedingungen (Abwesenheit von Sauerstoff in Atmosphäre und Meerwasser) auch zu Lösungsphänomenen aus den Sedimenten, die zur Bildung gewaltiger Lagerstätten des Eisens und des Mangans führten (Sishen, Hotazel).

Zerrungstektonik bewirkte schließlich das Zerbrechen der bereits konsolidierten Kratone. Die Intrusion von großen Mengen an Mantelschmelzen war die Folge. In diesem Zusammenhang entstanden die liquidmagmatischen Vererzungen des Bushveld-Massivs (*Bafokeng*), aber auch die des Great Dykes (Abb. 3). Als späte Intrusionsereignisse bildeten sich in Graniten heißhydrothermale, gelegentlich auch greisenähnliche Zinnvererzungen (*Rooiberg*). Auf die tiefreichende Zerrungstektonik ist auch die Entstehung des Karbonatitstockes von *Palabora* zurückzuführen.

In den jüngeren Mobile Belts setzte eine bemerkenswerte plutonische Aktivität ein. An die Noritkomplexe des Namaqua-Mobile Belts sind eine Reihe von disseminierten Pt-führenden Cu-Vererzungen gebunden *(O'okiep)*. Durch submarinen basischen Vulkanismus bildeten sich polymetallische Vererzungen des SEDEX-Typs *(Aggeneys)*. Auf ganz junge tektonische Phänomene gehen schließlich die Kimberlitintrusionen zurück *(Finsch)*.

Beschreibung der einzelnen Exkursionspunkte

1. Chromit-Platinvererzungen des Bushveldmassivs

Der innerhalb des Transvaal-Beckens gelegene Bushveld-Komplex stellt eine über 9 km mächtige Abfolge zumeist ultrabasischer Gesteine dar. Der Bushveld-Komplex ist ein differenzierter Magmenkomplex, dessen Ausbisse sich auf mehrere hundert Kilometer (460 km E-W, 330 km N-S) verfolgen lassen. Dieser Gesteinskomplex liegt im nördlichen Bereich des Kaap-Vaal Kratons im Kreuzungsbereich ENE-WSW und NNE-SSW streichender Lineamente. Die ENE-WSW streichenden Lineamente sind beispielsweise das Soutpansberg-, Murchison- bzw das Barberton Lineament. Als bedeutendstes NNE-SSW streichendes Lineament gilt der Great-Dyke, der im Rhodesischen Kraton ebenfalls als wichtiger Chromerzträger bekannt ist.



Abb. 4: Vereinfachte geologische Karte des Bushveld-Komplexes nach WALRAVEN (1985).

Die "Layered Sequence" des Bushveld-Komplexes wird vom Liegenden zum Hangenden üblicherweise in 4 Zonen untergliedert: Basal-Zone (1), Critical-Zone (2), Main-Zone (3) und Upper-Zone (4); Abb. 4 und 5 zeigen schematische Profile durch diesen Gesteinskomplex.

Die schichtkonkordanten Chromitvererzungen, darunter auch das bekannte platinerzführende Merensky-Reef sind ausschließlich an die Critical-Zone gebunden. In dieser sind 29 stratiforme Chromitflöze entwickelt. Die bis zu 1100 m mächtige Critical-Zone wird in eine Untere und eine Obere Subzone untergliedert. Während die Untere Subzone vowiegend aus Pyroxeniten, Duniten und Harzburgiten besteht und die Liegende Chromitgruppe enthält, setzt sich die Obere Subzone vorwiegend aus Noriten, Gabbronoriten und Anorthositen zusammen. Sie führt die Mittlere und Hangende Chromitgruppe.

Die Mächtigkeit der einzelnen Vererzungen, von wenigen Zentimetern bis zu einigen Dezimetern, ist gemessen an der enormen horizontalen Erstreckung von über hundert Kilometern überaschend gering. Die Chromitvererzungen sind liquidmagmatischer Entstehung und stellen jeweils stratiforme Anreicherungen des Erstdifferentiats Chromit dar, welcher durch gravitatives Absinken angereichert wurde.


Abb. 5: Stratigraphie des östlichen Transvaal mit besonderer Berücksichtigung des Bushveld-Komplexes und jüngerer Intrusionsereignisse nach GRUENE-WALDT et al. (1985).

Die Chromit-(Spinell)-Bildung wird in erster Linie durch den Sauerstoffpartialdruck kontrolliert. ROEDER & HILL (in SNETHLAGE & GRUENEWALDT, 1977) konnten an Hand der Chromitvererzungen nachweisen, daß eine Bildung von Spinellen nur unter ganz bestimmten Temperaturbedingungen in Abhängigkeit vom Sauerstoffangebot erfolgen kann. Werden diese Grundbedingungen nicht erfüllt, wird das verfügbare Cr in das Gitter anderer Minerale (z.B. Pyroxen) eingebaut. Ein erhöhter Chromgehalt im Nebengestein ist die natürliche Folge. Als hangendste Vererzung gilt das bekannte Pt-führende Merensky-Reef. Diese Vererzung führt neben Chromiten auch Sulfide und gilt als die bedeutendste Pt-Resource der Welt.

Die Upper Group enthält das UG 1 und das UG 2 Reef. Während das UG 1 Reef im Bereich der Lagerstätte nicht abbauwürdig ist, erreicht das UG 2 Mächtigkeiten zwischen 60 und 80 cm. Diese sulfidführende Chromitvererzung enthält bis zu 6 g/t Platinmetalle, wobei Rhodium das dominierende Wertmetall darstellt. Diese Lagervererzung liegt in einer Abfolge von Anorthositen im Liegenden und Pyroxeniten im Hangenden.

In der darüberfolgenden, lediglich 10 m mächtigen Merensky-Einheit liegt das bekannte Merensky-Reef. Dieses setzt an der Basis der Einheit auf. Die Vererzung erreicht lediglich Mächtigkeiten von ca. 2 cm. Das Liegende wird von grobkörnigen "pegmatoiden" Gesteinen, das Hangende von Pyroxeniten gebildet. Nebengestein und Vererzung fallen im gesamten Bergbaubereich mit rd. 9° äußerst flach gegen ENE ein.

Die Bergbaue der Impala Platinum Mines liegen knapp nördlich von Rustenburg. In vier Gruben (Bafokeng S, Bafokeng N, Wildebeestfontain N, Wildebeestfontain S) werden die Vererzungen der Upper Group sowie das weltbekannte Merensky-Reef abgebaut. Die Lagerstätte wird durch mehrere Saigerschächte erschlossen. Der Abbau dieser geringmächtigen, nahezu söhlig liegenden Vererzung erfolgt in einer Modifikation eines zweiflügeligen Strebbaues. Die von den Förderstrecken abgehenden Abbauhohlräume werden entsprechend der geringen Lagermächtigkeiten mit max. 1,5 m äußerst niedrig gehalten, um nicht den Metallgehalt des Hauwerks zu sehr zu verdünnen. Die Firstflächen der großflächigen Weitungen werden durch Holzkästenzimmerung gesichert.

2. Rooiberg

Die Zinnvererzungen von Rooiberg liegen ca. 60 km westlich von Warmbaths in West-Central-Transvaal (Abb. 4). Ein dreiecksförmiges Zinnfeld erstreckt sich über eine Fläche von 180 km². Auf diesem Gelände waren 4 Gruben in Betrieb, die bei Rooiberg, Vellefontein und Leeuwpoort gelegen sind.

Schon vor 500 Jahren wurde in diesem Gebiet um den Rooiberg Zinn abgebaut (Late Southern African Iron Age). Altes Grubenholz, das als Zimmerung in den Schächten benutzt wurde, konnte mit 1515 AD (FRIEDE & STEEL, 1976) datiert werden. Diese frühen Abbautätigkeiten endeten Mitte des 19. Jahrhunderts. Erst im Zuge neuer Prospektionstätigkeiten entdeckte man die Relikte des alten

Bergbaues und erkannte den Sn-Reichtum dieses Gebietes. Schon im historischem Bergbau wurden aus errechneten 180000 t Erz ca. 1000 t Zinn gewonnen, die mit primitiven Werkzeugen und Feuersetzung in bis zu 20 m untertags liegenden Abbauen gewonnen wurden.

Die moderne Abbautätigkeit begann zu Beginn des 20. Jahrhunderts. Seit 1960 gehört die Rooiberg Minerals Development Company der Gold Fields of Southern Africa Group an. Die seit 1979 bestehende Gesellschaft Rooiberg Tin Limited kontrolliert die 4 aktiven Gruben des Rooibergfeldes: Rooiberg (A Mine), Nieuw-poort (B Mine), Vellefontein und Leeuwpoort (C Mine). Die jährliche Produktion betrugt 500000 t Erz mit einem Zinngehalt von 0,4% Sn, damit deckte Rooiberg Tin Ltd. etwa 1 % des Weltbedarfs an Zinn ab. In den letzten Jahren wurden monatlich 20000 bis 25000 t Erz mit einem Zinngehalt des Erzes zwischen 0,5 und 0,7 %, der nur selten 1 % überschritt, abgebaut. Die Schließung des Bergbaues stand unmittelbar bevor.

Die Zinnvererzung ist an das Rooiberg-Fragment, eine dreiecksförmige Einheit der Uppermost Transvaal Sequence, gebunden. Diese Sedimentabfolge liegt im westlichen Gebiet des Bushveld Komplexes und wird von den Granitintrusionen der Lebowa Granite Suite umgeben. Diese wurden vermutlich während der Intrusion der sauren Phase des Bushveld Complexes (2,095 - 1,760 Mrd. a) gebildet.

Die Abfolge des Rooiberg Fragment ist in Tab. 3 zusammengestellt, weiters findet man noch jüngere Gänge und Sills mit unterschiedlichem Alter und Zusammensetzung. Es sind dies vor allem andesitische und felsitische Gänge, die jüngeren doleritischen und gabbroiden Gänge sind in Verbindung mit dem Karoo-Vulkanismus zu sehen.

Die meisten bekannten, sowie alle wirtschaftlich bedeutenden Zinnvorkommen des Rooiberg-Fragments treten im Hangendbereich der Boschoffsberg Quartzite und in der tonig-arkosischen Blaauwbank Tonschiefer Serie auf. Die verschiedenen Einheiten fallen mit 10°- 20° relativ flach ein, weiters können flache Synklinalen und Antiklinalen beobachtet werden.

Man kann eine Verbindung zwischen der Zinnmineralisation und drei wichtigen Bruchzonen, welche sich über das Rooiberg-Fragment hinaus erstrecken, ableiten. Die meisten dieser Bruchzonen sind steil einfallend, eine ist jedoch durch flach einfallende Brüche entlang von Schichtflächen charakterisiert. Alle Gesteine des Boschoffsberg Quarzits lassen Zeichen von Rekristallisation erkennen, die möglicherweise auf eine Albit-Epidot-Hornfels-fazielle Kontaktmetamorphose zurückzuführen ist. Im Lagerstättenbereich ist auch noch eine stark ausgeprägte Metasomatose zu beobachten.

Die Zinnvererzungen von Rooiberg werden in Bezugnahme auf ihre Lagerung in 1) gleichförmige und schichtkonkordante sowie in 2) ungleichförmige und schichtdiskordante Mineralsationen unterteilt. Bei ersteren handelt es sich um flache schichtartige Erzkörper mit einem Einfallen von 10° - 20° nach E oder SE und einer durchschnittlichen Mächtigkeit von 10 - 15 cm sowie mit einer frei in den Raum wachsenden Mineralisation. Die verbreitetsten Mineralphasen in den erzführenden Flözen sind Kalifeldspat, Chlorit, Pyrit, Cassiterit, Sericit, Quarz, Chalkopyrit, Ankerit, Turmalin und Magnetit. Cassiterit kann oft zoniert und brekkziiert sein, wobei die Risse mit spätdiagenetischen Mineralen verfüllt sind. Daneben findet man Pocket-ähnliche Mineralisationen mit Hämatit, Turmalin und Cassiterit.

Bushveld Komplex	Lebowa Granit Suite		Nebo Granit
	Rashoop Grano- phyre Suite		Granophyre mit Xenolithen
Rooiberg Group	Schrikkloof Formation	258 - 1100 m	Porphyrische Felsite
Pretoria Group	Smelterskop Quarzit Forma- tion	275 - 550 m	Quarzite, lokal tuffi- tische Schiefer, selten andesitische Vulkanite
	Leeuwpoort Formation	1510 - 1700 m	Blaauwbank Ton- schiefer und Boschoffsberg Quarzite

Tab. 3: Lithostratigraphische Abfolge des Rooiberg Fragmentes und seiner Umgebung.

Die flächig auftretenden Mineralisationen sind klein in ihrer Ausdehnung und treten oft innerhalb teilweise silifizierter und rekristallisierter Arkosen in der Nähe der Schiefertoneinheit auf. Die intensiven Alterationen im Zusammenhang mit den Vererzungen kann man als Silifizierung, Serizitisierung, Chloritisierung, Turmalinisierung und Karbonatisierung beschreiben.

3. Palabora

Der altproterozoische Karbonatitkomplex von Palabora liegt in den Lowlands des nordöstlichen Transvaal innerhalb archaischer Gneise und Granite. Der Karbonatitkomplex ist an der Oberfläche auf rund 8 * 3 km aufgeschlossen. Gegen die Teufe dünnt er aus. Das Entstehungsalter dieser Alkali-Intrusion kann mit rund 2 Mrd Jahren angegeben werden. Der ringförmige, alkalibetonte Intrusionskomplex mit seinem charakteristischen Karbonatkern führt neben disseminierten Kupfererzen (ca. 300 Mio. t mit 0,69 % Cu) noch bemerkenswerte Gehalte an Apatit (17 - 25 Vol.%). Daneben ist auch die Vermiculitführung von großer wirtschaftlicher Bedeutung.

Der Karbonatitkomplex von Palabora, nahe der Stadt Phalaborwa gelegen, ist nicht nur einer der ältesten sonderm auch der atypischeste Ringkomplex Afrikas. Er stellt heute den größten Tagbau des afrikanischen Kontinents und den zweitgrößten der Welt dar. Dieser Alkali-Intrusionskomplex ist ein N-S gestreckter, unregelmäßig geformter Köper, mit einer Länge von 8 km und einer Breite zwischen 2 und 4 km. Gravitationsmessungen zeigen einen 76° - 80° gegen Osten einfallenden zylindrischen Körper. Pyroxenite sind bis zu einer Teufe von 5 km nachgewisen, der Karbonatit konnte aber nur bis zu einer Teufe von 1,5 km verfolgt werden. Bei diesem altproterozoischen Karbonatitkomplex handelt es sich um eine Folge dreier konzentrisch angeordneter Intrusionskörper, die vor 2050 Mio. Jahren in die archaische Kruste, bestehend aus Granit, Gneis, Quarzit, Granulit, Amphibolit sowie Talk- und Serpentischiefer, eingedrungen sind.

Das Zentrum des nördlichen Abschnittes besteht aus rekristallisiertem Pyroxenit und Serpentin; der darin enthaltene Phlogopit wurde durch Verwitterung teilweise zu Vermiculit umgewandelt. In einer nächsten Stufe intrudierte Phoscorit (Magnetit-Olivin-Apatit-Gestein) südwestlich vom Zentrum des Komplexes, in dem dann schließlich in zwei Stufen Karbonatit intrudierte.

Neuere Studien (FAURIE, 1981; ERIKSSON, 1982; ERIKSSON et al., 1985) an den Feldspat-Pyroxeniten lassen eher einen magmatischen als metasomatischen Ursprung des den Komplex aufbauenden Gesteins erkennen. Im Kontaktbereich zwischem dem archaischen, sauren Krustengestein und dem Intrusionskörper bildete sich ein rosafarbener Syenit mit abnehmendem Siliciumgehalt gegen das Zentrum und dieser geht dann in ein feldspatreiches, pyroxenführendes Gestein über. Dieser Feldspat-Pyroxenit wird heute als Mischung von Pyroxenitmagma und archaischem Granit interpretiert. Der Syenit umschließt mantelförmig den Klinopyroxenit, der mit 70 % Gesamtanteil das vorherrschend Gestein im Intrusionskomplex darstellt. Zwischen Pyroxenit und Feldspat-Pyroxenit sind Hydrobiotitreiche Gesteine eingeschaltet. Das Erscheinungsbild des Pyroxenits variiert vom massiven Pyroxenit (geringer Glimmergehalt, mit oder ohne Apatit) bis zu Glimmerit (phlogopitreiches, apatitführendes Gestein mit Klinopyroxengehalt < 25 %). Die Textur des Klinopyroxenits deutet auf eine gleichzeitige Kristallisation von Klinopyroxen, Phlogopit und Apatit. Der Phlogopit wird nicht so sehr als metasomatische Veränderung von Klinopyroxen oder Olivin gedeutet, sondern vielmehr als das Abscheidungsprodukt eines ultrabasischen Magmas. Drei Pegmatoidkörper, die sich aus Phlogopit, Vermiculit, Diopsid, Apatit und serpentinisiertem Olivin zusammensetzen, kommen im Pyroxenit vor. Während der im Nördlichen Pyroxenit vorkommende Pegmatoid relativ großräumig auftritt, ist er im Südlichen Pyroxenit nur sehr kleinräumig ausgebildet. Der zentral gelegene Pegmatoid bildet einen breiten Gürtel um den Loolekop-Karbonatit.

HANEKOM et al. (1965) gibt einen durchschnittlichen Modalgehalt des Phoscorits mit 25 % Apatit, 18 % Karbonat, 35 % Magnetit und 22 % Serpentin, Olivin und Glimmer an. Der Gehalt an Olivin und Magnetit kann von nur Magnetit bis zu nur Olivin variieren. Mindestens zwei Generationen von Magnetit, in verschiedenem Grad serpentinisierte, bis zu einigen cm große Olivine und einige mm große Apatitkristalle mit einem charakteristischen Fehlen von primären "Fluid inclusions" kennzeichnen den Phoscorit. Weiters findet man disseminiert autretenden, einige cm lange prismatische Baddeleyit-Kristalle sowie Bornit und Chalkopyrit. Weiters den mit bis zu einige % Häufigkeit vorhandenen Calcit, der in feinen Gängchen und als monomineralische Linsen auftritt.

Der Loolekop-Karbonatit stellt den zentralsten und zugleich jüngsten Teil dieses Intrusionskomplexes dar. Es können zwei Perioden von Karbonatitintrusionen unterschieden werden, wobei die Einteilung in einen älteren gebänderten und in einen jüngeren "transgressiven" Karbonatit auf die verschiedenartige Textur und einem unterschiedlichen Sulfidgehalt beruht. Die Hauptsulfidvererzungen sind Chalkopyrit und Bornit, untergeordnet Cubanit, Pyrrhotit sowie verschiedene Nickel-, Kobalt-, Kupfer-, Blei- und Zinksulfide.

Der gebänderte Karbonatit zeigt keine klare Abgrenzung zum umgebenden Phoscorit, die Bänderung ist durch Magnetit verursacht, der in 1 bis 10 mm großen Aggregaten parallel zum äußeren Rand des Karbonatits angeordnet ist und der eine analoge Bänderung wie im Phoscorit verursacht. Der im gebänderten Karbonatit vorkommende Calcit weist einen $MgCO_3$ -Gehalt bis zu 7,5 Gew. % auf und zeigt Dolomit-Entmischungslamellen. Olivin tritt eher selten auf und ist z.T. durch Phlogopit, Monazit und Clinohumit ersetzt. Serpentinisierung tritt nur untergeordnet auf. Bornit als Hauptsulfidmineral kommt disseminiert, tröpfchenförmig in Olivin, Magnetit und Calcit und als linsenförmige Einschaltung parallel zur primären Magnetitbänderung vor.

Der jüngere "transgressive" Karbonatit bildet den Kern des Karbonatitkörpers. Gängchen dieses Karbonattyps sind sowohl in den gebänderten Karbonatiten und Phoscoriten, als auch in den glimmerführenden Pyroxeniten und Feldspat-Pyroxeniten zu finden. Die im transgressiven Karbonatit vorkommenden Karbonate sind wesentlich Mg-reicher (bis zu 14 % MgCO₃). Dolomit kommt in körniger Ausbildung eher untergeordnet vor. Phlogopit, im gebänderten Karbonatit relativ selten auftretend, bildet Phenokristalle, die häufig zoniert sind. Apatit, in idiomorphen Kristallen oder in länglich paralleler Anordnung auftretend, ist ebenfalls häufig anzutreffen. Der Magnetitgehalt ist in beiden Karbonatittypen annähern gleich. Der Magnetitgehalt kann im selben Gestein innerhalb eines Meters von <1 % bis >90 % variieren.

Der Palaborakomplex wird auf Kupfersulfide, Magnetit, Baddeleyit, Apatit und Uranothorianit gebaut. Zusätzlich wird Vermiculit im zentralen Phlogopit-Serpentinit Körper im Norden des Komplexes abgebaut. Während die Sulfidkonzentration in den gebänderten Karbonatiten (mit Gehalten bis über 1 Gew. % Cu) eher gering ist, weisen die transgressiven Karbonatite wesentlich höhere Sulfidkonzentrationen auf. Die Kupferreserven, bei einem durchschnittlichen Cu-Gehalt von 0,69 % werden auf 300 Mio. t geschätzt. Magnetit, mit bis zu 4 Gew. % TiO₂ und Apatit sind vor allem im Phoscorit abbauwürdig. Baddeleyit wird im äußeren Phoscorit und Pyroxenit abgebaut und liefert das in der Schleifmittel-Industrie verwendete

Zirkonium. Uranothorianit wird fast ausschließlich im zentralen Teil des Karbonatits abgebaut. Neben Ni, Ag, Au, Pt-Gruppen Metallen, werden noch Se und Te gewonnen.

Die Gewinnung der umfangreichen Erzvorkommen von Palabora erfolgt in drei Tagbauen. Neben der **Fedmis**, einem auf Superphosphatdünger- und Phosphorsäuregewinnung spezialisierten Chemiewerk, sind noch folgende zwei eng zusammenarbeitende Bergbauunternehmen auf demselben Erzkomplex tätig:

- Die Palabora Mining Corporation, die zum einen Karbonatit und Phoscorit im Zentrum des Karbonatitkomplexes (Loolekop) auf Kupfer und Magnetit bebaut (beibrechend Nebenprodukte sind Apatit, Gold, Silber, PGE, Baddeleyit, Uranothorianit sowie Nickelsulfate), zum anderen in einem weiteren etwa 1 km nordöstlich vom Kupferbergwerk gelegenen Tagbau das zweitgrößte Vermiculitbergbauunternehmen der Welt betreibt.
- Die Phosphate Development Corporation Ltd (Foskor), die im Foskor-Tagebau, der weltweit größten magmatogenen Phosphatlagerstätte, apatitreichen Pyroxenit gewinnt.

Die Palabora Mining Corporation, fördert seit 1964 ausschließlich im Tagbau; seither wurden weit über eine Milliarde Tonnen Gestein abgebaut und verarbeitet. Die Förderleistung liegt bei 330000 Tagestonnen, davon sind 80000 Tagestonnen Erz. Der Abbau des Karbonatits und des phosphathaltigen Pyroxenits (ein serpentinisiertes, titan- und magnetithaltiges Olivin-Apatitgestein) erfolgt ausschließlich durch die Palabora Mining Corporation, die den phosphathaltigen Karbonatitrückstand an die Foskor liefert und als Gegenleistung von dieser durch Flotation angereicherten Chalkopyrit erhält. Seit den frühen 80-er Jahren beträgt die Jahresproduktion 3,5 Mio. t mit einem P_2O_5 -Gehalt von 36 %, die Reserven an Fluorapatit werden auf 1,3*10¹⁰ t geschätzt (de JAGER, 1988).

Palabora besitzt zur Zeit den zweitgrößten Vermiculitabbau der Welt, der Tagbau erfolgt etwa 1 km nordöstlich des Tagbaues mit einer Abbaukapazität von 260000 t/Jahr. Die Abbautiefe beträgt lediglich 40 bis 50 m, da in tieferen Lagen vorwiegend unverwitterter Phlogopit vorliegt. Mit einer Produktion von 12000 Jahrestonnen gilt Palabora außerdem als einziges Bergwerk der Welt, das Baddeleyit in kommerziellen Mengen fördert. Die Gewinnung von Uran und Thorium aus Uranothorianit und der bei der elektrolytischen Raffination des Kupfers anfallende Anodenschlamm, der jährlich über 200 t Gold, Silber, Platin und Palladium liefert, sind mittlerweilen zur zweitgrößten Einnahmequelle der Palabora Mining Company geworden. Der als Hauptverunreinigung bei der elektrolytischen Raffination des Kupfers im Elektrolyt in Lösung verbleibende Nickelgehalt wird aus dieser in Form von reinem Nickelsulfat-Hexahydrat gewonnen.

4. Barberton

Die Goldvererzungen der Barberton Mountains zählen zu den ältesten bekannten Lagerstätten der Erde. Die Vererzungen, die in erster Linie an Scherklüfte gebunden sind, liegen im Barberton Greenstone-Belt innerhalb des Transvaal-Kratons (Abb. 6).

Wie bei den meisten Goldvererzungen dieses Typs wird angenommen, daß die Erstanreicherung des Goldes gemeinsam mit der Bildung der Vulkanitabfolgen erfolgte. Diese primären Metallkonzentrationen (0,005 - 0,02 ppm Au) reichen aber bei weiten nicht aus, wirtschaftlich genutzt zu werden. Saure Intrusionsereignisse im nahen Umfeld des heutigen Lagerstättenbereiches verursachten nicht nur eine bemerkenswerte tektonische Durchbewegung, vielmehr vor allem eine Mobilisation von Fluiden. Dabei wurde offensichtlich das Au des Nebengesteins in das Scherkluftsystem verfrachtet. Die sauren Intrusiva selbst sind mit ihren Au-Gehalten von <0,005 ppm Au keineswegs als direkter Erzbringer anzusehen.

Die Au-Vererzungen der Barberton Mountains sind mit anderen Au-Vererzungen innerhalb von Greenstone-Belts gut vergleichbar (Sigma-Mine/Val d'Or; Kolar Goldfields/Bangalore u.a.m.).

Der <u>Golderzbergbau "New Consort"</u> liegt ca 20 km N der Stadt Barberton. Die Vererzungen liegen in Gesteinsabfolgen der Swaziland-Sequence, die einem granitischem Untergrund auflagert. Diese Swaziland-Sequence wird vom Liegenden zum Hangenden in die Onverwacht Group, die Fig-Tree Group und die Moodies-Group untergliedert.

Die Onverwacht Group besteht aus einer Abfolge bestehend aus ultrabasischen bis basischen Vulkaniten (Komatiite, Amphibolite usw.). Die Gesteine der Fig-Tree Group (Tuffe, Tuffite, Grauwacken sowie klastische Sedimente) überlagern diese Vulkanitabfolgen konkordant. Auch die Gesteinsabfolgen der stratigraphisch höchsten Einheit, der Moodies Group (psammitische Sedimente), liegen konkordant über den Serien der Fig-Tree Group. Obgleich zwar keine Diskordanzen zwischen den einzelnen Einheiten vorliegen, sind die Übergänge zufolge der Gesteinsinhomogenitäten tektonisch überprägt. Innerhalb der einzelnen Gesteinseinheiten bestehen Leithorizonte, die für die Lagerstättensuche von größter Bedeutung sind. Über 95 % der wirtschaftlich interessanten Vererzungen liegen im Grenzbereich der Onverwacht-Group zur Fig-Tree Group.

In die vulkanosedimentären Gesteine der Swaziland Sequence intrudierten Granitkomplexe, deren altersmäßige Mehrphasigkeit mit 3,26 bzw 2,55 Mrd. Jahren deutlich hervorsticht. Die Intrusionskörper sind von der Lagerstätte lediglich 1 - 5 km entfernt. Die von den Intrusionskörpern ausgehenden Fluidfronten führten schließlich zu Lösung und Transport des Goldes aus den Grüngesteinsabfolgen.

Die Vererzungen treten in der Barberton Greenstone-Belt als (1) stratiforme, "massive" Sulfidvererzungen, (2) komplexe, disseminierte Sulfidvererzungen, sowie (3) als Goldquarzgänge in Erscheinung. Die Mineralparagenese der "massiven", als auch der disseminierten Goldvererzungen besteht vorwiegend aus Arsenkies, Magnetkies und Pyrit. Die wirtschaftlich bedeutendsten Au-Vererzungen liegen allerdings in Form der Goldquarzgänge vor. Innerhalb dieser schwankt der Au-Gehalt zwischen 5 und 70 g/t (Durchschnitt 15 g/t).

Die durchwegs steil stehenden Vererzungen werden mit Schächten im Tiefbau erschlossen. Als Abbaumethode gelangt Cut and Fill zum Einsatz. Jährlich werden rund 80000 t Erz (ca 1000 kg Au) gewonnen. Die hohen Gesteinstemperaturen verbunden mit der hohen Luftfeuchtigkeit ohne ausreichende Kühlung der Wetter gestalten die Arbeiten untertage äußerst schwierig.

5. Witwatersrand (Au)

UTTER (1978) versuchte nachzuweisen, daß die Pyrite aus den gold- und uranführenden proterozoischen Konglomeraten des Oberen Witwatersrand-Beckens auf Grund ihrer Spurenelementverteilung mit solchen Pyriten vergleichbar sind, die auch in den archaischen Barberton-Greenstone-Belts existieren. Allgemein wird daher angenommen, daß u.a. der Bereich des Barberton-Greenstone-Belts ein ehemaliges Liefergebiet der Witwatersrand-Sedimente darstellt (Abb. 6). Diese Greenstone Belts beinhalten kluftförmige Goldquarzvererzungen (siehe Barberton).

Die Goldvererzungen des Witwatersrandsystems sind generell an sogenannte "Reefs" gebunden. Diese Reefs sind weitanhaltende, bis zu mehrere Meter mächtige oligomikte Quarz-Konglomeratkörper innerhalb deltaförmiger fluviatiler Schwemmfächer, die in intramontanen Senken zur Ablagerung gekommen sind. Die Matrix der Quarzkonglomerate besteht neben feinstem Quarzdetritus vor allem aus (gerundetem) Pyrit, Gold und verschiedenen Uranmineralen. Bislang sind im Witwatersrand-Komplex sechs derartige Schwemmfächer nachgewiesen worden. Jeder von ihnen repräsentiert dabei eines der größeren Golderzreviere (Abb. 7).

Die Gold-Uran-Vererzungen sind an das Obere Witwatersrand-System gebunden. Dieses wird von vulkanischen Abfolgen des Ventersdorp Systems (diskordant) überlagert. Ein schematisches Profil aus dem Klerksdorp Revier zeigt die Abbildung 8.

Die Bergbaue im Witwatersrandgebiet zählen zu den tiefsten Gruben der Welt. Die enormen Tiefen stellen u.a. ein technisches Problem bei der Förderung dar (mehrfach gebrochene, somit kostenaufwendige Schachtförderung).

Darüberhinaus ist ein überdurchschnittlich hoher Energieaufwand für die Kühlung der Abbauorte erforderlich. Die Gruben des Witwatersrands gelten auf Grund der felsmechanischen Eigenschaften des Nebengesteins als bergschlaggefährdet. Der hohe technische Aufwand schlägt sich zwangsläufig in hohen Gestehungskosten nieder. Der durchschnittliche Goldgehalt der Witwatersrandlagerstätten liegt örtlich bereits unter 10 g Au/t.



Abb. 6: Lage des Witwatersrand-Basins und der Gold-liefernden Greenstonebelts nach UTTER (1978).

Der <u>Golderzbergbau Hartebeestfontain</u> baut auf eine am NW Rand des 350 x 150 km großen Witwatersrand-Basins gelegene Lagerstätte. Im örtlichen Lagerstättenbereich besteht die erzführende Sedimentabfolge aus sandigen bis tonigen Sedimenten, die der Witwatersrand Supergroup angehören. Durch Metamorphosen wurden diese Gesteine zu Quarziten und Tonschiefern umgewandelt. Innerhalb dieser liegen mehrere Konglomeratbänke, die die eigentlichen Lagerstättenträger sind. Diese bis zu mehreren Metern mächtigen "Reefs" innerhalb der Witwatersrand Serie stellen fluviatile Sedimente eines Flußdeltabereiches dar (siehe oben). Das Alter der nachträglich strukturell deformierten Gesteine liegt zwischen 2,7 und 3,0 Mrd. Jahren. Die Witwatersrand Serie enthält mehrere Reefs, von denen hier das Vaal-Reef das bedeutendste ist.

Die golderzführenden Gesteinsabfolgen werden schließlich einerseits von der Ventersdorp Group, die vorwiegend aus Vulkaniten besteht, anderseits auch von den basalen Anteilen der Transvaal-Abfolge sowie den Karoo-Sedimenten überlagert.



Abb. 7: Lage der Goldfelder im Witwatersrend-Basin nach UTTER (1978) und ANHAEUSSER (1976).

Der zur Zeit in Hartebeestfontain und in drei benachbarten Bergbauen abgebaute Lagerstättenkörper wird als Vaal-Reef bezeichnet. Dieses besteht aus einem bis zu 30 cm mächtigen, oligomikten Au- und U- führendem Konglomerat und Quarzit. Charakteristische Bestandteile der feinkörnigen Matrix sind darüberhinaus Pyrite, die sowohl knollig angerundet, als auch hypidiomorph ausgebildet sind. An der Basis des Konglomerates treten darüberhinaus dünne dunkle Lagen (< 5 - 25 mm) auf, die aus Algenmatten oder flechtenähnlichen Pflanzen entstanden sind.

Die Au-Führung ist auschließlich an die Konglomeratlagen gebunden, wobei der Pyrit als ausgezeichnetes Leitmineral fungiert. Die Au-Konzentration liegt durchschnittlich bei 15 g/t. Die höchsten Gehalte liegen dabei in der Nähe der dunklen Lagen organogenen Materials. Höhere Goldgehalte in den Konglomeraten sind auch mit größerer Korngöße und besserer Sortierung korrelierbar.

Uran tritt als Uraninit und Brannerit mit durchschnittlichen Gehalten von 500 g/t auf. Die Verteilung innerhalb der Konglomeratlagen ist dabei zwar heterogener als die des Goldes, dennoch sind auch die stärksten Konzentrationen in Nähe der dunklen Lagen vorhanden. Pyrit tritt in Form von angerundeten Körnern ("buckshot pyrite") und in hypidiomorpher Form auf. Von den angerundeten Körnern nimmt man an, daß sie detritären Ursprungs sind, während die Pyrite mit erkennbarer Kristallform durch hydrothermale Umprägung entstanden sind.

Als Genese dieser Vererzung werden einerseits epigenetische, hydrothermale Modelle ebenso wie synsedimentäre Anreicherungsvorgänge diskutiert. Das heute wohl allgemein anerkannte Genesemodell basiert auf eine Anreicherung des Erzes durch sedimentäre Prozesse. Dabei wurden erzführende Gesteinsabfolgen eines Hinterlandes abgetragen und fluviatil bis in den heute vorliegenden Lagerstättenbereich verfrachtet. Im Zuge der metamorphen Überprägung von Vererzung und Nebengestein kam es zu hydrothermalen Umlagerungsvorgängen, die sich aber auf die Wertstofführung und/oder Verteilung nur insignifikant auswirkten.



Abb. 8: Stratigraphisches Profil durch das Obere Witwatersrand System im Klerksdorp Goldfeld nach UTTER (1978).

Das Vaal-Reef wird durch eine Reihe von Brüchen in mehrere Blöcke zerlegt. Die größeren "Buffelsdoorn-" und "Kromdraai-Störungen" streichen NE-SW nahezu randparallel zum Witwatersrandbecken. Durch die vertikale Versetzung kam es zur Bildung von horst- und grabenähnlichen Strukturen ("Deep-" und "Shallow block").

Die Buffelsdoorn und Kromdrai Brüche setzen sich auch in den hangenden Ventersdorp- und Transvaal-Abfolgen fort, über ihr Alter liegen keine Informationen vor.

Auch die Intrusiva, die sich sowohl im Alter als auch in Zusammensetzung und Orientierung unterscheiden, sind häufig an derartige Störungen gebunden. Ihr Auftreten erhöht nicht nur die Komplexität der Lagerstätte, sondern verursacht auch beim Abbau felsmechanische Probleme. Auf Grund des Alters werden sechs verschiedene Typen von Intrusivgesteinen unterschieden, wobei lediglich die letzten drei nicht mit größeren Störungen zusammenhängen:

Quarz-Diabase (Ventersdorp) Ilmenit-Diabase (post-Ventersdorp) Karbonatite (post Transvaal) Pilanesberg Dolerit (post Waterberg) Karoo Dolerit (post Karoo) Kimberlit (post Karoo)

Das Einfallen der Reefs ist generell flach (<10°), in Störungsnähe schleppungsbedingt etwas steiler.

Der Bergbau Hartebeestfontain der Anglovaal förderte 1988 4,656 Mio. t Erz mit einem durchschnittlichen Gold-Gehalt von 6,91 g/t, was einer Goldmenge von 32171 kg Feingold entspricht (Quelle: CHAMBER OF MINES OF SOUTH AFRICA, 1990). Seit Beginn der Bergbautätigkeit im Jahre 1955 wurden bis 1988 908018 kg Au produziert, was einem durchschnittlichem Au-Gehalt des Hauwerks von 12 g/t entspricht. Die Vorräte reichen bei gleichbleibender Jahresförderung noch für rund 15 Jahre.

Obwohl die Bergbaue im Witwatersrand-Basin zu den tiefsten Gruben der Welt zählen, liegen die tiefsten Baue in Hartebeestfontain lediglich in 2200 m Tiefe. Insgesamt bestehen rund 2000 km aufgefahrene Stollen und Strecken.

Im Bergbaubetrieb arbeiten rund 17000 Mann, von denen 14000 in der Grube und 3000 in den Obertagsanlagen beschäftigt sind.

6. Finsch

Der Lagerstätte der Finsch Mine liegt 175 km westlich von Kimberley bei Lime Acres in der nördlichen Kapprovinz. Entdeckt wurde das Vorkommen zufällig im Jahre 1960 von A.T. Fincham und E. Schwabel bei Prospektionsarbeiten auf Asbest. 1961 wurde Finsch Diamonds gegründet, 1963 wurden die Abbaurechte von De Beers erworben und mit dem Abbau des diamantführenden Kimberlites begonnen. Von 1965 - 1990 wurden im Tagbau jährlich rund 5 Millionen Tonnen Kimberlitgestein gefördert, woraus bei einem durchschnittlichen Gehalt von 0,87 Karat/t (0,17 g/t) ungefähr 4,5 - 5,0 Millionen Karat (900 - 1000 kg) Diamanten gewonnen wurden. Dabei handelt es sich zu 80 % um Industriediamanten mit einem Durchmesser von weniger als 3 mm, die gelblich bis bräunlich oder auch schwarz gefärbt sind. Nur innerhalb der ersten dreißig Meter zu Beginn des Tagbaues wurden größere Steine gefunden, die zu Schmucksteinen verarbeitet wurden. Diese sind grün beschichtet und werden Finsch Greens genannt.

Bei der Lagerstätte handelt es sich um einen Kimberlitschlot mit einem Durchmesser von rund 500 m, der eine Fläche von 17 ha einnimmt. Die Erstreckung gegen die Teufe ist unbekannt. Das Nebengestein besteht aus 130 m mächtigen Schichten der Banded Ironstone Formation, die zur Middle Griquatown-Serie des präkambrischen Transvaal-Systems gehören. Es folgen 25 m Wechsellagerung von dünnbankigen dolomitischen, kieseligen und eisenreichen Gesteinen. Darunter liegen Dolomite, Hornsteine und Kalksteine.

Der Kimberlitschlot der Finsch Mine hat ein kretazischen Alter. Alle in Südafrika bekannten diamantführenden Kimberlitdiatreme finden sich nur in Gesteinen des Kratons mit einem Alter von über 2 Milliarden Jahren. Häufig findet man Diamanten auch auf sekundären, alluvialen Lagerstätten.

Der Tagbau in der Finsch Mine erfolgt mit einer Böschungsneigung von 55° und die Strossenhöhe von 12 m. Der Durchmesser des Tagebaues mußte durch Rückschneiden aller Etagen stets ausgeweitet werden, damit die Böschung nicht steiler als 55° wird. Ab einer Tiefe von 423 m war diese Abbaumethode nicht mehr wirtschaftlich, somit wurde seit 1990 untertags abgebaut. In all den Jahren des Tagebaues wurden rund 110 Millionen Tonnen Gestein bewegt, rund 97 Millionen Tonnen diamantführender Kimberlit gefördert und daraus fast 80 Millionen Karat gewonnen. Der Tagbau hinterließ ein Loch mit einer Fläche von 55 ha an der Oberfläche und 0,8 ha am Boden.

Die Aufbereitung des Kimberlites erfolgt nach dem Brechen und Sieben durch Dichtetrennung, magnetische Trennung und in der Röntgentrennanlage. Die hohe Dichte des Diamanten von 3,52 g/cm³ läßt ihn in einer Ferrosilikat-Emulsion, mit einer Dichte von 2,95 g/cm³, absinken, während das leichte, taube Gestein aufschwimmt. Dieses Verfahren erfolgt zur Beschleunigung in Zyklonen, in deren Spitze sich die Diamanten ansammeln. Die magnetische Trennung beruht auf der Tatsache, daß kimberlitische Mineralien leicht magnetisch sind, der Diamant wird durch Magnetfelder hingegen nicht beeinflußt. Da die Diamanten unter dem Einfluß von Röntgenstrahlung eine intensive blaue Fluoreszenz zeigen, wird das zerkleinerte Gestein an einer Röntgenröhre vorbeigeführt. Eine Photozelle spricht darauf an und bläst die Diamanten in einen speziellen Behälter. Eine weitere Sortierung erfolg auf den Fett-Tischen, die aus drei bis fünf vibrierenden, dick mit Fett eingeschmierten Stufen bestehen, über die das in Wasser aufgeschlämmte Mineralkonzentrat läuft. Der Diamant bleibt infolge seiner hydrophoben Eigenschaften im Fett hängen. Fachkräfte trennen schließlich händisch die wenigen Schmuckdiamanten von den Industriediamanten.



Abb. 9: Profil durch die Fe-Lagerstätte Sishen aus GÖD (1993).

7. Sishen (Fe):

Die Eisenerzlagerstätte Sishen zählt zu den größten und reichsten Lagerstätten des BIF (Banded Iron Formation) Typs. Die Kuruman- und Griquatown BIF, die zur frühproterozoischen Ghaap-Group zuzuordnen ist, erstreckt sich auf einen Bereich von 500 * 50 km;

Wie bei allen Lagerstätten dieses Typs beschäftigen sich die Kernfragen mit den Problemen der Herkunft der gewaltigen Mengen an Fe (Mn) bzw. Kieselsäure einerseits, den Fällungsbedingungen im sauerstoffarmen (-freien) Milieu anderseits.

Allgemein wird heute angenommen, daß Fe²⁺ unter anaeroben Verhältnissen aus den Sedimenten des Meeresbodens gelöst wurde. Zur Bildung der BIF wären dabei bloß Konzentrationen von 6 - 8 ppm Fe im Meerwasser nötig (KLEMM, 1991). Größere Probleme bereitet die Herkunft der Kieselsäure. Meerwasser enthält nur geringe Mengen an Si. Die Löslichkeit ist jedoch pH- und salinitätsabhängig. Bei pH > 11 ist sogar eine Steigerung der Löslichkeit auf das Hundertfache (somit bis 300 ppm Si im Meerwasser!) möglich.

Eine andere Möglichkeit für die Anreicherung von Kieselsäure ist die Umwandlung von Magadiit (das Natriumsilikat NaSi₇O₁₃(OH)₃ * $3H_2O$, benannt nach dem Lake Magadi). Die Bildung von Magadiit wurde im aquatischen Milieu in tertiären Sedimenten grundsätzlich nachgewiesen. Dabei wird angenommen, daß die Umwandlung von Magadiit in Chert durch den Abtransport des Na und des Kristallwassers

noch im Wasser erfolgte (EUGSTER & CHOU, 1973). Die geringste Löslichkeit von Magadiites liegt bei einem pH von 8,7.

Die Anwesenheit von Sauerstoff verursacht eine abrupte Fällung des Fe²⁺ durch Oxidation. Dabei wird eine Oxidation durch die Sauerstoffproduktion von Blaualgen angenommen. (Andere Möglichkeiten sehen auch die direkte oder indirekte Mitwirkung von Bakterien vor). Bei Anwesenheit von Sauerstoff wird ab einem Eh von +0.2V das Fe²⁺ in einen Eisen-oxy-hydroxychloridkomplex aufoxidiert. Aus diesem gelförmigen Präzipitat bildet sich schließlich Protohämatit.

Die alleinige Mitwirkung der Blaualgen (oder der Bakterien) erlaubt jedoch keine vernünftige Erklärung der Fällung der gewaltigen Mengen an Kieselsäure. KLEMM (1991) vermutet dabei keine biogene Anreicherung, vielmehr eine bloße Konzentration durch Evaporation.

GÖD (1993) führt darüberhinaus eine Reihe von überzeugenden Argumenten für eine synsedimentäre Metallanreicherung an: Neben der enormen Ausdehnung des Lagerstättenkörpers vor allem die Tatsache, daß die größten Erzmächtigkeiten mit den ehemaligen Beckenlagen zusammenfallen. Das Fehlen von Alterationsaureolen um den Erzkörper wird ebenfalls als Hinweis dafür gesehen, daß die Bildung eines massiven Hämatiterzes



Abb. 10: Stratigraphische Abfolge im Bereich der Lagerstätte Sishen.

durch Hämatitisierung einer BIF größenordnungsmäßig den Austausch des halben Volumens der BIF bedingen würde. Der Lagerstättenkörper liegt in jenen Sedimentabfolgen, die den Kapvaal-Kraton transgressiv überlagern (Griqualand-West Sequence). Das Liegende bilden Dolomite, die von Chert-reichen Sedimenten mit einem geringmächtigen Manganlager (Leithorizont) überlagert werden. Darüber folgt ein liegender Erzkörper (Mächtigkeit ca 10 m, maximal 70 m), der durch eine taube Einlagerungen von einem hangenden Erzkörper (Mächtigkeit durchschnittlich 30 m, max. 100 m) getrennt wird. Der gesamte Erzkörper wird von quarzreichen Sedimenten und Vulkaniten diskordant überlagert.

Vererzung und Nebengestein fallen bei annäherndem N-S-Streichen flach westwärts ein. Ein im Tagbau aufgeschlossener Verwerfer zerlegt den Lagerstättenkörper in zwei Bereiche. Obwohl der FeO Gehalt mit durchschnittlich über 60 % hoch ist, werden durch Aufbereiten drei Erzqualitäten erzeugt: Low-Grade: 60 -63 % FeO, Middle-Grade 63 - 66 % FeO, High-Grade 66 - 70 % FeO.

Der Tagbau von Sishen sticht mit einer Ausdehnung von 11 * 1,5 km durch seine enorme Größe hervor. Jährlich werden 19 Mio. t an Erz und Überlagerung bewegt. Obwohl bereits zu Beginn des vergangenen Jahrhunderts entdeckt, wurde die Lagerstätte erst in den 50-er Jahren dieses Jahrhunderts erschlossen. Im Jahre 1965 waren rund 360 Mio. t an Erzen bekannt. Um 1970 wurde ein großzügig angelegtes Explorationsprogramm gestartet und die Vorratssituation auf über 1000 Mio. t Erz angehoben. Obwohl die weiteren Such- und Untersuchungsarbeiten seit 1983 wieder rückläufig sind, sind trotz der abgebauten Menge z.Z. über 1700 Mio. t an wirtschaftlich gewinnbaren Vorräten bekannt.

8. Postmasburg-Kuruman (Mn-,Fe)

Der südafrikanische Manganerzgürtel enthält eine Reihe von unterschiedlichen Vererzungentypen, die grob als Postmasburgtyp (1) bzw als Kurumantyp (2) bezeichnet werden können. Beide liegen in Gesteinen der sog. Griqualand-West Supergroup, die ihrerseits in weitere Formationen unterteilt werden kann.

Die Griqualand West Supergroup, wie auch die unterlagernden Gesteine der Ventersdorp Group sind Teile des Transvaal Basins, die in einer flachen Depression transgressiv auf dem Kaapvaal Kraton auflagern.

Eine schematisches Profil der einzelnen Abfolgen stammt von SÖHNGE (1977). In dieser Darstellung (Abb. 11) zwar zu ersehen, daß beide Vererzungstypen innerhalb der Gesteinsabfolge der Postmasburg-Gruppe liegen. Das Alter dieser Gesteine kann grob mit 2,2 Mrd. Jahren angegeben werden.

Die Vererzungen des Postmasburg-Typs bzw. des Kuruman-Typs sind nicht nur in unterschiedlicher stratigraphischer Position, sondern besitzen auch eine unterschiedliche Genese:



Abb. 11: Schematisches Profil durch die Manganerzlagerstätten des Postmasburgund Kuruman-Revieres nach SÖHNGE (1977).

Postmasburg-Typ:

Die Manganerze des Postmasburg-Typs sind grobkristallin. Sie liegen als Bestandteil der Postmasburg Group in Form von Linsen und unregelmäßig begrenzten Erzkörpern über einem Erosionsrelief auf Dolomiten der Campbell-Group. SÖHNGE (1977) nimmt an, daß die Gesteine der Griguatown Formation tiefgründig abgetragen wurden und lange Zeit der chemischen und physikalischen Erosion ausgesetzt waren. Dabei wurden u.a. mehrere Hundert Meter BIF (Asbesheuwels Ironstone, Koegas Mudsstone usf.), bedingt durch die Aufwölbung des Maremane-Rückens abgetragen, wodurch sogar die Dolomite der Campbell Formation freigelegt wurden. Diese porösen Gesteine ermöglichten, daß Wässer auch in den tieferen Untergrund gelangen konnten und vor allem mit den Vulkaniten der Ventersdorp Group in Berührung kamen. Die zirkulierenden Wässer sollen dabei auf Grund der physikochemischen Bedingungen u.a. reichlich Mn gelöst haben. Dieses wurde schließlich in die Dolomite der Campbell Group (Ghaap-Plateau Dolomite) eingebaut. Die Manganvererzungen von Postmasburg sind somit an das Erosionsrelief des Dolomites gebunden, und somit auch als Karsttyp zu bezeichnen. Metamorphosen, vor allem aber Intrusionen von Ganggesteinen konnten den primären Mineralbestand örtlich nachträglich qualitativ verändern.



Abb. 12: Profil durch die Lagerstätte Mamatwan aus GÖD (1993).

Kuruman-Typ (Kalahari-Mangan-Feld)

Die Mangan-Erze des Kuruman-Typs unterscheiden sich vorallem von Postmasburg-Typ nicht nur durch ihre unterschiedliche Textur, sondern auch durch ihre Genese: Die Kuruman-Erze sind laminiert und wechsellagern mit Bändereisenerzen. Nach SÖHNGE (1977) soll das Mn nicht aus den Mn-hältigen Dolomiten oder anderen Mn-hältigen Gesteinen, beispielsweise Vulkaniten der Liegendabfolgen herausgelöst worden sein. Vielmehr soll durch vulkanogene Ereignisse, die u.a. den Voelwater Jasper entstehen ließen, auch Mn-hältige Lösungen bis auf den Meeresboden gedrungen sein. Hydrothermale Nebengesteinsveränderungen sollen der Beweis hiefür sein. Das in den Hydrothermen gelöste Mn und Fe soll schließlich unter Mitwirkung von Bakterien, die das Mn²⁺ in Mn³⁺ aufoxidieren konnten, gefällt worden sein. Die Hydrothermallösungen wären schließlich auch der Grund für die Anlieferung der enormen Mengen von Kieselsäure.

Im Kalahari-Mangan-Feld bestehen mehrere Bergbaue auf Manganerze, von denen die Gruben Mamatwan und Wessels zu den bedeutendsten zählen. Als Mamatwan-Type werden lediglich diagenetisch, höchstens schwach metamorph überprägte Manganerze verstanden, während die Vererzungen des Wessels-Typs bei gleicher primärer Entstehung der Manganvererzung eine nachträgliche hydrothermale Überprägung erkennen lassen (GÖD, 1993).

Der Lagerstättenkörper der Mamatwan-Mine besteht aus einem flach gelagerten, 7 - 23 m mächtigen Haupt-Erzflöz, welches in Abfolgen der Pretoria Serie eingeschaltet liegt. Der Manganerzkörper wird von Sedimenten einer Iron-Formation ("Hotazel-Formation") sowohl über- als auch unterlagert. Nebengestein und Vererzung liegen primär sedimentär dem Ongeluk-Lavenkomplex direkt auf. Die Lagerstätte wird schließlich von den Kalahari-Sedimenten überlagert.

Die manganerzführenden Horizonte liegen im Übergangsbereich zwischen einer manganoxidischen Randfazies und einer kalzitischen Beckenfazies. Das Gestein ist durch hohe CaO und CO_2 Gehalte gekennzeichnet, die Fe-Gehalte liegen um 5%, das Mn/Fe Verhältnis schwankt zwischen 8:1 und 10:1 (GÖD, 1993).

Als Manganträger des feinlaminierten Erzes fungieren in erster Linie Braunit und Hausmannit. Das "Mamatwan-Erz" zeichnet sich durch Mn-Gehalte zwischen 38 und 40 % bei Fe-Gehalten von 4 - 6 % aus. Der CaO Gehalt liegt bei 12 - 16 %, der CO₂ Gehalt bei 15 - 17 %, der SiO₂ Gehalt bei 4 - 6 %.

Die Vorräte werden mit einigen Hundert Mio t an Erz (38 - 40 % Mn, 6 - 8 % Fe) angegeben. Jährlich werden im Tagbau rund 2 Mio t an Roherz gewonnen, die in einer eigenen Hütte zu Ferromangan weiterverarbeitet werden.

9. Polysulfidische Pb-Zn-Vererzung von Aggeneys (Namaqualand)

Im Bereich um Aggeneys liegen in den mittelproterozoischen Gesteinsabfolgen des Namaqualand Metamorphic Complexes mindestens vier schichtkonkordant im Nebengestein eingelagerte Sulfiderzkörper, die als "Broken Hill", "Black Mountain", "Big-Syncline" und "Gamsberg" bezeichnet werden. Zur Zeit wird lediglich die Lagerstätte Broken Hill bergbaulich genutzt. Das initiale Lagerstättenvermögen dieses Erzkörpers wird mit rund 35 Mio t Erz (6,35 % Pb, 2,87% Zn, 0,45% Cu und 82 g/t Ag) eingeschätzt.

Sämtliche Lagerstättenkörper im Bereich um Aggeneys liegen in der gleichen stratigraphischen Position. Der Schichtkomplex umfaßt magnetitreiche Gneise, Sillimanitglimmerschiefer, Quarzite, untergeordnet Kalksilikatgesteine und Amphibolite. Nebengestein und Erzkörper sind amphibolitfaziell metamorph überprägt, mindestens vier Deformationsereignisse sind nachweisbar.

Erzkörper und Nebengestein streichen E-W und fallen gegen N ein. Aus den regionalgeologischen Verhältnissen wird auf eine überkippte Lagerung geschlossen. Grundsätzlich wird unter einem "Oberen" und einem "Unteren" Erzkörper unterschieden. In Streichen ist die Vererzung auf ca. 1200 m nachgewiesen worden. Die massiven Anteile des Lagestättenkörpers enthalten in erster Linie Pyrrhotin, und Galenit, in geringerm Ausmaß Sphalerit, Chalkopyrit und Pyrit. Typische Gangartminerale sind Quarz und Granat. Im Oberen Erzkörper kann zusätzlich Baryt auftreten.

Der Obere Erzkörper, der bis zu 30 m mächtig werden kann, ist in scharf begrenzte Lagerlinsen untergliedert. Der Metallgehalt des Erzes erreicht lokal 20 % bei einem Pb/Zn-Verhältnis von 5:1 und örtlich sogar 20:1. Der bis zu 4 m mächtige Untere Erzkörper, der weitgehend als ein einziges Lager ausgebildet ist, zeigt Metallgehalte unter 20 % mit einem Pb/Zn-verhältnis von 2:1. Charakteristisch für den Unteren Erzkörper sind weitanhaltende Silikat-Bänder aus Granat und Amphibol.

Es herrscht kaum Zweifel darüber, daß die Vererzung syngenetisch mit dem Nebengestein durch hydrothermale Zufuhr entstanden ist. Obwohl ausgesprochene Vulkanite fehlen, lassen Tuffite und Tuffe auf eine submarine vulkanische Aktivität schließen. Für derartige Lagerstätten typische Nebengesteinsalterationen sind (bisher?) nicht beobachtet worden. Aus der Cu-Verteilung wird auf eine Nähe des Exhalationszentrum geschlossen. Bemerkenswert ist die gute Erhaltung offensichtlich noch primärer textureller Elemente und die nahezu fehlende Mobilisation trotz der starken Überprägung. Auffallend ist weiters die Existenz von Baryt, der für Lagerstätten dieses Alters unüblich ist.

Oberer Erzkörper	Unterer Erzkörper	
gröbere Körnung	feinere Körnung	
unregelmäßige Bänderung	regelmäßige Bänderung	
Linsen von Sulfidmineralen	gleichmäßige Verteilung der Sulfid- minerale	
höherer Gehalt an Cu u. Bi	geringere Cu u. Bi-Gehalte	
Pb:Zn-Verhältnis 5:1 - 20:1	Pb:Zn-Verhältnis < 3:1	
Cu+Pb+Zn ca. 22% (>20%)	Cu+Pb+Zn ca. 15% (<20%)	

Tab. 4: Unterschiede zwischen den "massiven Sulfiden" des Oberen und Unteren Erzkörpers von Aggeneys.

Die Lagerstätte ist mittels Rampen und von diesen abgehenden Strecken aufgeschlossen. Die tiefste Sohle liegt z.Z. etwa 700 m unter der Geländeoberfläche. Der Abbau des Lagerstättenkörpers erfolgt mittels Cut und Fill. Täglich werden 4500 t Erz (6 % Pb, 4 - 5 % Zn, 0,4 % Cu) abgebaut. Der Betrieb beschäftigt ca. 1300 Arbeiter und Angestellte.

10. Kupfervererzungen von Okiep, Namaqualand

Die Kupfervererzungen von Okiep liegen ebenfalls im Namaqualand Metamorphic Complex. Dieser kann im Bereich um Okiep in eine Abfolge bestehend aus Sedimenten und Metavulkaniten (Okiep Group) und in verschiedene Intrusionskomplexe (Gladkop Suite, Little Namaqualand Suite, Spektakel Suite und Koperberg Suite) untergliedert werden. Diese proterozoische Metavulkanit-Sedimentabfolge der Okiep Group besteht aus Metapeliten, Quarziten, Quarz-Feldspat-Biotit-Granuliten, Gneisen und Amphiboliten. Eine hochgradige Metamorphose und tektonische Durchbewegung haben alle Gesteine stark überprägt. Jüngere (postpanafrikanische) Sedimente der Nama Group (Konglomerate, Schiefer, Quarzite und Kalke) überlagern die erwähnten Gesteinsabfolgen diskordant transgressiv.

Von den erwähnten Intrusionsereignissen kommt der Koperberg Suite als jüngstem Ereignis (ca. 1070 \pm 20 ma) insoferne eine besondere Bedeutung zu, als die Kupfervererzung ausschließlich an diese Gesteinsabfolgen gebunden ist. Dabei handelt es sich um Schwärme von generell E-W streichenden, steil gegen N

einfallende unregelmäßige Gesteinskörper, die größtenteils 60 - 100 m mächtig und kaum über 1 km im Streichen zu verfolgen sind. Diese Gangschwärme bestehen vorwiegend aus Dioriten, Anorthositen und Noriten (LOMBAARD, 1986).

Die Kupfergehalte der an die basischen Gesteinskörper gebundenen Vererzungen sind stark schwankend und liegen zwischen Spuren und 1 - 3 %. Ebenso ist die Größe und die Gestaltung der Lagerstättenkörper äußerst variabel. Neben zahlreichen, auf Grund ihrer geringen Erstreckung unbauwürdigen Erzkörper existieren Lagerstätten mit einem Wertstoffinhalt von rd. 200000 t, darüberhinaus auch solche mit einem Lagerstättenvermögen über 30 Mio t. Die steile Lagerung des Nebengesteins impliziert auch eine steile Lage der linsenförmigen Erzkörper. Der Abbau erfolgt sowohl in Tagbauen als auch tiefbaumäßig.

Zwei Typen von Kupfervererzungen werden auf Grund der Erzparagene unterschieden: Der Okiep-Typ, im wesentlichen Kupferkiesführend, und der Carolusberg-Typ, der durch die Bornit-Chalkosin-Magnetit-Führung gekennzeichnet ist. Sämtliche Erze sind frei an Co, Ni und Pt und liegen im Nebengestein überwiegend fein disseminiert vor und nur gelegentlich sind auch massivere linsenförmige Anreicherungen gegeben.

Die Herkunft der basischen Nebengesteine ist ebenso umstritten wie die Genese der Vererzung. Allgemein wird heute die Auffassung vertreten, daß diese Vererzungen von einem an Cu- und Fe-reichem Magma abstammen, nachdem auch verschiedentlich an die Herkunft der Metalle aus dem benachbarten Nebengestein gedacht wurde. Dabei wären die Metalle im Zusammenhang mit der Metamorphose aus dem Nebengestein mobilisiert worden. Die erzführenden Intrusivgesteine werden auf tiefgelegene, im Unterkrustenbereich situierte Magmenkammern zurückgeführt, in denen bereits vor der Intrusion eine Differentiation stattgefunden hat.

Danksagung

An dieser Stelle sei den Herrn Prof. Dipl.-Ing. Dr. H. Wagner (nun Montanuniversität Leoben) sowie Dr. Reinaud Boers (Chamber of Mines, Johannesburg, SA) und Dr. H. Frimmel (Department of Geology, Capetown University) für ihre organisatorische Hilfe herzlichst gedankt.

Literatur

ANHAEUSSER, C.R. (1976): Archean Metallogeny in Southern Africa. - Econ.Geol. <u>71</u>, 16 - 43.

CHAMBER OF MINES OF SOUTH-AFRICA, (1990): Mining in South Africa. -Johannesburg.

DE VILLIERS, J.E. (1983): The Manganese Deposits of Griqualand West, South Africa: Some Mineralogic Aspects. - Econ Geol., <u>78</u>, 1108 - 1118.

EVANS, A.M. (1992): Erzlagerstättenkunde. - Enke: Stuttgart.

ERIKSSON, S.C., FOURIE, P.J., de JAGER, D.H. (1985): Cumulate origin of the minerals in clinopyroxenites of the Palabora-complex. - Trans. Geol. Soc. SA, <u>88</u>, 207 - 214.

EUGSTER, H.P., I-MING CHOU (1973): The depositional environment of Precambrian banded iron formation. - Econ Geol., <u>68</u>, 1144 - 1168.

- FRIEDE, H.M., STEEL, R.H. (1976): Tin mining and smelting in the Transvaal during the Iron Age. J. S. Afr. Mining and Metallurgy, 12 p.
- GÖD, R. (1993): Die Eisen-, Mangan- und Asbest-Lagerstätten der nördlichen Kapprovinz/Südafrika - Ein lagerstättenkundlicher Überblick. - Berg- u. hüttenmänn.Mh., <u>138</u>, 52 - 57.
- GRUENEWALDT, G. von, SCHARPE, M.R., HUTTON, C.J. (1985): The Bushveld complex: introduction and review. Econ.Geol., <u>80</u>, 803 812.
- HÄLBICH, I.W., ALTERMANN, W. (1991): The Genesis of BIF in the Transvaal Supergroup, South Africa. - In: PAGEL, M., LEROY, J.L. (Eds.): Source, Transport and Deposition of Metals, 287 - 290, Balkema, Rotterdam.
- HILDEBRAND, H.J. (1977): MANGAN.- Untersuchungen über Angebot und Nachfrage mineralischer Rohstoffe. - Vol. <u>8</u>, 156 S, Stuttgart 1977.
- HUTCHINSON, R.W. (1987): Metallogeny of Precambrian Gold Deposits: Space and Time Relationships. - Econ.Geol., <u>82</u>, 1993 - 2007.
- KLEMM, D.D., (1991): The Formation of highly concentrated iron ore body within the BIF.- The Sishen Case. - In: PAGEL, M. & LEROY, J.L. (Eds): Source, Transport and Deposition of Metals, 63 - 64, Balkema, Rotterdam.
- KLEMM, D.D., SNETHLAGE, R.M., HENCKEL, J., SCHMIDT-THOMÉ, R. (1982): The Formation of Chromite and Titanomagnetite Deposits within the Bushveld Igneous Complex. - In: AMSTUTZ, G.C., EL GORESY, A., FREN-ZEL, G., KLUTH, C., MOH, G., WAUSCHKUHN, A., ZIMMERMANN, R.A. (Eds.): Ore Genesis -The State of the Art, 351-370, Springer, Berlin 1982.
- LOMBAARD, A.F. (1986): The copper deposits of the Okiep District, Namaqualand. - In: ANHEUSSER, C.R., MASKE, S. (Eds.): Mineral Deposits of Southern Africa. - Geol. Soc. South Africa: Johannesburg, 1421 - 1445.
- LEEB-DU TOIT, A. (1986): The Impala Platinum Mines. In: Mineral Deposits of Southern Africa. - Geol. Soc. S. Afr., Johannesburg.
- PRETORIUS, D.A., MASKE, S.: An Issue Devoted to Mineral Deposits in Southern Africa. Econ. Geol., <u>71</u>, Lancaster 1976.
- SNETHLAGE, R., v.GRUENEWALDT, G. (1977): Oxygen fugacity and its bearing on the origin of chromitite layers in the Bushveld Complex. - In: KLEMM, D.D., SCHNEIDER, H.J. (Ed.): Time- and Strata-Bound Ore Deposits. -Springer: Berlin, 352 - 370.
- SÖHNGE, P.G. (1977): Timing Aspects of the Manganese Deposits of the Northern Cape Province (South Africa). - In: KLEMM, D.D., SCHNEIDER, H.J., (Eds.): Time- and Strata-Bound Ore Deposits., 115 - 122, Springer: Berlin.
- UTTER, T. (1978): Morphology and geochemistry of different pyrite types from the Upper Witwatersrand System of the Klerksdorp Goldfield, South Africa. - Geol. Rdsch, <u>67</u>, 774 - 804.
- WALRAVEN, F. (1985): Genetic aspects of the granophyric rocks of the Bushveld complex. - Econ.Geol., <u>80</u>, 1166 - 1180.

WEBER, L., PLESCHIUTSCHNIG, I. (1993): Welt-Bergbau-Daten 93. - BMWA, Wien, 204 S.

Mitt.Österr.Miner.Ges. 140 (1995)

3. Österreichisches Fluid Info Treffen



vom 9.11. bis 10.11. 1995

Institut für Mineralogie-Kristallographie und Petrologie

Institut für Geologie und Paläontologie

Karl-Franzens-Universität A-8010 Graz

EXAMPLES OF KINETICALLY CONTROLLED OXYGEN ISOTOPE MINERAL/FLUID EXCHANGE FROM REGIONAL- AND CONTACT METAMORPHIC ENVIRONMENTS

ABART, R.*, EPPEL, H.** and POZZORINI, D.**

Institut für Mineralogie-Kristallographie und Petrologie, Universität Graz, A-8010
Institut für Mineralogie und Petrographie. ETH-Zürich, CH-8092

The isotopic signature imposed on a rock during fluid/rock interaction depends on the mechanisms and relative rates of isotope transport and mineral/fluid isotopic exchange. Given isotope transport at finite rates and infinitely fast mineral/fluid isotopic exchange, local equilibrium will prevail during fluid/rock interaction and isotope fractionations between coexisting phases will depend on temperature exclusively. If isotope transport and mineral/fluid exchange occur at finite rates, then grain-scale disequilibrium may develop. In such cases, isotopic fractionations are not merely functions of the system temperature. Due to the effects of finite transport- and exchange rates, they may vary as a function of space and time, even if the temperature is constant throughout the system.

The Ventina Ophicarbonate Zone is a 10 to 400 meter wide ophicarbonate layer within massive serpentinites of the Malenco ultramafic body southeast of the Oligozene Bergell intrusive complex. In profiles across the ophicarbonate zone, the oxygen isotope compositions of calcite, antigorite and diopside become successively depleted towards the lithologic contacts. This trend is due to interaction of the ophicarbonate rocks with an isotopically light fluid derived from serpentine dehydration during contact metamorphism. It is interesting to note that the calciteantigorite and calcite-diopside fractionations decrease systematically from internal positions towards the lithologic contacts. If this pattern were interpreted in terms of local equilibrium, this would indicate a temperature increase from 450 °C in the center of the ophicarbonate zone to 600 °C at the lithologic contacts. The profile is, however, oriented subparallel to the isograds of contact metamorphism and there is no petrographic evidence for such temperature variation across the ophicarbonate zone. The observed pattern rather indicates grain-scale isotopic disequilibrium during fluid/rock interaction resulting from differences in mineral/fluid exchange rates of the constituent minerals with the rates decreasing in the order calcite > antigorite > diopside.

In the Penninic Platta Nappe (eastern Switzerland) Late Jurassic to Cretaceous metasediments occur as several meter thick layers within volumetrically dominant metabasic lithologies. They include a sequence of pelagic limestones interbedded with shales (Palombini Formation). The Platta Nappe and the overlying Austroalpine units experienced lower greenschist facies metamorphic overprint during the Cretaceous. On outcrop scale, metasediment oxygen isotope ratios are systematically depleted towards the lithologic contacts with the surrounding metabasic rocks. This trend is ascribed to interaction of the metasediments with an isotopically light fluid buffered by the metabasic rocks. Calcite and quartz isotopic compositions show systematic variations over 6 per mill across the metasediment

layer and the calcite-quartz fractionations decrease successively towards the lithologic contacts. Given local equilibrium during fluid/rock interaction, the observed pattern would indicate a temperature variation over 150 °C on a 10 m scale, which is improbable to occur in a regional metamorphic terrain. The isotope signature rather suggests grain-scale isotopic disequilibrium during fluid/rock interaction that resulted from differential calcite/fluid and quartz/fluid isotopic exchange rates.

In both cases, the contact metamorphic Ventina Ophicarbonate Zone and the regional metamorphic Platta Nappe, the observed isotope signature suggests that isotopic mineral/fluid exchange was slow relative to isotope transport and that the isotope pattern was significantly influenced by the kinetics of mineral/fluid exchange.

FLUIDBEWEGUNG IM KAP-FALTENGÜRTEL UND IM KAROO-BECKEN, SÜDAFRIKA

EGLE, S.^{*}, HOERNES, S.^{**}, KIESL, W.^{*} und de WIT, M.^{***}

- Institut für Geochemie, Universität Wien, Österreich
- Institut für Petrologie und Mineralogie, Universität Bonn, Deutschland
- Department of Geology, University of Cape Town, Süd Afrika

In der Kap Province, etwa 300 km nordöstlich von Kapstadt, Süd Afrika, verläuft ein Gebirgszug parallel zur Küste. Durch diese Faltungszone sowie das daran nördlich anschließende Karoo Becken wurden zwei Nord-Süd-Profile gelegt und nach Zeugen von Fluidbewegungen vom Gebirge in Richtung des Beckens untersucht. Dazu wurden strukturgeologische Beurteilungen mit den Ergebnissen von Messungen stabiler Isotope beziehungsweise Flüssigkeitseinschlüssen kombiniert. Das besondere Interesse an den Fluiden wurde durch die Entdeckung von Uranerzvorkommen im nördlichen Bereich des Arbeitsgebietes ausgelöst. Es sollten (1) die Bedingungen unter denen die Fluide existierte und (2) deren Herkunft erforscht werden, sowie (3) ein möglicher Zusammenhang zwischen den Erzvorkommen und der Fluid Migration geprüft werden.

Geologisch baut sich die schwach metamorphe Faltungszone aus den sedimentären Abfolgen des Pan Afrikanischen Kango Basements, der paleozoischen Cape- und Karoo-Hauptgruppen, bis hin zu den frühtriassischen Sedimenten der Beaufort Gruppe auf. Das Alter der Sedimente und deren Deformation nimmt gegen Norden hin ab. Die Querprofile durch das Gebirge in das Karoo Becken stellen daher eine stratigraphische Altersabfolge dar. In den gefalteten Gesteinen der Cape- und Karoo-Sedimente konnten vier verschiedene Generationen von Gängen identifiziert werden, die alle mit der Kap-Gebirgsbildung im ausklingenden Perm, vor etwa 250 \pm 20 Ma im Zusammenhang stehen. Quarz und Kalzit sind die häufigsten Gangminerale.

Generation 1: Gänge parallel zur Schichtung und mit derselben mitverfaltet; Harnisch zeigt Bewegung an; Entstehung in relativ frühem Stadium der Orogenese;

Generation 2: diskordante Scherzonen zwischen zwei sedimentären Schichten;

- **Generation 3:** Gänge normal zur Schichtung; weiterhin untergliedert in Dehnungsklüfte (parallel zur Faitenachse) und Scherbrüche (ca. 45° zueinander); die Enstehung dieser Gänge ist eine direkte Folge der regionalen Faltung und ist jünger als Generation 1 und 2;
- **Generation 4**: diskordante Gänge, die die sedimentäre Schichtung kreuzen und z.T. versetzen; die jüngste Generation der Gänge; Spätstadium der Orogenese.

In allen Proben, unabhängig von welcher Generation sie stammten, konnten Hinweise auf sekundäre Fluidbewegungen festgestellt werden. Grundsätzlich sind alte, undulös auslöschende, randlich resorbierte, teilweise gebrochene Quarz- oder Kalzitporphyroblasten zu beobachten, die oft von schräg verlaufenden kleinen Gängen durchkreuzt und verletzt werden. In diesen kleinen Gängchen befinden sich tektonisch nicht beanspruchte, authigene Minerale, wie ebenfalls Quarz und Kalzit, aber auch Chlorit. Ein erneuerter Fluidtransport dürfte offensichtlich in den Schwächezonen, wie sie die bereits vorhandenen Quarz-Kalzitgänge darstellten, stattgefunden haben.

In den Proben der Cape- und Karoo-Hauptgruppen lassen sich aus der Mineralparagenese Temperaturen dieses sekundären Fluidereignisses um 250 - 300 °C abschätzen. Ausschließlich in den Proben nahe der Erzvorkommen konnte jedoch auch Epidot identifiziert werden. Hier dürften die Temperaturen während des zweiten Fluidimpulses daher höher gewesen sein als im weiter südlich gelegenen Faltengebirge.

Die Ergebnisse der Untersuchungen der Flüssigkeitseinschlüsse bestätigen diese Beobachtungen. Die Proben der Cape- und Karoo-Hauptgruppen ergaben ein klares Häufigkeitsmaximum der Homogenisierungstemperaturen bei 150 - 170 °C. Die höchste gemessene Homogenisierungstemperatur lag bei 210 °C. Mit Hilfe eines Quarz-Kalzit-Thermometers, welches auf der Fraktionierung der Sauerstoffisotopenverhältnisse in Quarz und damit im Gleichgewicht stehendem Kalzit beruht, konnte die Einschlußtemperatur für diese Proben auf einen Bereich zwischen 230 - 260 °C eingeengt werden. Isochoren, an Hand der Homogenisierungstemperaturen und Schmelztemperaturen berechnet, ergaben Drucke zwischen 1,5 - 2 kb.

Flüssigkeitseinschlüsse der Proben aus dem Basement ergaben maximale Homogenisierungstemperaturen von 420 °C. Das bedeutet, daß im Basement höhere Temperaturen vorherrschten als im übrigen Gebiet des Kap-Faltengürtels. Es konnte jedoch bislang nicht geklärt werden, ob diese Temperaturen jene während der Kap-Orogenese oder jene während der Pan Afrikanischen Ereignisse widerspiegeln. In den Proben nahe der Erzvorkommen konnte neben dem Maximumpeak der Homogenisierungstemperaturen bei 150 - 170 °C auch Höchsttemperaturen bis zu 270 °C gemessen werden. Die Fluide des sekundären Impulses erreichten also im Gebiet der Erzvorkommen höhere Temperaturen als irgendwo sonst im Faltengürtel nördlich des Basements. Diese Fluide müssen also in größeren Tiefen erhitzt und rasch in ihre heutige Position transportiert worden sein. Generation 4 des im Kap Gebirge und Karoo Becken beobachteten Gangsystems zeigt, daß es im Spätstadium der Kap-Orogenese Überschiebungen gab, die potentiell einen Stofftransport aus größerer Tiefe, zum Beispiel dem Basement, ermöglicht und die Erhaltung der hohen Temperaturen durch die rasche Injektion der Fluide in Regionen niedrigerer Tiefe begünstigt haben könnten. Bereits vorhandene Uranminerale könnten dabei wieder ausgefällt und angereichert worden sein.

Obwohl die Messungen der Sauerstoffisotopie der Sedimente der Cape- und Karoo-Hauptgruppen ein klares Maximum bei 11 ‰ (SMOW) ergaben, schwanken die δ^{18} O-Werte relativ stark und reichen von +7 bis +13 ‰ (SMOW). Darüber hinaus besteht eine eindeutige Korrelation zwischen den δ^{18} O-Werten der Gangquarze und der angrenzenden Wirtgesteine. Diese Phenomäne sind Hinweise darauf, daß es sich beim Fluidsystem im Kap-Faltengürtel und dem angrenzenden Bereich des Karoo-Beckens um ein gesteinsgepuffertes Fluidsystem handelt. Dies wird weiters durch die großen Schwankungen der Kohlenstoffisotopenzusammensetzungen der verschiedenen Formationen (Wirtgestein: -9.8 bis +8.5 % (PDB), Gangkalzite: -18.7 bis -4.8 ‰ (PDB)) bestätigt. Diese reflektieren die primäre Prägung durch die Bedingungen während der Sedimentation. Da die Isotopenverhältnisse der Wirtgesteine durch den späteren Transport der Fluide offensichtlich nicht beeinflußt wurden, während sich jedoch die Isotopenzusammensetzung der Fluide an diejenige der Gesteine anglich, müssen relativ niedrige Fluid-Gestein-Verhältnisse vorgeherrscht haben. Da sich im Bereich zwischen 230 - 260 °C (Quarz-Kalzit) zwischen einer flüssigen Phase und daraus sich ausscheidendem Quarz eine Fraktionierung von etwa 11 ‰ errechnet (CLAYTON et al., 1972), kann man von der Sauerstoffisotopenzusammensetzung des Gangquarzes auf die der Fluide schließen. Es ergibt sich ein Isotopenverhältnis der Fluide zwischen -4 bis +2 ‰ (SMOW).

Es ist daher anzunehmen, daß meteorisches Wasser den Ursprung dieser Fluide bildete. Dies wird durch die δ D-Werte, die an den Flüssigkeitseinschlüssen selbst gemessen wurden (-50 bis -94 ‰ (SMOW)), und durch die außerordentlich niedrigen Schmelztemperaturen von -0,5 °C bestätigt.

In den untersuchten Gangprofilen konnte keine Variation der δ^{18} O-Werte beobachtet werden. Erste Kathodenluminiszenz-Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop ergaben aber eine mögliche Heterogenität der einzelnen Gangquarzkristalle. Danach könnten sich die Gänge aus unterschiedlichen Quarzgenerationen zusammensetzen, wobei sich eine Kombination von entweder zwei unterschiedlichen authigenen Quarzgenerationen oder eine Kombination aus authigenem Quarz und Quarz des Wirtgesteins als Erklärung anbietet würden. Zur Lösung dieses Problems soll die Lasersauerstoffisotopen-Untersuchung eingesetzt werden.

AQUIFER DISPOSAL OF CO2-RICH GREENHOUSE GASES: EXTENSION OF EXPERIMENT BY MODELLING

GUNTER, W.D., WIWCHAR, B. and PERKINS, E.H.

Alberta research council, PO Box 8330, Edmonton, Alberta T6H 5X2, Canada

In previous work, GUNTHER et al. (1993) suggested water-rock reactions in deep aquifes in sedimentary basins could sequester injected- CO_2 -waste from industry, thereby reducing greenhouse gas emissions. Experiments carried out at 105° C and 90 bars CO_2 pressure to test the validity of this mineral-trapping of CO_2 were unsuccessful due to sluggish kinetics of reaction. The most signicant change recorded by the reaction products from these experiments was a significant increase in alkalinity, which was attributed to very small amounts of water-mineral reaction. A computer model, PATHARC.94, was used to interpret this change in alkalinity and to predict the path and time necessarity to reach equilibrium. Substantial trapping of CO_2 by formation of siderite, calcite and aqueous bicarbonate ions was predicted to occur in 6 to 40 years.

Potential errors as high as two orders of magnetude were estimated based on a thorough examination of the kinetic data in the modelling. In order to archieve reasonable time estimates, "reactive" surface areas were approximated by 100 micron spherical grains in the computer model. This represents a smaller cumulative surface area than actually present in the experiment. When these results are extrapolated to the field, where the aquifers are at lower temperatures, PERKIN & GUNTER (1995) concluded that CO_2 -trapping reactions are expected to take 100s of years to complete. This is sufficient time for the trapping to occur as the residence time of a packet of fluid in a deep aquifer in a sedimentary basin is measured in thousends of years.

- PERKINS, E.H., GUNTER, W.D. (1995): Aquifer disposal of CO₂-rich greenhouse gases: Modelling of water-rock reaction paths in a siliciclastic aquifer. - In: KHARAKA, Y.K, CHUDAEV, O.V. (Eds.): Water-Rock Interactions, <u>8</u>, Balkema: Rotterdam, 895 - 898.
- GUNTER. W.D. (1993): Aquifer disposal of CO_2 -rich gases: Reaction design for added capacity. -Energy Conversion and Management, <u>34</u>, 941 - 948.

FLÜSSIGKEITSEINSCHLÜSSE IM HOCHMETAMORPHEN KRISTALLINGEBIET DES WESTLICHEN ÖTZTAL-STUBAI-KOMPLEXES

KAINDL, R. und HOINKES, G.

Institut für Mineralogie-Kristallographie und Petrologie der Universität Graz, Universitätsplatz 2, A-8010 Graz, Österreich

Der Ötztal-Stubai-Komplex (ÖSK) ist ein polymetamorpher Deckenstapel über den penninischen Gesteinen des Tauern Fensters und des Engadiner Fensters. Es besteht hauptsächlich aus Paragneisen und Metapeliten, intermediären bis sauren Orthogneisen, Metabasiten und lokal Metakarbonaten. Der ÖSK wurde von mindestensdrei Metamorphosen erfaßt: einemkaledonischem Hochtemperaturereignis, das zur Bildung von Migmatiten führte, folgte eine variszische Entwicklung von Eklogit- bis Amphibolitfazies. Die letzte alpine Übergrägung erreichte im westlichen ÖSK nur Prehnit-Pumpellyitefazies und ist durch einen steilen PT-Gradienten gekennzeichnet.

Flüssigkeitseinschlüsse finden sich in jeder Lithologie und verschiedenen Wirtsmineralen: in Metasedimenten in Granat und Quarz, in Metabasiten in Apatit, Klinopyroxen und Quarz, in aplitischen, einen Orthogneis diskordant durchschlagenden Gängen in Granat und Quarz. Durch mikrothermometrische und Raman-spektroskopische Untersuchungen lassen sich vier Einschlußpopulationen unterscheiden, ein Typ gehört dem CO_2 -System an, die restlichen drei Einschlußtypen dem H_2O -NaCl \pm CaCl $_2 \pm$ MgCl $_2 \pm$ FeCl $_2 \pm$ LiCl-System.

Unter Verwendung der berechneten Isochoren und weiteren petrographischen und thermobarometrischen Daten können die vier Einschlußtypen verschiedenen Metamorphoseereignissen zugeordnet werden: 1) wässrige Einschlüsse, teilweise mit Graphit ausgekleidet in Granat und CO₂-Einschlüsse werden mit dem Temparaturmaximum der variszischen Metamorphose assoziiert, 2) wässrige Einschlüsse mit geringen Füllungsgraden wurden während der variszischen Abkühlung eingefangen und 3) hochdichte wässrige Einschlüsse mit steilen Isochoren korrellieren mit der druckbetonten alpidischen Metamorphose und einem steilen PT-Gradienten. Die Einfangtemperatur der mit Graphit ausgekleideten wässrigen Einschlüsse, die über die Raman-spektroskopisch ermittelte Kristallinität des Graphit bestimmt wurde, liegt bei 520° bis 600 °C. Daraus läßt sich ein Bildungsdruck von 5 bis 6 kbar ableiten.

Wir interpretieren Flüssigkeitseinschlüsse in polymetamorphen Gebieten als gute Anzeiger für frühe Metamorphosestadien wenn sie 1) im Granat eingeschlossen sind, 2) einen geringen Füllungsgrad haben oder dem CO_2 -System angehören und 3) das letzte metamorphe Ereignis eher hochdruck- und tieftemperaturbetont ist.

REUTEL, C. (1992): Krustenfluide in Gesteinen und Lagerstätten am Westrand der Böhmischen Masse. - Göttinger Arb. Geol. Paläont., <u>53</u>, 76 S.

WOPENKA, B. & PASTERIS, J.D. (1993): Structural characterization of kerogens to granulite-facies graphite: Applicability of Raman microprobe spectroscopy. - Am. Mineral., <u>78</u>, 533 - 557.

TOURMALINIZATION IN IZERA MTS., SOUTH-WESTERN POLAND

KOZLOWSKI, A.* and METZ, P.**

- Institute of Geochemistry, Mineralogy and Petrography, Warsaw University, al. Zwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa, Poland
- Institut für Mineralogie, Petrologie und Geochemie, Universität Tübingen, 72074 Tübingen, Wilhelmstraße 56, Germany

Metasomatites in the Izera area developed in pre-Variscan gneisses and consist of albitites (leucogranites), tourmaline-topaz-, topaz-quartz- and muscovite greisens with variable amount of fluorite, and quartz metasomatites (KARWOWSKI, 1977; KOZLOWSKI, 1978). The metasomatites are supposed to be connected with the adjacent Karkonosze (Riesengebirge) Variscan granitoid massif. Fluid inclusions were investigated in the main metasomatic minerals, muscovite exclusively. Inclusion fillings indicated rare activity of pneumatolytic fluid; metasomatites formed mostly from hydrothermal aqueous solutions, containing up to 25 vol. % CO_2 . Salinities of the solutions essentially did not exceed 15 wt. % of total salts, except for tourmalines. Freezing determinations, leachate method and electron microprobe analyses yielded mainly the sodium-dominated composition of the metasomatites formed at temperatures of 550 - 110 °C (pressure-corrected homogenization temperatures) and pressures of 0.9 - 0.3 kbar, determined from CO_2 -bearing inclusions.

Four main kinds of tourmaline (schörl) metasomatites were distinguished:

- Greisen-type rocks consisting of almost pure tourmaline or with admixtures of quartz or muscovite, homogenization temperature Th 450 - 300 °C (pressure-corrected Th 550 - 390 °C), sodic-potassic and sodic-calcic parent solutions of total concentrations of 2 to 22 wt. % (see Fig. 1).
- (2) Loose radial tourmaline aggregates ("Suns") or lenticular clusters in gneisses or leucogranites, Th 420 - 350 °C (pressure corrected: 510 - 440 °C), solutions rather potassic-sodic with subordinate calcium content, total salts 2 - 15 wt. % (Figure).
- (3) Tourmaline impregnations with replacement of all the components of leptitetype rock but quartz, resulting in quartzose rock of tourmaline cement, Th 390 - 290 °C (pressure-corrected: 480 - 350 °C), very variable composition of the parent fluids of tourmaline with concentrations of salts 1 - 11 wt.% (Fig. 1).
- (4) Tourmaline aggregates in pegmatoid veins in the hornfels-skarn sequence at the Garby Izerskie contact-dislocation zone, Th 440 - 290 °C (pressurecorrected: 530 - 380 °C), evolution of the solutions from calcic-sodic with cation proportion 1:1 by weight and total concentration exceeding 20 wt.% to almost pure sodic of total concentration of 3 to 4 wt.% (Fig. 1).



Data on occurrence of fourteen ions in water leachates from fluid inclusions in quartz associated with tourmaline will be presented and discussed.

KARWOWSKI, L. (1977): Geochemical conditions of greisenization in the Izerskie Mts foothills (Lower Silesia). - Arch. Mineralog., <u>33</u>, 83-148.

KOZLOWSKI, A. (1978): Pneumatolytic and hydrothermal activity in the Karkonoszelzera block. -Acta Geolog. Polon., <u>28</u>, 171-222.

FLUID INCLUSIONS IN THE SEDIMENTARY ROCKS FROM THE POLISH LOWLANDS, WESTERN POLAND

JARMOLOWICZ-SZULC, K.

Panstwowy Instytut Geologiczny (Polish Geological Institute), ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warsaw, Poland

Cements of the Permian sedimentary rocks (Rotliegendes) have been recently studied by means of the fluid inclusion method. The aim of the research in the area west of Poznan⁽⁾ (Wielkopolska, Western Poland) is to conduct observations and measurements within the boreholes in the gas field Paproc⁽⁾ and to make special

(vertical and horizontal) analyses as well as comparisons in aspect of the fluid inclusions.

The main idea is to add temperature information to the petrological reconstruction of diagenetic conditions and to trace hydrocarbon migration in the cements discussed.

The present day bottom hole temperature equals in Paproc to about 100 °C. Samples come in general from five boreholes from the depths of 2500 - 2800 m being taken, apart from the Rotliegendes, also from the over- and underlying rocks (Zechstein and Carboniferous, respectively). The following types of the Rotliegendes cements have been studied - calcite, -anhydrite, - quartz overgrowths on detrital grains.

Water inclusions occur in general in all the types of cements listed. They are very small (in maximum up to 5 μ m), being those mostly of medium salinity and average homogenization temperatures. They are mostly two phase ones, with fairly consistent liquid to vapor ratios. Temperatures obtained in carbonates and anhydrite are comparative in their range to the present borhole values. Quartz rim data are higher. One phase inclusions observed in the upper part of the profile are very small (below 1 μ m - 2 μ m) or some - in the interval 4 - 8 μ m. Only those bigger ones could have been analysed thermometrically. They homogenize at (-104) °C. Raman studies have been done to the selected samples.

The microthermometrical results obtained have been compared with vitrinite reflectance.

Data from the fluid inclusion studies in the Paproc region, being still in progress, represent the first contribution to the reconstruction of the diagenetic history in the area studied.

METAMORPHIC FLUIDS IN THE MEATIQ BASEMENT COMPLEX (EASTERN DESERT, EGYPT): EVIDENCE FOR A "CLOCKWISE" P-T PATH

NEUMAYR, P.

Department of Mineralogy-Crystallography and Petrology, Karl-Franzens University Graz, Austria

The structural and metamorphic evolution of the Meatiq basement complex has been a contentious issue for some time. Two main models involve either the formation of the basement and the covering ophiolite nappes during one orogenic cycle and consequently only one metamorphic event (e.g. RIES et al., 1983), or during at least two orogenic cycles with a polyphase structural and metamorphic history (e.g. EL GABY et al., 1990; WALLBRECHER et al., 1993; NEUMAYR et al., 1995). In this study, fluid inclusions within the basement rocks of the Meatiq dome are investigated to supplement petrological studies, and the implications on the metamorphic evolution of the terrane are discussed.

Fluid inclusions have been investigated from various basement lithologies including gneisses and garnet-bearing quartz-rich schists at the structurally lowest parts, and metapelites at the structurally upper parts of the basement. Four types of fluid inclusions are present in all lithologies investigated. These are: Type 1) $H_2O-CO_2 \pm CH_4$ (single inclusions, cluster), Type 2) CO_2 - $H_2O \pm CH_4$ (trails, cluster), Type 3) $CO_2 \pm CH_4$ (trails, cluster), and Type 4) H_2O (trails). Texturally, type 1 inclusions, which occur in quartz inclusions in peak metamorphic garnet, represent the earliest fluids, whereas Type 2 and 3 inclusions form subsequent metamorphic fluids with increasing CO_2 content with time. Trails of type 4 inclusions crosscut trails of CO_2 -bearing inclusions as well as quartz grain boundaries and are interpreted to represent the last fluid generation.



Fig. 1: Isochores for the various fluid types in the Meatiq basement.

Although type 1-3 inclusions have distinctly different CO_2 content, microthermometric data of these inclusions are very similar. Melting temperatures of CO_2 ice for type 1-3 inclusions range typically from -56.6 °C to -57.1 °C and in only one sample up to -57.6 °C which indicates that these inclusions contain mainly CO_2 and only minor other gases, probably CH_4 . Clathrate melting temperatures between 7 °C and 10 °C indicate a salt content between 0 and 6 equiv. wt% NaCl for type 1 and 2 inclusions. Homogenization temperatures for the CO_2 phase for most type

1-3 inclusions range from 23 °C to 31 °C. Type 3 inclusions show the lowest bulk densities between 0.5 and 0.75 g/cm³. The highest bulk densities are recorded for type 1 inclusions in the range of 0.75 to 0.95g/cm³. Type 2 inclusions are intermediate with 0.65 to 0.85 g/cm³. Melting temperatures of H₂O for type 4 aqueous inclusions between -5 °C and 0 °C indicate only minor salt components of 0 to 10 equiv.wt% NaCl. Homogenization temperatures range from 150 °C to 205 °C.

NEUMAYR et al. (1995) distinguished a M1 migmatization event, a M2 amphibolitefacies metamorphic event and a greenschist M3 metamorphic event in the basement of the Meatiq dome. Textural evidence suggests that type 1 inclusions represent peak M2 metamorphic fluids. This is supported by isochores which pass through P-T conditions of 600 - 660 °C and 4 - 7 kb which have been estimated for the M2 metamorphic peak (Fig. 1). Type 2 and 3 inclusions represent retrograde M2 metamorphic fluids. The slope of the type 2 and 3 isochores relative to type 1 isochores indicates a clockwise P-T path for the M2 metamorphic event. Type 4 aqueous inclusions may either represent late M2 or, more likely, M3 metamorphic fluids which is supported by steeper type 4 isochores compared to type 1-3 isochores.

In summary, the fluid types in the basement of the Meatiq complex represent dominantly M2 metamorphic fluids and indicate a clockwise P-T path for this event. Textural and microthermometric data for type 4 inclusions are consistent with a polymetamorphic history in the metasedimentary rocks. Evidence for M1 metamorphic fluids has not been detected in the metasedimentary rocks.

- EL GABY, S., LIST, F.K., TEHRANI, R. (1990): The basement complex of the Eastern Desert and Sinai. - In: RUSHDI, S. (Ed.).: The Geology of Egypt. - Balkema: Rotterdam, 175 - 184.
- NEUMAYR, P., HOINKES, G., PUHL, J. (1995): Constraints on the P-T-t evolution of a polymetamorphic Panafrican basement dome in the Central Eastern Desert (Egypt). Proceedings to EUG8, Strasbourg, Terra abstracts, 7, 316.
- RIES, A.C., SHACKLETON, R.M., GRAHAM, R.H., W.R., F. (1983). Pan-african structures, ophiolites and mélange in the Eastern Desert of Egypt: a traverse at 26° N. - Journal of the Geological Society of London, <u>140</u>, 75 - 95.
- WALLBRECHER, E., FRITZ, H., KHUDIER, A.A., FARAHAD, F. (1993). Kinematics of Panafrican thrusting and extension in Egypt. - In: THORWEIHE, U., SCHANDELMEIER, H. (Eds.): Geoscientific Research in Northeast Africa. - Balkema: Rotterdam, 27 - 30.
DEVELOPMENT OF GREISENIZATION AT THE HORNI SLAVKOV SN-W DEPOSIT (BOHEMIAN MASSIF)

RENÉ, M.

Institute of Rock structure and Mechanics, Academy of Sciences of Czech Republic, V Holešovičkách 41, 182 09 Prague 8, Czech Republic

The Sn-W ore deposit of Krásno near Horní Slavkov is genetically and spatially related to granites of the Younger intrusive complex in the sense of LANGE et al. (1972), which is represented here by the partial Krudum massif. Granite cupolas comprising the youngest granites of the Krušné hory batholith occur on the eastern slope of this massif below country rocks comprising metamorphics of the Slavkov gneiss block. They are alkaline-feldspar (lithium-topaz) granites of the Čistá type which form between Horní Slavkov and Krásno a complex cupola occurring nearest to the present-day surface in the granite stocks of Schnöd and Huber. The group of the Schnöd and Huber stocks is one of the largest granitic structural highs in the Saxo-Thuringian zone that has been mined for several centuries for disseminated, greisen-type Sn-W ores.

Intrusion of the granite stocks was accompanied by an intensive outward forcing of lithologically favourable rocks, mainly of the migmatized paragneisses of the Slavkov gneiss block. Intrusive breccias occur in the upper part of the Huber stock being cemented by albite-topaz fine-grained granites comprehensively described by JARCHOVSKÝ & PAVLŮ (1991). The occurrence of fine-grained granites along with the occurrence of two phases of alkaline-feldspar granites (commoner medium-grained facies and the less represented, fine-grained porphyritic one) argues for a larger number of partial phases within the intrusion of albite-topaz granites that represent the youngest extensional phase of Variscan granitoid magmatism of the Bohemian massif.

The occurrence of Sn-W mineralization is controlled by the course and shape of the granite-gneissic country-rock contact. The highest concentrations of ore mineralization occur, with some exceptions, mainly in the greisens, less frequently in the highly greisenized and argillitized granites. The Sn-W mineralization can, as to its morphology, be subdivided into the disseminated-type mineralization, ore pockets and quartz-vein infills.

All the granite types are affected in area of the Huber and Schnöd stocks by more or less intense greisenization and argillitization. The greisenization is reflected by the increase in content of topaz and lithium mica at the expense of feldspars. The argillitization has affected some of the greisenized granites, particularly those in the upper part of the Huber stock and it is manifested by an increase in occurrence of clay minerals (kaolinite, muscovite, minerals of the smectite group or mixed layers). A considerable portion of the alkaline-feldspar granites is also affected by feldspathization of varying intensity. Besides albite and potassium feldspar, these rocks contain a minor amount of lithium mica. Quartz, topaz, apatite and scheelite appear in accessory amounts in the feldspathized rocks or even feldspathites. Banded lithium-topaz granites with the bands consisting of albites and a minor proportion of potassium feldspars have been found near the contact with the gneissic country rocks. As to the age of individual alterations, feldspathitization is the oldest and argillitization the youngest post-magmatic alteration. Most of the greisens probably predate the intrusion of the youngest alkaline-feldspar, fine-grained granites of the intrusive breccias, in which they occasionally occur as angular xenoliths.

The greisens are mainly represented by topaz-mica to mica-topaz greisens. The topaz-quartz, mica-quartz and mica greisens are less frequent. According to their grain size, they can be subdivided into fine-grained and medium-grained greisens, the latter, nevertheless, predominate. The topaz-mica to mica-topaz greisens are massive, white-grey rocks with macroscopically distinguishable, up to several mm-sized grains and aggregates of quartz, topaz and lithium-mica plates. Genetically, the greisens can be subdivided into greisens I and greisens II. The former form bodies of various size and their grain size depends on that of the parental granites. The greisenization I brought about a gradual increase in the proportion of quartz and topaz and gave rise to large plates and platy aggregates of lithium micas. The greisenization II can be observed only in places where it progressed along fissures and quartz veins, giving rise to greisens surrounding the veins. Microscopically, it can be proved by the arrival of a new generation of topaz, micas and apatite. The origin of the topaz-quartz greisens and ore pockets may be attributed to greisenization II.

An important vertical zoning has been distinguished in the development of the granite stocks. Apical part of the Huber stock consists of quartz or quartz-topaz greisens and of intrusive breccia cemented by lithium-topaz, fine-grained granites. It is also marked by frequent occurrence of sulphide mineralization with abundant Cu, Zn, As, (Mo, Bi) and Sn-sulphides. The quartz-topaz greisens pass downwards into the topaz-mica ones. Deeper portions of the Huber stock consist of medium-grained alkaline-feldspar granites with minor occurrence of greisenization. Irregular horizons of feldspathites and of markedly feldspathized granites occur at places in these portions of the stock.

Microscopic study of fluid inclusions has proved homogenization temperature of the primary inclusions in cassiterite to be 380 °C. Interpreting the pressure values and assuming a closed system, then the mineralization depth can be put at a level of 960 m. Even the occurrence of intrusive breccias may attest to this rather shallow depth, since they must have been generated relatively close to the surface. The homogenization temperature of quartz determined by acoustic method has proved the maximum homogenization at a level of 370 °C. Acoustic method has detected high homogenization temperatures in apatite and topaz of 500 - 600 °C. This temperature could correspond to that of the high-temperature fluid inclusions detected very rarely in cassiterite (0.67 % of all inclusions out of the total number of 297 investigated inclusions). The temperature at the origin of these inclusions is estimated to be 570 °C. This temperature could correspond to that of the arguillitization temperature was similar and its value can be estimated from data on cookeite stability (VIDAL & GOFFÉ, 1991)

at 270 - 350 °C. The above values indicate greisenization and argillitization (cookeite genesis) to take place at temperatures between 600 and 300 °C, particularly within the interval of 300 - 400 °C.

- JARCHOVSKÝ, T.- PAVLŮ, D.(1991): Albite-topaz microgranite from Horní Slavkov (Slavkovský les Mts.) North Bohemia. - Věst. Ústř. Úst. geol.,<u>66</u>, 13 - 22.
- LANGE ET AL. (1972): Zur Petrographie und Geochemie der Granite des Erzgebirges. Geologie, <u>21</u>, 457 489.
- VIDAL, O., GOFFÉ, B.(1991): Cookeite LiAl₄(Si₃Al)O₁₀(OH)₈:Experimental study and the thermodynamical analysis of its compatibility relations in the Li₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O system. -Contrib. Mineral. Petrol., <u>108</u>, 72 - 81.

ï

MinPet 94

Tagung der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft



Eggenburg, 26. - 30. September 1994

Verspätet eingelangtes Abstrakt

MINERALE DER OSUMILITH-GRUPPE AUS DEM STEIRISCH-BURGENLäNDISCHEN VULKANGEBIET, ÖSTERREICH

ETTINGER, K.*, POSTL, W.**, TAUCHER, J.** und WALTER, F.*

- Institut für Mineralogie-Kristallographie und Petrologie der Karl-Franzens-Universität Graz, Universitätsplatz 2, A-8010 Graz, Austria.
- Abteilung für Mineralogie, Landesmuseum Joanneum, Raubergasse 10, A-8010 Graz, Austria.

Minerale der Osumilith-Gruppe konnten erstmals in Österreich nachgewiesen werden. Die Vorkommen liegen alle innerhalb des steirisch-burgenländischen Vulkangebietes:

- 1. Der Nephelinbasanit-Steinbruch in Klöch
- 2. Der Nephelinit-Steinbruch am Steinberg bei Mühldorf, südöstlich Feldbach
- 3. Der Hauyn-Nephelinit-Steinbruch am Stradner Kogel bei Wilhelmsdorf
- 4. Der Olivinbasalt/Dolerit-Steinbruch am Pauliberg bei Landsee, südwestlich Kobersdorf (Burgenland)

Die Minerale der Osumilith-Gruppe haben den Strukturtyp von Milarit. Die allgemeine Strukturformel für die Milarit-Gruppe lautet:

$$A_2^{[6]}B_2^{[9]}C^{[12]}D^{[18]}T(2)_3^{[4]}T(1)_{12}^{[4]}O_{30}$$

mit den Besetzungen nach HAWTHORNE et al. (1991): A = AI, Fe³⁺, Sn⁴⁺, Mg, Zr, Fe²⁺, Ca, Na, (Y, REE); B = Na, H₂O, \Box , Ca(?), K(?); C = K, Na, \Box , Ca(?); D = \Box ; T (1) = Si, AI; T (2) = Li, Be, B, Mg, AI, Si, Mn²⁺, Zn.

Die Minerale der Osumilith-Gruppe werden in die Al-reiche Osumilith-Yagiit- und die Al-arme Merrihueit-Roedderit-Subgruppe unterteilt (BUNCH & FUCHS, 1969). Mit Ausnahme von Osumilith sind diese Minerale selten. Sie treten in Vulkaniten (Osumilith, Roedderit, Eifelit, Chayesit), in Meteoriten (Merrihueit, Roedderit, Yagiit) und metamorphen Gesteinen (Osumilith) auf (SCHREYER et al., 1983).

Minerale der Roedderit-Merrihueit-Subgruppe sind bislang nur in Meteoriten oder in pyrometamorph veränderten Xenolithen aus vulkanischen Gesteinen beschrieben worden. Für Osumilithe aus Vulkaniten, idealisiert mit der Formel $K^{[9]}(Mg,Fe)_2^{[6]}Al_3^{[4]}[Al_2Si_{10}O_{30}]$, haben SCHREYER et al. (1983) festgestellt, daß Mg-reiche Osumilithe bei hohem Druck, dagegen Fe-reiche Osumilithe oberflächennah, also bei niedrigen Druckbedingungen, entstehen. Sie kommen meist in Drusenräumen von kontaktmetamorph veränderten, zum Großteil völlig aufgeschmolzenen Xenolithen vor. In Blasenhohlräumen wachsen sie als Abscheidung aus der Gasphase und sind daher überwiegend idiomorph entwickelt. Typische Begleiter sind Pyroxene, Sanidin, SiO₂-Modifikationen (Quarz, Tridymit, Cristobalit), Mullit, Cordierit, Hämatit und Pseudobrookit.

	Klöch Roedderit			it	Stradner	Pauliberg	
		Kristall 1		Kristall 2	Kogel		
	Kern	Übergang	Rand	Kern	Roedderit	Chayesi	Osumilit
SiO2	66.11	66.45	66.48	67.32	69.90	72.60	59.46
TiO2	0.04	0.07	0.05	0.06	0.03	0.03	0.04
AI2O3	0.65	0.50	0.37	0.48	0.07	0.40	22.95
FeO	16.50	18.55	19.62	14.23	7.48	7.39	11.93
MnO	0.23	0.21	0.26	0.22	0.27	0.16	1.14
MgO	8.39	7.03	6.32	9.89	12.09	14.25	0.23
ZnO	0.42	0.46	0.82	0.41	1.16	0.17	0.55
CaO	0.02	0.01	0.03	0.02	0.01	0.01	0.00
Na2O	3.55	2.94	2.49	3.81	4.84	0.43	0.09
K2O	4.12	4.05	4.08	4.05	4.74	3.99	3.61
Summe	100.03	100.29	100.52	100.49	100.59		100.00
Mineralformeln bezogen auf 30 Sauerstoffe							
Si	11.92	12.00	12.00	11.95	12.00	12.00	10.27
A	0.08			0.05			1.73
Summe	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00
Si		0.02	0.06		0.12	0.33	
Ti	0.01	0.01	0.01	0.01		0.01	
AI	0.06	0.11	0.08	0.05	0.01	0.08	2.94
Fe2+	2.49	2.81	2.98	2.11	1.08	1.05	1.72
Mn2+	0.04	0.03	0.04	0.03	0.04	0.02	0.17
Zn	0.06	0.06	0.11	0.05	0.15	0.02	0.07
Mg	2.26	1.90	1.71	2.62	3.12	3.61	0.06
Summe	4.92	4.94	4.99	4.87	4.52	5.12	4.96
Ca							
Na	1.24	• 1.03	0.88	1.31	1.63	0.14	0.03
ĸ	0.95	0.94	0.94	0,92	1.05	0,87	0.80
Summe	2.19	1.97	1.82	2.23	2.68	1.01	0.83
Katsum.	19.11	18.91	18.81	19,10	19.20	18,13	17.79
optisch	einachsig negativ				positiv		negativ

Tabelle 1: Mikrosondenanalysen (Gew. %) von Roedderit, Klöch und Stradner Kogel, Steiermark, sowie Chayesit und Osumilith, Pauliberg, Burgenland

Die hypidiomorphen Roedderit-Einkristalle vom Vorkommen Klöch sind zoniert. Es fällt auf, daß der Kern Mg-reicher bzw. Fe-ärmer als der Rand ist (Kristallisation bei abnehmendem Druck während des Magmenaufstieges). Der Zn-Gehalt nimmt vom Kern zum Rand zu, die Na-Konzentration sinkt zum Rand hin ab, K bleibt dagegen konstant. Der hypidiomorphe Einkristall vom Stradner Kogel zeigt keinen Zonarbau und wird als Roedderit klassifiziert. Die Chemismen der beiden unzonierten Proben vom Pauliberg zeigen extreme Unterschiede. Die erste Probe fällt in den Bereich des Chayesits (VELDE et al., 1989). Die zweite Probe zeigt einen hohen Al-Gehalt bei 0.23 Gew.-% MgO und ist als Ferro-Osumilith der bisher Mg-ärmste natürlich vorkommende Osumilith und wird als oberflächennahe Bildung interpretiert. BUNCH, T., FUCHS, L. (1969): Yagiite, a new sodium-magnesium analogue of osumilite. - Amer. Mineral., <u>54</u>, 14 - 18.

HAWTHORNE, F. C., KIMATA, M., CERNY, P., BALL, N., ROSSMANN, G. R., GRICE, J. D. (1991): The crystal chemistry of the milarite-group minerals. - Amer. Mineral., <u>76</u>, 1836 - 1856. SCHREYER, W., HENTSCHEL, G., ABRAHAM, K. (1983): Osumilith in der Eifel und die Verwendung

dieses Minerals als petrogenetischer Indikator. - Tschermaks Min. Petr. Mitt., <u>31</u>, 215 - 234. VELDE, D., MEDENBACH, O., WAGNER, CH., SCHREYER, W. (1989): Chayesit, K(Mg,Fe²⁺)₄Fe³⁺

 $[Si_{12}O_{30}]$: A new rock-forming silicate mineral of the osumilite-group from the Moon Canyon (Utah) lamproite. - Amer. Mineral., <u>74</u>, 1368 - 1373.

AUSZÜGE AUS DIPLOMARBEITEN UND DISSERTATIONEN ÖSTERREICHISCHER UNIVERSITÄTEN

Zur magmatischen und metamorphen Entwicklung im westlichen Ötztal-Stubai-Kristallin (Bereich Feichten - Verpeil; Mittleres Kaunertal)

Franz Bernhard

Diplomarbeit an der naturwissenschaftlichen Fakultät der Karl-Franzens-Universität Graz, Institut für Mineralogie-Kristallographie und Petrologie, Graz 1994

Das Ötztal-Stubai Kristallin (ÖSK) s. str. wird vorwiegend aus Paragneisen und Glimmerschiefern aufgebaut, denen verschiedene Metabasite und Metagranitoide eingeschaltet sind. Es wurde von mindestens 3 Metamorphoseereignissen erfaßt, wobei im westlichen ÖSK vor allem die variszische Metamorphose den heute vorliegenden Mineralbestand gebildet hat. Die petrologischen, geochemischen und isotopengeologischen Untersuchungen im Bereich Feichten - Verpeil, mittleres Kaunertal, führten zu folgenden Ergebnissen:

Metasedimente

Neben dem bekannten Auftreten von Paragneisen und teilweise mineralreichen Glimmerschiefern konnten kleine Vorkommen von stromatitischen Migmatiten und silikatführenden Marmoren neu aufgefunden werden.

Metabasite

Metabasite bilden im Arbeitsgebiet einen mächtigen Zug und mehrere kleinere, isolierte Vorkommen. Petrographisch handelt es sich vor allem um Metaeklogite (das sind retrograd umgewandelte Eklogite mit noch erkennbaren Eklogitgefügen) und verschiedene Amphibolite. Eklogitrelikte, die noch die Hochdruckparagenese enthalten, kommen nur sehr untergeordnet vor. Auffällig in den Amphiboliten ist das häufige Auftreten der stabilen Paragenese Diopsid + Hornblende, die auf einen dafür geeigneten Gesamtgesteinschemismus, nicht aber auf hochtemperierten (granulitfazielle) Metamorphosebedingungen zurückzuführen ist.

Die Ausgangsgesteine der Metabasite des Arbeitsgebietes im mittleren und der zu Vergleichszwecken ebenfalls geochemisch untersuchten Metabasite des hinteren Kaunertals (20 km südlich des eigentlichen Arbeitsgebietes gelegen) sind ehemalige Vulkanite, die zwei verschiedenen, nichtkogenentischen, tholeiitischen Magmaserien angehören. Der Chemismus dieser früheren Basalte und basaltischen Andesite entspricht dem von leicht bis stark fraktionierten basischen Schmelzen. Als Mantelquelle kommt in beiden Bereichen ein \pm primitiver Spinell-Lherzolith in Frage, aus dem durch 5 - 20 %igen Aufschmelzung die Metabasit-Primärmagmen hervorgegangen sind. Die Metabasite des hinteren Kaunertals stammen dabei aus einer etwas weniger verarmten Mantelquelle. Der Chemismus der Metabasite des hinteren Kaunertals wird durch Olivin- und Plagioklasfraktionierung gesteuert, der

der Metabasite des mittleren Kaunertals durch eine Klinopyroxen- und Plagioklasdominierte Fraktionierung. Die Bildung der Metabast-Protolithe erfolgte an einer divergenten Plattengrenze im initialen Stadium einer Ozeanisierung.

Metagranitoide

Ehemalige Granitoide, die heute als Orthogneise (= Metagranitoide) vorliegen, treten im Arbeitsgebiet in Form mehrerer, verschieden mächtiger, konkordanter Körper auf. Die Mineralparagenesen der Metagranitoide sind hauptsächlich auf die variszische, amphibolitfazielle Metamorphose zurückzuführen und lassen sich in 3 Gruppen einteilen. Neben Quarz, Plagioklas und meist auch Alkalifeldspat kommen Muskovit + Biotit, Biotit + Hornblende oder Hornblende + Hedenbergit vor. Oft ist aber auch nur eine der genannten mafischen Phasen vorhanden. Das Auftreten der unterschiedlichen Mineralpargenesen wird durch den Gesamtgesteinschemismus gesteuert (vgl. Metabasite).

Magmengenetisch können mindestens 3 Gruppen unterschieden werden:

- a) Der kleine Granitgneiskörper südlich des Tieftals mit der Paragenese Biotit + Hornblende und Hornblende + Hedenbergit fällt durch seine Fluoritführung auf. Er bildete sich durch magmatische Fraktionierungsprozesse aus den heute als Metabasite vorliegenden basischen Gesteinen und besteht somit vorwiegend aus juvenilem Mantelmaterial. Die krustale Beteiligung an diesem Typ ist gering. Der Zeitpunkt der primären magmatischen Kristallisation konnte für diesen Typ mit 485 Ma vor heute bestimmt werden. Mengenmäß dominieren aber krustale Granitoide.
- b) Das größte Metagranitoidvorkommen im Bereich des Schweikert mit einer heutigen Mächtigkeit von ca. 1000 m weist die Paragenese Hornblende + Biotit auf (wobei Hornblende oder vor allem Biotit häufig die alleinigen mafischen Phasen sind) und besitzt eine tonalitisch-granodioritischen Chemismus. Diese Metagranitoide entstammen einem partiell aufgeschmolzenen, proterozoischen, (meta-)magmatischen Basement mit basischen bis intermediärem Chemismus.
- c) Zwei weitere Vorkommen führen die Paragenese Biotit + Muskovit, wobei Biotit dominiert. Diese Orthogneise mit granitischem Chemismus entstanden durch die teilweise Anatexis von Metasedimenten.

Alle untersuchten Orthogneisvorkommen zeigen eine ausgeprägte interne petrographische und chemische Variabilität, die auf Fraktionierungs, Akkumulations- und eventuell auch Mischungsprozesse zurückzuführen ist.

Salzschäden an Kulturdenkmälern: Die romanische Wandmalerei in der Kirche St. Georgen ob Judenburg

Wolfgang Gaggi

Diplomarbeit zur Erlangung des Magistergrades an der Formal- und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Wien, Institut für Petrologie, Wien 1995

Das Ziel der Diplomarbeit war es, die durch die Kristallisation von Mauersalzen verursachte Schadenssituation der romanischen Wandmalereien an der Nordwand der Kirche St. Georgen ob Judenburg zu erfassen. Außerdem sollten die Untersuchungen Aussagen über den wahrscheinlichen Schadensfortschritt ermöglichen.

Beiden Untersuchungen wurden einerseits qualitative Methoden angewendet. Diese umfaßten die Salzkartierung unter Verwendung des Polarisations- und Elektronenmikroskops und der Mikroanalytik bzw. die Schadenskartierung der Wand und der kritischen Zone der Nordwand. Andererseits wurden auch eine Reihe quantitativer Methoden zur Interpretation herangezogen. Zu diesen zählen Ionenanalysen von Entsalzungskompressen, Staubproben und Mörtelbohrungen, Feuchtedaten von Mörtel- und Mauerwerksbohrungen und Klimamessungen. Eine sinnvolle Interpretation war erst durch die Korrelation der Ergebnisse aller angewendeten Methoden möglich.

Es zeigte sich im Laufe der Arbeit, daß die Untersuchungsmethodik z.T. noch nicht vollständig ausgereift ist, v.a. im Bereich der Schadenskartierung.

Die Untersuchung ergab, daß die Wandmalereischäden fast aussschließlich durch die Kristallisation von Gips und Epsomit hervorgerufen werden. Unter den derzeitigen Feuchte- und Klimabedingungen ist nur bei Epsomit eine fortschreitende Kristallisation feststellbar. Der davon betroffene Teil der Nordwand umfaßt nur einen kleinen Bereich. In St. Georgen ist aber, wie auch bei anderen Objekten in Europa, eine langsame Gips-Weißschleierbildung in höheren Bereichen der Wandmalerei zu befürchten.

Die Untersuchungen ermöglichten auch eine Beurteilung der bei der Restaurierung angewendeten Methoden. Die Restaurierungsmaßnahmen waren erfolgreich bei der Minimierung der aufsteigenden Feuchte. Es besteht jedoch die begründete Vermutung, daß die Kompressenentsalzung zu einer verstärkten Gipskristallisation geführt hat.

Als Kernpunkte möglicher zukünftiger Untersuchungen ergaben sich folgende Problemkreise:

- das Verhalten von Calciumsulfat in Lösungen von Chlorid- und Nitratsalzen
- der Einfluß von Chloriden und Nitraten auf die kritische Feuchte und die Löslichkieit von Salzgemischen

Genauere Untersuchungen dieser offenen Fragen würden wesentlich zum besseren Verständnis von Mauersalz-Systemen beitragen; u.a. könnte der Mechanismus der Gipskristallisation in der Chlorid-Nitrat-Zone von Bereichen mit aufsteigender Feuchte einer Klärung zugeführt werden.

<u>Versenkungsdiagenetische Prozesse und Tonmineralneubildungen in der Molasse,</u> <u>OÖ</u>

Mag. Susanne Gier

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades an der Formal- und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Wien, Institut für Petrologie, Wien 1995

Tonmergelbohrkerne eozänen-miozänen Alters aus dem Molassebecken Oberösterreichs sind im Hinblick auf vesenkungsdiagenetisch bedingte Neubildungen bzw. Umbildungen mineralogisch und chemisch untersucht worden.

Die Untersuchungen der Gesamtproben ergaben für die jüngeren Sedimente alpinotype Prägung, während die älteren Sedimente (Obereozän-Unteroligozän) aus einem unterschiedlichen Liefergebiet, dem Kristallin der Böhmischen Masse, stammen. In den Bohrprofilen Puchkirchen 1 und Geretsberg 1 nehmen Kaolinit und Chlorit, sedimentologisch bedingt, mit der Teufe zu, Quarz nimmt ab.

Die für die Untersuchungen von diagenetischen Neu- bzw. Umbildungen entscheidenden $< 2\mu$ - bzw. $< 0, 2\mu$ -Fraktionen der Proben zeigen in den angesprochenen Bohrprofilen in ihrer Mineralogie und Chemie folgende Veränderungen: Das Mixed-Layer-Tonmineral Illit/Smectit ($< 0, 2\mu$ -Fraktion) zeigt mit der Teufe zunehmende Illitisierung; dies drückt sich auch im Anstieg von K₂O und Al₂O₃ aus. Die Quelle für das Kalium und Aluminium ist der sich auflösende Alkalifeldspat ($< 2\mu$ -Fraktion). Diese Beziehung kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden: Smectit + Al³⁺ + K⁺ = Illit + Si⁴⁺ (HOWER et al., 1976; HORTON et al., 1985).

Die untersuchten Mixed-Layer I/S sind bis in Teufen von 2500 m zufällige Verwachsungen von Illit und Smectit. Der geringe geothermische Gradient (2,7 °C/100 m) im Molassebecken ist die wahrscheinlichste Ursache für die Nichtbildung von geordneten Mixed-Layer Strukturen. Die Berechnungen der Strukturformeln der Endglieder Illit und Smectit aus den I/S Tonmineralen ergaben für den

Smectit: $K_{0.14}X + {}_{0.54}(AI_{1.08}Mg_{0.46}Fe_{0.36}Ti_{0.01})Si_{4.03}O_{10}(OH)_2$ und für den Illit: $K_{0.43}X + {}_{0.24}(AI_{1.25}Mg_{0.40}Fe_{0.38}Ti_{0.01})(Si_{3.51}AI_{0.49})O_{10}(OH)_2$. Die Zwischanschichtladung des Endgliedes Smectit (+0.67) ist höher als in der Literatur für typische Smectite angegeben wird (+0.32 bis +0.47 nach KÖSTER, 1981).

Es wird angenommen, daß es sich bei den I/S-Phasen der Molassezone um zufällig verwachsene Dreikomponentensysteme handelt, die aus Illit, Smectit mit niedriger Ladung und Smectit mit hoher Ladung bestehen. Die berechnete Endgliedzusammensetzung ist daher der Durchschnitt eines Dreikomponentensystems. Die unterschiedlichen Ladungen der Smectite sind auf Unterschiede im Ausgangsmaterial zurückzuführen, welches zur frühen Bildung von verschiedenen hochsmectitischen I/S-Phasen im Sedimentbecken führte.

Petrologische und geochemische Untersuchungen an Paragneisen, Orthogneisen und Migmatiten des Ultentalkristallins zwischen Klapfbergtal und Einertal (Südtirol)

Christoph Hauzenberger

Diplomarbeit zur Erlangung des Magistergrades an der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Karl-Franzens-Universität Graz, Institut für Mineralogie-Kristallographie und Petrologie, Graz 1994.

Das Ultenkristallin, das sich von Meran bis zum Ortler zwischen der Peio Linie und der periadriatischen Naht erstreckt, gehört dem ostalpinen Deckenbau an. Vorläufige geochronologische Untersuchungen an Zirkonen, Granat und Hellglimmer weisen auf ein variszisches Alter der Metamorphose in diesem Kristallin hin. Ein schwacher Einfluß der alpidischen Metamorphose läßt sich an verjüngten Ar-Ar Hellglimmeraltern und Rb-Sr Biotitaltern nachweisen, bewirkt aber keine Änderung der variszischen Mineralparagenese.

Im Ultenkristallin läßt sich eine Hochdruck- und Hochtemperaturmetamorphose M1 (700° C und mindestens 15 kbar) und eine anschließende amphibolitfazielle Überprägung M2 (600 °C und 6 - 8 kbar) ableiten. Bei den hochgradigen Bedingungen ist die Mineralparagenese in den Metapeliten und Paragneisen Grt - Ky I - Bi - Ms (phengitisch) - PI - Kfs - Qtz - Rt. In den Metabasiten sind Eklogite mit der Paragenese Grt - Omp - Amp - Qtz - Rt stabil. Orthogneise und Paragneise zeigen aufgrund dieser hochgradigen Bedingungen Aufschmelzerscheinungen, die zur Bildung von Migmatiten führen (in ungefähr 10 - 15 vol. % aller Gesteine des Ultenkristallin). Da der Chemismus der Orthogneise im Vergleich zu den Paragneisen eher der "granitischen Minimumschmelz-Zusammensetzung" entspricht, sind diese Gesteine stärker aufgeschmolzen. Die Schmelzreaktion lautet im KFMASH System:

Ms + Bi + Kfs + Qtz + V = L

Im vereinfachten Granitsystem lautet die Reaktion:

$$Kfs + PI + Qtz + V = L$$

Diese Reaktion, abhängig von der Fluidzusammensetzung, können ab 630 °C ablaufen. In den Paragneisen ist Kalifeldspat nur sehr selten anzutreffen und die verantwortliche Schmelzreaktion, die 30 - 40 °C höher als im granitischen System liegt, lautet:

$$PI + Qtz + V = L$$

Aufgrund der höheren Löslichkeit von H_2O versus CO_2 in der Schmelze, löst sich der H_2O -Anteil des Fluids in der Schmelze und ein CO_2 -reiches Fluid bleibt übrig. Beweise dieser Annahme lassen sich in CO_2 -Einschlüssen in Kyanit I der Metapelite finden. Am Höhepunkt der Metamorphose ist das Fluid bereits CO_2 -dominiert und keine weitere Schmelzreaktionen können ablaufen. Da in den Migmatiten kein Kyanit vorkommt, wird die H_2O -abwesende Schmelzreaktion

$$Ms + Qtz = Kfs + Ky + L$$

nicht überschritten, diese ist daher für die Migmatitbildung nicht verantwortlich. Am retrograden Verlauf des Metamorphosepfades kristallisieren die Schmelzen wieder aus und ein H₂O-reiches Fluid wird freigesetzt. Um eine Reequilibrierung der M1-Mineralparagenese zu amphibolitfaziellen Bedingungen (M2) zu ermöglichen, muß neben den relativ geringen Mengen freigesetzten Fluids noch externes Fluid infiltriert sein. Die M2-Mineralparagenese, die sich von der M1-Mineralparagenese hauptsächlich durch verschiedene Mineralchemismen unterscheidet, besteht aus Grt - Ky II - Bi - Ms - PI - Qtz IIm. In den Metabasiten kommt es zu einer fast vollständigen Reequilibrierung, die zu der Mineralpargenese Amp - PI - Qtz \pm Grt \pm Czoi \pm Tita \pm IIm führte. Die Bedingungen für die amphibolitfazielle Überprägung lassen sich mit 600 °C und 6 - 8 kbar quantifizieren.

Praxisgerechte Prüfung des Auslaugverhaltens von industriellen Nebenprodukten und Recyclingbaustoffen

Mag. Robert Holnsteiner

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades an der Formal- und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Wien, Institut für Petrologie, Wien 1995

Die Wiedereinbindung der bei industriellen Prozessen und im Baugewerbe anfallenden Reststoffe schont die natürlichen Rohstoffreserven, spart Deponieraum und trägt zur Abfallentsorgung bei. Eine wichtige Verwertungssparte ist in diesem Zusammenhang der Straßenbau. Voraussetzung für eine Verwendung ist die Sicherstellung, daß die Materialien die Qualität des Oberflächen- sowie Grundwassers und des Bodens nicht nachhaltig beeinflussen. Da die derzeit gültige Norm für die Prüfung des Auslaugverhaltens von Baustoffen (ÖNORM S 2072) die Situation im Straßenbau nur mangelhaft wiedergibt, wurde das Perkolationsverfahren weiterentwickelt und an die Verhältnisse in der Straße adaptiert. Dieses Verfahren ermöglicht die Prüfung von ungebundenen und verfestigten Probekörpern. Vergleichsversuche mit dem Verfahren nach ÖNORM S 2072 belegen, daß das Normverfahren die Auslaugbarkeit überbewertet. Der entscheidende Vorteil des Perkolationsverfahrens ist die Bestimmung des zeitlichen Verlaufes der Konzentration der ausgelaugten Inhaltsstoffe. Sie gibt eine Vorstellung über das Verhalten des untersuchten Materials unter den vorgesehenen Einsatzbedingungen mit der Zeit. Der Aussagezeitraum des Perkolationsverfahrens erstreckt sich bei gleichen Rahmenbedingungen wie beim Normverfahren auf mindestens 130 - 140 Jahre.

Untersuchungen zur Schutzfunktion von Deckschichten nach einer Klärschlammdüngung über Grundwasserleitern im südlichen Burgenland

Heide Jobstmann

Diplomarbeit zur Erlangung des Magistergrades an der Formal- und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Wien, Institut für Petrologie, Wien 1995

Die längerfristige Klärschlammdüngung eines in der Gemeinde Oberschützen (Südburgenland) gelegenen Feldes bildet den Ausgangspunkt der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen. Aufgrund der in diesem Bereich erfolgten Studie zur Durchlässigkeit der Deckschichten konnte die Möglichkeit des Schadstoffeintrages in den Grundwasserleiter eingeschätzt werden. Zunächst wurde an dem, vormals mit Klärschlamm einer Textilfärberei gedüngten Feld, durch verschiedene Untersuchungen das Absorptions- bzw. Adsorptionsverhalten des Sedimentkörpers überprüft. Die Ergebnisse der granulometrisch - mineralogischen Analysen lassen, sowohl aufgrund der feinkörnigen Ausbildung der Deckschichten, als auch durch ihr hohes Adsorptionsvermögen, nur geringe Durchlässigkeiten erwarten. Durch geoelektrische Sondierungen konnte der feinkörnige Aufbau des Sedimentkörpers bis in größere Tiefen bestätigt werden.

An einem zur Simulation des Klärschlammeintrages unter verschiedenen Standortbedingungen errichteten Versuchfeld wurde in Form von Extraktionsverfahren die chemische Zusammensetzung des Untergrundes vor und nach einer Klärschlammaufbringung erfaßt. Den im Königswasseraufschluß ermittelten Gesamtverhalten wurden die mit 1 molarer NH_4NO_3 extrahierbaren, mobilen Schadstoffanteile gegenübergestellt. Als Ergebnis konnten zwar erhöhte Schwermetallgehalte festgestellt werden, die sich allerdings, aufgrund des relativ hohen Beobachtungszeitraumes, auf den Oberboden beschränkten. Am klärschlammgedüngten Feld gleichermaßen durchgeführte Analysen ergaben, mit dem unbeschlammten Versuchsfeld verglichen, keine erhöhten Schwermetallgehalte. Die im sauren Bereich liegenden

pH-Werte des Untergrundes tragen zwar zur Mobilität der Schwermetallkationen bei; diese ist jedoch durch die sehr feinkörnige Zusammensetzung sowie durch das Adsorptionsvermögen der Tonminerale bzw. der organischen Substanz des Sedimentkörpers stark eingeschränkt.

Die über den Untersuchungszeitraum regelmäßig aus dem Versuchsfeld errichteten Pegeln entnommenen Wasserproben zeigten kaum Schwankungen in ihrem Chemismus. Die Schadstoffgehalte des schwach mineralisierten Grundwassers liegen unter den, für das Grundwasser festgesetzten Schwellenwerten.

Präalpidische magmatische und metamorphe Entwicklung im westlichen Ötztal-Stubai-Kristallin (Kaunertal - Tirol)

Reinhard Kaindl

Diplomarbeit zur Erlangung des Magistergrades an der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Karl-Franzens-Universität Graz, Institut für Mineralogie, Kristallographie und Petrologie, Graz 1995

Das Ötztal-Stubai Kristallin besteht im wesentlichen aus Paragneisen und Glimmerschiefern mit eingeschalteten Metabasite und Metagranitoiden. Es handelt sich um ein Kristallgebiet, das von mindestens drei Metamorphosen erfaß wurde, wobei im westlichen Bereich, dem Bereich des Arbeitsgebietes, die variszischen Metamorphose den Mineralbestand geprägt hat. Die Anwendung moderner petrologischer Untersuchungsmethoden lieferte folgendes Bild für die verschiedenen Lithologien im Bereich des westlichen Kaunertales (Pfroslkopf - Fissladtal):

1) Amphibolite:

Die Amphibolite treten im Bereich des Arbeitsgebietes an mehreren Stellen in bis zu 50 m mächtigen, konkordanten Zügen auf. Petrographisch lassen sich vier Typen unterscheiden: 1.) Amphibolit, 2.) Biotit-Amphibolit, 3.) Granat-Amphibolit, 4.) Klinopyroxen-führender Amphibolit. Ihre Mineralführung besteht aus Amphibol, Epidot/Klinozoisit und Plagioklas, zusätzlich findet sich Biotit, Almandin-, Spessartinoder Andradit-reicher Granat sowie Klinopyroxen. Das Auftreten von Klinopyroxen ist vom Gesamtgesteinschemismus gesteuert. Geochemische Untersuchungen zeigen den magmatischen Ursprung aller Amphibolite, teilweise sedimentäre Charakteristika sind auf Kontaminierung mit sandig-tonigen Sedimenten zurückzuführen. Die Ausgangsgesteine sind ehemalige Vulkanite, die als Laven oder Tuffe extrudierten und einem tholeiitischen Entwicklungstrend von Subalkalibasalten über Andesite in Richtung Rhyodacite/ Dacite folgen. Als Quelle des Stammagmas kommt ein primitiver Mantel in maximal 60 km Tiefe in Frage. Ihre geotektonische Position läßt sich mit üblichen Diskriminierungsdiagrammen nicht klären, das wahrscheinlichste Bildungsmilieu ist das initiale Stadium einer Ozeanisierung in einem kontinental beeinflußten Bereich.

2) Metagranitoide:

Diese sauren Orthoggesteine kommen im Arbeitsgebiet in Form von mehreren konkordanten oder stockförmigen Körpern mit Ausdehnungen von einigen Zehner-Metern bis zu mehreren hundert Metern vor. Nach dem modalen Mineralbestand können sie in drei Gruppen eingeteilt werden: 1.) Biotit-Hornblende Orthogneis und Tonalitgneis, 2.) Zweiglimmer-Granitgneis und 3.) Muskovit-Granitgneis. Geochemisch und isotopengeochemisch zeigt sich der orthogene Charakter dieser Gesteine und es lassen sich zwei genetisch zusammengehörende Granitoidgruppen unterscheiden:

- a) Die Gruppe der Tonalitgneise und Biotit-Granodioritgneise, die durch eine starke krustale Komponente bei ihrer Genese gekennzeichnet sind. Fließende Übergänge zu den einhüllenden Paragneisen und die SEE - Verteilungsmuster deuten auf eine Entstehung durch "in-situ"-Aufschmelzung der umliegenden Metasedimente. Die O-Isotopie dieser granitoiden Gesteine ist durch sekundäre Prozesse verändert worden und liefert deshalb keine eindeutigen Hinweise mehr auf das Ausgangsmaterial.
- b) Die Gruppe der Zweiglimmer- und Muskovit-Granitgneise, die durch umfassende Schmelzprozesse und anschließender chemischer Fraktionierung entstanden sind. Vor allem die Sm-Nd Isotopensignatur gibt hier Hinweise auf eine stärkere Mantelbeteiligung bei ihrer Genese. Die O-Isotopenwerte von < + 10 ‰ unterstützen diese Interpretation, Isotopenhomogenisierungsprozesse bei nachfolgenden Metamorphosen stellen die Aussagekraft der Daten aber in Frage. Rb-Sr und Sm-Nd Altersdatierungen ergeben Alter um 455 Ma, die entweder den Intrusionszeitpunkt oder eine Isotopenhomogenisierung während der kaledonischen Metamorphose anzeigen. Zur geotektonischen Position beider Gruppen sind keine eindeutigen Aussagen möglich, am wahrscheinlichsten erscheint ein Bildungsmileau in einem Kollisionsregime.</p>

3) Metamorphosegeschichte:

Granat-Biotit Thermometrie an Amphiboliten und Orthogneisen ergibt aufgrund von Ungleichgewichten keine aussagekräftigen Temperaturen. Zinkblende-Barometrie an einer Sulfidvererzung in Paragneisen ergibt ca. 6 kbar für den maximalen Druck der variszischen Metamorphose. 5 - 7.5 kbar für die variszische, bzw. 5 - 6 kbar für die alpidische Metamorphose liefert Phengit-Barometrie an Zweiglimmer-Granitgneisen.

Flüssigkeitseinschlüsse finden sich in allen untersuchten Lithologien in verschiedenen Wirtsmineralien und können in vier Typen unterteilt werden. Sie gehören großteils dem wässrigen System mit geringen Gehalten von gelöstem NaCl an. Das Fluid ist relativ komplex, neben NaCl treten KCl, CaCl₂, MgCl₂, FeCl₂ und weitere Spezien wie LiCl auf. Die qualitative Zusammensetzung des Fluids wurde während des gesamten Zeitraums der Einschlußbildung nicht signifikant verändert. Es finden sich wässrige und CO₂-Einschlüsse, die kurz nach dem thermischen Maximum der variszischen Metamorphose gebildet wurden. Ramanspektroskopische Untersuchungen der Kristallinität von Graphit in den Einschlüssen bestätigen diese Deutung. Ein zweiter Typ entstand bei Temperaturen unter 500 °C und seichteren Krustenniveaus am ehesten während der spätvariszischen Heraushebung. Der letzte Typ sekundärer wässriger Einschlüsse mit steilen Isochoren wird einer druckbetonten alpidischen Metamorphose zugerechnet und spricht für eine rasche Hebung nach dem Druckmaximum.

Experimentelle hydrothermale Umwandlung von Flugaschen und Zeolith-Tuff in K-Zeolithe

Christian Majcenovic

Diplomarbeit an der Technischen Universität Graz, Institut für Techn. Geologie und Angew. Mineralogie, Graz 1995

Das <u>Hauptanliegen</u> der Arbeit war die Herstellung von technisch einsetzbaren K-Zeolithen aus industriellen "Abfallprodukten". Dabei sollte der Einfluß verschiedener Parameter wie unterschiedliches Ausgangsmaterial bzw. Umwandlungsbedingungen auf die experimentelle hydrothermale Zeolith-Bildung untersucht werden.

Als <u>Ausgangssubstanzen</u> standen einerseits Flugaschen aus dem Dampfkraftwerk Voitsberg und dem Heizkraftwerk Heilbronn, andererseits ein Zeolith-Tuff aus Tokaj, Ungarn zur Verfügung. Die Ausgangsmaterialien wurden bezüglich Korngrößenverteilung, Chemismus, mineralogischer Zusammensetzung und Morphologie charakterisiert.

Zur <u>hydrothermalen Umwandlung</u> wurden vier verschiedene Ausgangssubstanzen verwendet: "Flugasche Voitsberg, Korngröße < 200μ m" bzw. "Flugasche Voitsberg, Korngröße < 63μ m", "Flugasche Stuttgart, Korngröße < 200μ m", Zeolith-Tuff "Zeovital".

Die <u>Experimente</u> wurden in einem Temperaturbereich von 50 °C bis 200 °C mit einer Reaktionszeit von 8 bzw. 20 Tagen durchgeführt. Es wurden jeweils 0,5 g Ausgangsmaterial und 25 ml KOH-Lösungen (0,01 n bis 5 n) in Stahlautoklaven zur Reaktion gebracht.

Die Umwandlungsprodukte wurden durch mineralogische Zusammensetzung, maximalen prozentuellen Anteilan Zeolith am Umwandlungsprodukt, Ausbeute, Morphologie und Korngröße charakterisiert. Außerdem wurden an ausgewählten Zeolithen die Temperaturbeständigkeit und der nach der Reaktion in Lösungen befindlichen Anteil an Chrom bestimmt.

Aus den vorliegenden Ausgangsmaterialien konnten u.a. die fünf K-Zeolithe <u>Zeolith</u> <u>F</u>, <u>Zeolith</u> <u>G</u>, <u>Zeolith</u> <u>Zeolith</u> <u>J</u> und <u>Zeolith</u> <u>W</u> synthetisiert werden. Zeolith F und ZK-19 liegen je nach Umwandlungsbedingungen und Ausgangsmaterial auch

monomineralisch (z.T. mit beachtlichen Prozentanteil am Umwandlungsprodukt von 80 - 85 % bzw. 90 - 95 %) vor.

Bei der <u>Umwandlung</u> konnte ein <u>unterschiedlich großer Einfluß</u> von Chemismus, mineralogischer Zusammensetzung und Korngrößenverteilung der Ausgangssubstanz bzw. von Konzentration und Temperatur der einwirkenden Lösung und Reaktionszeit auf die Zeolith-Bildung beobachtet werden, was sich wie folgt ausdrückt:

- Die <u>Art des Ausgangsmaterials</u> hat entscheidenden Einfluß auf die Ausbeute am Umwandlungsprodukt und die Kristallgröße der Zeolithe. Es zeigt sich auch ein nicht unwesentlicher Einfluß des Chemismus der Ausgangssubstanz auf den prozentuellen Anteil von wichtigen Zeolith-Phasen am Umwandlungsprodukt. Welche Art von Zeolith bei der Umwandlung entsteht, wird vom Ausgangschemismus nur bei niederen Konzentrationen entscheidend beeinflußt.
- Die <u>Korngrößenverteilung</u> beeinflußt die Zeolith-Bildung durch eine Verschiebung des Bildungsbereiches in Richtung höheren Konzentrationen bei höherem Anteil kleinerer Korngrößen. Außerdem wird eine leichte Zunahme des prozentuellen Anteils von bestimmten Zeolithen am Umwandlungsprodukt bei gleichem Ausgangschemismus und kleinerer Korngrößenverteilung beobachtet.
- Ein bestimmter Bildungsbereich kann bezüglich <u>Konzentration und Reaktions-</u> temperatur</u> für jede Zeolith-Art in Abhängigkeit vom Ausgangsmaterial abgegrenzt werden. Es besteht auch ein enormer Einfluß der Konzentrations-Temperatur-Bedingungen auf den Prozentanteil von Zeolith am Umwandlungsprodukt.
- Die <u>Reaktionszeit</u> hat bei den untersuchten hohen Konzentrationen relativ geringen Einfluß auf den prozentuellen Anteil von Zeolith am Umwandlungsprodukt. Es können durch kurze Reaktionszeiten auch Übergangsphasen festgestellt werden, deren Art aber vom Si/AI-Verhältnis des Ausgangsmaterials abhängt (Bildungsbereich ≠ Stabilitätsbereich).
- Verschiedene Bildungsbedingungen haben einen Einfluß auf die <u>morpholo-</u> <u>gische Ausbildung</u> von Zeolith ZK-19 und Zeolith F.
- Die <u>Temperaturbeständigkeit</u> der einzelnen untersuchten Zeolith-Arten zeigt entscheidende Unterschiede. Es liegt ein großer Einfluß verschiedener morphologischer Ausbildung auf die Temperaturbeständigkeit vor.
- Je nach gebildeter Zeolith-Art unterscheidet sich der <u>Chromgehalt in der</u> <u>Reaktionslösung</u>.

Es befinden sich unter den synthetisierten Zeolithen auch die wegen ihrer hervorragenden NH_4^+ -Austauschkapazität und sehr gute Temperaturbeständigkeit <u>für die</u> <u>Technik interessanten Zeolithe Zeolith F und Zeolith W</u>. Aus diesem Grund wurde neben allgemeinen Möglichkeiten für eine technische Nutzung von Zeolithen auch auf die <u>potentiellen Einsatzbereiche</u> von den in den Experimenten synthetisierten Zeolithen Zeolith F und W eingegangen.

Untersuchungen von Kornaufbau, Mineralogie und Straßenbau-technischen Parametern von Sanden aus Terassensedimenten der Donau Niederösterreichs

Elias Mekonnen

Diplomarbeit zur Erlangung des Magistergrades an der Formal- und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Wien, Institut für Petrologie, Wien 1995

Der Einsatz von Sanden als natürliche Baustoffe hat in den letzten Jahren im Strassenbau immer mehr an Bedeutung gewonnen. Zur Beurteilung ihrer technischen Eigenschaften, die für Qualitätsbewertungen von entscheidender Wichtigkeit sind, wurden zahlreiche Prüfmethoden entwickelt, wobei Untersuchungen zur

- Kornfestigkeit
- Frost-Tau-Beständigkeit
- Wasserempfindlichkeit und
- Quellfähigkeit

der Sande vorrangig zu prüfende Parameter beinhalten.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen erfolgten mit dem Ziele, vorgegebene Anwendungsbereiche dieser Methoden im Hinblick auf qualitätsspezifische Aussagen und Zweckdienlichkeit im Einsatz zu überprüfen und, in Kenntnis von Kornaufbau, Mineralogie und Chemismus ausgewählter Sandproben, Zusammenhänge bzw. Korrelationen zwischen ermittelten technischen Parametern und den sedimentpetrographischen Eigenschaften der Sande aufzuzeigen.

Als Prüfgut wurden insgesamt 16 Sande aus verschiedenen Kiesgruben von Donauschottern in Niederösterreich untersucht.

Die Ergebnisse der granulometrischen Untersuchungen zeigen die Gleichwertigkeit der Proben hinsichtlich ihres Kornaufbaus, während die mineralogische Zusammensetzung in Abhängigkeit von regionalen Einzugsgebieten, aber auch stratigraphisch bedingt, eine größere Bandbreite aufweist.

Die nach bestehenden Vorschriften und NORMEN zur Bewertung der oben angeführten Materialkriterien durchgeführten Prüfungen umfaßten an Kornfestigkeitsbesimmungen den Mikro-Deval-, Los Angeles- und Schlag-Versuch, an Quellfähigkeits- und Wasserempfindlichkeitsbestimmungen den Quell-, Methylenblauund Enslin-Versuch und zur Ermittlung des Frost/Tau-Verhaltens Frost/Tau-Wechselbeanspruchungen.

Nach den gewonnenen Untersuchungsergebnissen sind Wechselbeziehungen zwischen sedimentpetrographischen Daten und den festgestellten technischen Parametern nur in beschränktem Ausmaß erkennbar. Die gewonnenen Erkenntnisse lassen den Schluß zu, daß technische Prüfverfahren, die üblicherweise zur Materialprüfung von Grobkornsedimenten zum Einsatz kommen, zur Prüfung von Sanden weniger geeignet erscheinen. Eine Modifizierung von Prüfbedingungen sowie Ergänzungen zu Anforderungen und Grenzwerten erscheinen demnach überlegenswert.

Verhalten von Wirbelschichtfeuerungsaschen im Laufe ihrer Stabilisierung

Mag. Thomas Sabbas

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades an der Formal- und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Wien, Institut für Petrologie, Wien 1995

Das Ziel dieser Arbeit war die Erfassung und Bewertung des Verhaltens von Wirbelschichtfeuerungsaschen während ihrer Alterung. Anlaß hiefür war die Suche nach Möglichkeiten, Flugaschen einer anderen Verwertung oder Lagerung als der Deponierung zuzuführen.

In Laborversuchen wurden die Mineralogie sowie das Durchlässigkeits-, Festigkeitsund Elutionsverhalten ausgewählter Flugaschen untersucht: Die während der Stabilisierung beobachtbaren Mineralneubildungen sind kein Garant für eine kontinuierliche Verbesserung der Flugascheeigenschaften. Generell kommt es zwar zu einer Verfestigung und Durchlässigkeitsverminderung der Aschen; sukzessive Rißbildung mit Folgewirkungen kann jedoch nicht ausgeschlossen werden.

Die Dynamik der Konzentrationsentwicklungen klingt in den meisten Trog- und Säulenversuchen spätestens ab dem 125. Tag ab. Zum Teil treten aber noch große Schwankungen oder gar entgegengesetzte Trendentwicklungen auf. Aluminium tritt teilweise in relativ hohen Konzentrationen auf. Die Ursache liegt vermutlich in der Einwirkung stark alkalischer SO₄-hältiger Wässer auf Al-hältige Phasen. Bei keiner der vier Aschen schließen die Entwicklungen aller Parameter eine weitere negative Entwicklung vollkommen aus.

Daraus ergibt sich, daß eine Einschätzung des Stabilisierungsverhaltens von Flugaschen nur durch großzügige Serien- und Reihenversuche, wie sie in dieser Studie durchgeführt wurden, möglich ist. Eine sichere Beurteilung des Gefährdungspotentials nach einer Rückverkippung ist in Abhängigkeit von den Al-Gehalten zu sehen. Die mittelfristige Verwendung der Pittener- und WSF-Aschen als Stützkörper bzw. für Betriebsstraßen scheint möglich; nicht jedoch die Verwendung als Massenrohstoff.

<u>B U C H B E S P R E C H U N G E N</u>

THE HISTORY OF MINERAL COLLECTING. Von Dr. Wendell WILSON (1994). 243 S., 41 Farbbilder und 195 Schwarzweißabbildungen sowie 3 Tabellen, 27,7 x 20,7 cm, kartoniert. DM 48,- . Mineralogical Record, Vol. 25, No. 6 (November-Dezember), 1994.

Einem Amerikaner ist es vorbehalten geblieben, jenes Buch über die frühe Geschichte des Mineraliensammelns zu schreiben, das eigentlich einen gar nicht so unerheblichen Teil europäischer Kultur darstellt. Immerhin waren viele der frühen mineralogischen und geologisch-paläontologischen Sammlungen der Aristokratie und des vornehmen Bürgertums Keimzellen jener Museen, die heute die europäische Museenlandschaft ausmachen.

Das Buch bringt eine ungewöhnlich detaillierte und mit instruktivem Bildmaterial ausgestattete Zusammenfassung über die Geschichte des Mineraliensammelns von 1530 bis zum Ende des 18. Jahrhunderts. Mehr als 90 Sammlerpersönlichkeiten werden ausführlicher vorgestellt, ein Personenverzeichnis listet über 1200 Sammler auf. Eine wahre Fundgrube zum Thema ist die Bibliographie der Sammlungskataloge aus dieser Zeit. Literatur- und Bildverzeichnis runden das informative Werk ab. Auch wenn es in Englisch geschrieben ist, wird es in Zukunft das Standardwerk für ein Stück europäischer Sammlungs- und Museumsgeschichte sein. Wenn sich auch europäische Sammler, wie sich leider immer wieder zeigt, für die geschichtlichen Grundlagen ihrer schönen Freizeitbeschäftigung viel zu wenig interessieren, ist das Werk jedem, der über die engen Grenzen des "nur Findens" hinausgehen möchte, sehr zu empfehlen. Ein schönes Geschenk und ein sehr wichtiges Sachbuch für den ambitionierten Sammler !

Gerhard Niedermayr

BERGMÄNNISCHE GEDULDFLASCHEN. Von Otto FITZ und Peter A.HUBER (1995). 72 S. 10 Farbbilder und 44 Schwarzweißabbildungen sowie 5 Skizzen, 24,0 x 17,0 cm, kartoniert. öS 160,- (für Mitglieder des Vereines für Volkskunde öS 120,-), plus Versandspesen. Veröffentlichungen des Museums für Volkskunde, Band 27.

Zu bestellen bei: Österreichischen Museum für Volkskunde, 15-19, A-1080 Wien, Österreich.

Die durch ihre einschlägigen historischen Beiträge bereits hinlänglich bekannten Autoren Dipl.Ing.O.FITZ ("Eine Sammlung erzählt") und Mag. P.A.HUBER ("Mineral und Dose") haben sich diesmal eine montangeschichtlich weitgehend vernachlässigten Thema gewidmet, den bergmännischen Geduldflaschen. Man bezeichnet damit Erzeugnisse der Volkskunst, bei denen auf den Bergbau bezogene Schnitzereien in das Innere von - kunstvoll und irreversibel verschlossenen - Glasflaschen eingebracht werden. Die Autoren haben im Zuge jahrelanger Recherchen über 140 bergmännische Geduldflaschen in öffentlichen und privaten Sammlungen - aus den Bergbaugebieten der ehemaligen österreichisch-ungarischen Monarchie und Deutschlands studiert und dokumentiert. Damit ist erstmals eine Grundlage für eine Typisierung und regionale Zuordnung derartiger Kunstwerke geschaffen worden.

Der Direktion des Österreichischen Museums für Volkskunde ist zu danken, daß mit der nun vorliegenden Publikation diese Wissenslücke auf dem Gebiet der bergmännischen Volkskunst geschlossen werden konnte. Die reiche Bildausstattung macht das Werk zu einem unentbehrlichen Behelf bei der Bestimmung bergmännischer Geduldflaschen. Ein besonderes Buch für die an dieser Thematik Interessierten !

Gerhard Niedermayr

Mitt.Österr.Miner.Ges. <u>140</u> (1995)

IMA News

<u>COMMISSION ON ORE MINERALOGY</u> (International Mineralogical Association) BUSINESS MEETING, Pisa, Italy September 1994

The meeting was chaired by Prof. D. J. Vaughan and, in the absence of the Commission's Secretary (Prof. J. R. Craig), the Vice-Chairman, Dr. Alan Criddle, took the minutes.

Apologies for absence: Prof. J. R. Craig, USA, Dr. H.-J. Bernhardt, Germany

Those attending:

1. National Representative/Delegate/Officers

Dr. L. J. Cabri, Canada; Dr. Yves Moelo, France; Dr. Adrian van der Veen, The Netherlands; Dr. Orlando Gaspar, Portugal; Dr. Purificacion Fenoll Hach-Ali, Spain; Prof. N. Mozgova, Russia; Prof. D. J. Vaughan, UK; Dr. A. J. Criddle, UK;

2. Observers/alternates

Dr. N. Bortnikov, Russia; Dr. Marek Zakrzewski, The Netherlands; Dr. Thomas Kerestedjian, Bulgaria; Dr. John Bowles, UK; Dr. Eugen Libowitzky, Austria; Dr. Olivier Legendre, France; Dr. Francisco Velasco, Spain; Dr. Richard Hagni, USA;

Matters Arising: none *

* Report of activities since last meeting at Peking:

The Chairman informed the meeting of the more important activities organised by the COM:

(a) Dr. Brodtkorb, the Representative for Argentina, was thanked for organising a very successful Short Course in ore mineralogy in Buenos Aires in 1993. This was the first such Course to be held in S.America and attracted students from several countries in addition to Argentina. Professor Jim Craig (USA) and Dr. Heinz-Juergen Bernhardt (Germany) taught at the school (at which the Course Notes from the Ottawa School were used).

(b) The Short Course notes (referred to above) remain on sale by the Mineralogical Association of Canada.

(c) Carol Gerlitz and Ben Leonard (both of the USGS) and Alan Criddle (NHM) made available a computerised "search and match" indentification scheme for ore minerals based on the 2nd Edition of the Quantitative Data File for Ore Minerals. This is published by the USGS as an Open File Report, i.e., the computer discs are available at cost plus postage from the Survey (Open File Report 89-306B-E from US Geological Survey, Denver Federal Center, Box 25046, Mail Stop 905, Denver, Colorado 80225, USA).

(d) The 3rd edition of the Quantitative Data File for Ore Minerals, edited by Alan Criddle and Chris Stanley was published for the COM-IMA, in 1993, by Chapman & Hall, London at #75.00. It includes reflectance spectra and tables and compositional data for 505 species and 130 varieties of minerals. Prof. Mozgova asked whether some special arrangement could be made to sell this work at greatly reduced cost in those countries where it was prohibitively expensive to buy. Alan Criddle regretfully explained that this would not be possible: he had insisted that the publishers keep the publication cost to a minimum and that, by their standards they had, however, the print-run was too short for a commercial publisher to sell below cost.

(e) Dr. Yves Moelo presented a brief summary of the "Revision of Sulfosalt Nomenclature and Definition", a report of the joint sub-committees of the COM and CNMMN, produced by him, Prof. N. N. Mozgova and Drs. T. T. Chen and D. C. Harris. This lengthy and valuable report is to be circulated to all National Representatives for their comments. However, before sending-out the report, it will be necessary to find out who the current National Representatives are. A copy of the most recent list is appended to these minutes, and it is to these people that these minutes will be sent. If you have relinquished your position as National Representative, and know who has taken on the job, would you please let them have a copy of the minutes and let the new Secretary of the COM (Dr. N. Bortnikov) know. It would be most helpful if, in addition to addresses and telephone numbers, FAX and E-mail numbers were supplied to him.

Present and Future Activities:

(a) Professor Vaughan reported on input from the COM to the Pisa meeting of the IMA; in addition to the "Symposium on Mineral Surfaces" organised solely by the COM (essentially DJV), two symposia were held jointly with the Commission on Applied Mineralogy; one on "Mineralisation in Ultramafic Rocks", the other on "Mineral Textures in relation to Problems of Beneficiation".

(b) Alan Criddle reported briefly on plans for a short course in ore mineralogy to be held at Eötvös University, Budapest from 9th to 14th July 1995. The "First Announcement" of this "Advanced Studies in Ore Mineralogy" workshop was posted on the notice boards at the Pisa meeting. Apart from the IMA-COM, the Scientific sponsors for the course include: the IMA-CHTM; Eötvos University; The Natural History Museum, London; Hungarian Academy of Sciences, and the IUGS Hungarian National Committee. Technical sponsors include some of the major microscope and preparatory equipment manufacturers. Eight speakers have been invited and participation will be strictly limited. Further information may be obtained from the following address: ASOM '95, c/o Department of Mineralogy, Eötvos University, Budapest, Muzeum krt. 4/A. H-1088 Hungary, FAX: + + (361) 2667952, E-mail emin003@ursus.bke.hu

Election of Officers

Those nominated for Office for the four year term starting in 1994 at Pisa were: <u>Chairman:</u> Dr. Louis J. Cabri (Canada) <u>Vice-Chairman:</u> Dr. Alan J. Criddle (UK) <u>Secretary:</u> Dr. Nicolai Bortnikov (Russia)

As no other nominations were received, these nominations were presented to the Council of the IMA and the Officers were duly elected at the Business Meeting of the IMA.

Adresses, telephone, Facsimile and E-mail numbers of the Officers:

Dr. Louis J. Cabri, CANMET, 555 Booth Street, Ottawa, Ontario, CANADA K1A0G1; Tel. (613) 995-4073; Fax (613) 996-9673; E-mail on Internet: louis.cabri@cc2smtp.emr.ca

Dr. Alan J. Criddle, Department of Mineralogy, The Natural History Museum, South Kensington, London SW7 5BD, UK; Tel. +44 171-938-9227; Fax +44 171-938-9268; E-mail on Internet: ajc@nhm.ac.uk

Dr. Nicolai Bortnikov, Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry, Academy of Sciences of Russia, Staromonetny per. 35, 109017 Moscow, RUSSIA; Tel. (007) (095) 231-72-70; Fax (007) (095) 230-21-79; E-mail on Internet: Bortnikov@igem.msk.su

Any other Business:

Dr. Louis Cabri asked that, in the coming term, National Representatives should solicit or request ideas concerning future activities of the COM from their national scientific societies (and their personal acquaintances). In turn, these should be sent to Dr. Cabri who would arrange for their general disussion by the COM.

COMMISSION ON ORE MINERALOGY INTERNATIONAL MINERALOGICAL ASSOCIATION

BUSINESS MEETING

EÖTVÖS LORAND UNIVERSITY, BUDAPEST, HUNGARY, 17.00, 13th July, 1995

The meeting was chaired by Dr. L. J. Cabri and, in the absence of the Secretary of the Commission (Dr. N. Bortnikov), the Vice-Chairman, Dr. Alan Criddle, took the minutes.

Those attending:

National Representatives/Delegates/Officers

Dr. L. J. Cabri (Chairman), Dr. A. J. Criddle (Vice-Chairman), Dr. H.-J. Bernhardt (Germany), Dr. Yves Moelo (France), Prof. N. Mozgova (Russia), Prof. D. J. Vaughan (UK).

Observers/Alternates

Dr. P. Andras (Slovakia), Dr. K. Bogdanov (Bulgaria), Prof. G. Buda (Hungary), Prof. B. Cervelle (France), Dr. M. Chovan (Slovakia), M. Doppler (Switzerland), Dr. I. Gatter (Hungary), B. A. Grguric (Australia), Prof. U. Halenius (Sweden), W. Höller (Austria), B. Horward (Canada), Dr. K. Kojonen (Finland), Dr. V. Kovachev (Bulgaria), Dr. J. Majzlan (Slovakia), Dr. V. Mladenova (Bulgaria), Dr. F. Molnar (Hungary), Dr. G. Papp (Hungary), Dr. G. Simon (Romania), Dr. S. Strashimirov (Bulgaria), Dr. C. Stanley (UK)

Opening remarks

The Chairman opened the meeting with a vote of thanks to professors Gy. Buda and T. Weiszburg and staff for providing the facilities for the Business Meeting and for their hospitality and organisation of the Eötvös Workshop in Science: Advanced Studies in Ore Mineralogy, Budapest, July 9.-14., 1995.

The minutes of the Business Meeting at Pisa, 1994, were approved nem.con.

Matters Arising:

Dr. Yves Moelo reparted that circulation of the report of the joint sub-committees of the COM and the Commission on New Minerals and Mineral Names on "Revision of Sulfosalt Nomenclature and Definition" had been postponed until an accurate list of National Representatives had been compiled.

Review of activities:

The Advances Studies in Ore Mineralogy (ASOM) short course and accompanying open session had attracted 45 registrants and 8 tutors from seventeen countries. Many of the registrants received financial support from the organisation (to cover the cost of travel and accommodation). The Organising Committee comprised: A. J. Criddle, D. J. Vaughan, C. J. Stanley, Gy. Buda and T. G. Weiszburg, and Local

Arrangements were made by: I. Gatter, M.Jánosi, Gy. A. Lovas, F. Molnár and G. Papp and T. G. Weiszburg. In addition to the COM, the major scientific sponsors had been the Commission on History and Teaching of Mineralogy; Eötvös University; Budapest; The Natural History Museum, London; Hungarian Academy of Science; The International Mineralogical Association; IUGS Hungarian National Committee and the Mineralogical Association of Canada. In addition to the three days of lectures/tutorials and practical sessions and the open session, field trips were made on the 9th July to the Mátra Mountains and on the 14th July to the Transdanubia - Lake Balaton region.

Future Activities:

1. Promotion of the COM:

The Chairman urged National Representatives to take a more active role in promoting the activities of the Commission. One way that this might be done is by providing a report on COM activities to the bulletins/newsletters of their National Society 's. Prof. Mozgova recommended publicity in the periodical literature as well.

2. User Group/electronic network

Dr. Kojonen suggested that the COM establish some kind of electronic network user group. Dr. Lovas offered to check the feasibility of setting up an automated mailing list and to implement such an initial network service after discussion with the Officers of the CGM to see if it meets the needs of the COM.

3. Future Short Courses

It was agree, following the success of the Budapest Course and its immediate predecessor (held at Ottawa), that consideration should be given to further courses, but that none should take place before 1997. Some discussion took place on the need to broaden the scope of the courses to include some of the more recently developed analytical techniques.

The Chairman reported that he had received a letter of invitation from Dr. Orlando da Cruz Gaspar tor the COM to hold ist next workshop in Portugal. It was agreed that he would write seeking further details from Dr. Gaspar.

Other invitations were expected from South Africa and from Bulgaria, the latter offering a combined ore mineralogy/ore deposit/fluid inclusion course. Dr. Stanley would liaise with colleagues in S. Africa concerning the possibility of a school there and would report to the Officers of the COM.

In the event that one or more of these workshops came to fruition it was agreed that the COM should seek the support of one of the National Mineralogical Societies in the publication of a new book of short course notes. In this way, continuity and longevity of the work would be achieved (much as it had from the handbook produced for the COM, by the MAC, for the 1990 Ottawa Meeting - and used as the course-book in Buenos Aires in 1993 and Budapest in 1995).

An offer to seek partial funding towards the cost of the next short course was made by Mr. William Howard of Calgary, Canada. Funding would be contingent on

the host country possessing within its stratigraphic column a sedimentary sequence which might be oil-bearing. It was agreed that the Chairman would contact Mr. Howard with a request for funds when the location of the next meeting was agreed.

- Directory of ore mineralogists:

Dr. Bortnikov (Sekretary) made the suggestion that the COM should compile a list of all people active in the field of ore mineralogy. Prof. Weiszburg drew attention to the various compilations of Institutions in N.America and in Europe. He will be editing the new directory for the European Journal of Mineralogy and will make it available on the Internet.

Dr. H.-J. Bernhardt undertook to develop a list of individuals (as opposed to institutions). He would contact the National Representatives of the COM to ask them to provide details for individuals from their countries. The success of this enterprise would depend greatly on the enthusiasm and support of the National Representatives.

- Multimedia version of the Budapest ASOM

Prof. Weiszburg, on behalf of the Commission on History and Teaching of the IMA, sought approval from the COM to produce a multimedia version (interactive CD-ROM) of the 1995 short course. This aroused a great deal of debate but the consensus was that existing data compression techniques would be inadequate to the task of storing the vast amount of pictorial and audio-visual information collected on VHS tapes during the course. It was also considered beyond the mandate of the COM to lend ist approval without reference to the Council of the IMA.

On a related topic, Prof. Weiszburg sought the approval of the COM for the production of a short (\sim 20 minutes) tape, edited from the VHS tapes made during the short course. This was given, with the proviso that the Officers of the COM would need to approve the finished tape before it is distributed.

Other Business

In the light of rumours concerning the late Paul Ramdohr 's incomparable working collection of polished mounts at Heidelberg, it was agreed that the Chairman would write an behalf of the COM to the current Head of Department at Heidelberg, expressing our interest and that of the international mineralogical community in the continued well-being of this collection, and seeking reassurance that the collection was to be maintained as a working collection.

Prof. Stumpfl (Leoben) suggested that the COM undertake a project to correlate the reflectance, VHN and compositional properties of the ore minerals. It was pointed out that the COM 's publication, the Quantitative Data File for Ore Minerals sought to do this already (if in a highly condensed form).

Dr. Kojonen drew the Commission's attention to a recent development concerning reference materials and standards, ISO TC 202, and the fact that a meeting was scheduled shortly in China at which such materials would be discussed. He

undertook to provide the Chairman with additional information concerning this meeting. It was suggested that the Chairman contact the Secretary of the IMA about these matters (since standards for mineral and rock analyses were of considerable interest to a wide audience in minerlogy, petrology and geochemistry).

The meeting ended at 18.30

VEREINSMITTEILUNGEN

SATZUNGEN DER ÖSTERREICHISCHEN MINERALOGISCHEN GESELLSCHAFT

§ 1. Zweck der Gesellschaft

Die Österreichische Mineralogische Gesellschaft ist eine wissenschaftliche Vereinigung, deren Tätigkeit nicht auf Gewinn ausgerichtet ist. Zweck der Gesellschaft ist die Pflege und Förderung der mineralogischen Wissenschaft sowie die Erwachsenenbildung auf dem Gebiet der Mineralogie in Österreich. Die Gesellschaft verfolgt ausschließlich gemeinnützige Zwecke im Sinne der Bundesabgabenordnung. Das Wirken der Gesellschaft erstreckt sich auf das Österreichische Bundesgebiet.

§ 2. Mittel zum Zweck

Die Österreichische Mineralogische Gesellschaft versucht diesen Zweck zu erreichen:

- a) durch Veranstaltung von öffentlichen Vorträgen, Vorweisungen, Ausstellungen und Lehrwanderungen,
- b) durch Herausgabe von wissenschaftlichen Druckschriften und die Abhaltung jährlicher wissenschaftlicher Tagungen,
- c) durch Anlage einer fachspezifischen Bücherei,
- d) durch Förderung der Sammelbestrebungen ihrer Mitglieder.

Die Mittel zur Erreichung des Vereinszweckes werden durch Mitglieds- und Förderungsbeiträge sowie durch allfällige Spenden aufgebracht.

§ 3. Sitz der Gesellschaft

Der Sitz der Gesellschaft ist in Wien. Das Vereinsjahr ist das Kalenderjahr.

§ 4. Mitglieder und ihre Aufnahme

Die Gesellschaft besteht aus ordentlichen Mitgliedern und Ehrenmitgliedern. Ordentliche Mitglieder können Einzelpersonen und Körperschaften sein; sie werden durch einen einstimmigen Beschluß des Vorstandes in geheimer Abstimmung aufgenommen. Zu Ehrenmitgliedern können Personen gewählt werden, die sich um Mineralogie und Petrologie oder um die Gesellschaft hervorragende Verdienste erworben haben. Die Ehrenmitglieder werden von der Hauptversammlung gewählt, sie genießen alle Rechte von ordentlichen Mitgliedern. Die Gesellschaft kann ferner Persönlichkeiten, die sich um die Wissenschaft der Mineralogie oder um die Gesellschaft selbst besondere und hervorragende Verdienste erworben haben, durch die Friedrich-Becke-Medaille auszeichnen.

§ 5. Rechte der Mitglieder

Jedes Mitglied hat das Recht, an den Hauptversammlungen und Veranstaltungen des Vereines teilzunehmen und die Einrichtungen der Gesellschaft zu benützen; es besitzt das Stimmrecht in der Hauptversammlung und kann in den Vorstand der Gesellschaft gewählt werden.

§ 6. Pflichten der Mitglieder

Die Mitglieder haben einen Jahresbeitrag zu entrichten, dessen Höhe jährlich von der Hauptversammlung festgesetzt wird. Entrichtet ein Mitglied ein Vielfaches des Jahresbeitrages, so wird es "Förderndes Mitglied der Österreichischen Mineralo-

gischen Gesellschaft". Der Jahresbeitrag kann durch eine einmalige Zahlung in der Höhe von mindestens 20 Jahresbeiträgen abgelöst werden (Mitglied auf Lebenszeit). In begründeten Fällen kann der Vorstand eine Ermäßigung des Jahresbeitrages beschließen. Die Ehrenmitglieder sind von der Zahlung des Jahresbeitrages befreit.

§ 7. Erlöschung der Mitgliedsrechte

Die Mitgliedschaft endet:

- a) durch schriftliche Erklärung des Austrittes,
- b) durch Ablehnung, den Jahresbeitrag zu leisten und
- c) durch Ausschließung aus dem Verein.

Die Ausschließung kann vom Vorstand nur in geheimer Abstimmung mit einer Mehrheit von zwei Dritteln aller Vorstandsmitglieder beschlossen werden. Der Ausschluß eines Mitgliedes kann erfolgen, wenn das Mitglied länger als ein Jahr mit seinen Beitragsleistungen im Rückstand ist oder ein vereinsschädigendes Verhalten an den Tag legt.

§ 8. Vereinsvermögen

Die Einnahmen und das Vermögen des Vereines dienen vorrangig der Finanzierung der wissenschaftlichen Aufgaben, der Herausgabe wissenschaftlicher Druckschriften und der Deckung der ordentlichen Verwaltungskosten. Für andere Ausgaben ist in jedem Falle ein Beschluß des Vorstandes erforderlich.

§ 9. Leitung der Gesellschaft

Die Gesellschaft wird von der Hauptversammlung und dem Vorstand geleitet.

§ 10. Hauptversammlung

Die ordentliche Hauptversammlung wird in der Regel im Monat Januar abgehalten und durch den Vorsitzenden oder einen seiner Stellvertreter einberufen; ihre Tagesordnung bestimmt der Vorstand. Eine außerordentliche Hauptversammlung ist einzuberufen, wenn es der Vorstand beschließt oder ein Drittel aller Mitglieder unter Abgabe einer Tagesordnung schriftlich fordert. Anträge von Mitgliedern müssen spätestens acht Tage vor der Hauptversammlung dem Vorstand schriftlich vorgelegt werden. Zu den Hauptversammlungen ist jedes Mitglied, das dem Vorstand seine Anschrift bekanntgegeben hat, wenigstens vierzehn Tage vorher schriftlich unter Bekanntgabe der Tagesordnung einzuladen.

§ 11

Die Hauptversammlung ist beschlußfähig, wenn wenigstens ein Drittel jener Mitglieder anwesend ist, die in Wien wohnen oder tätig sind. Wenn die Beschlußfähigkeit nicht erreicht wird, ist binnen vierzehn Tagen eine zweite Hauptversammlung mit derselben Tagesordnung einzuberufen. Diese Hauptversammlung ist ohne Rücksicht auf die Zahl der anwesenden Mitglieder beschlußfähig. Die Beschlüsse und Wahlen erfolgen mit einfacher Stimmenmehrheit; liegt Stimmengleichheit vor, so entscheidet bei Wahlen das Los, sonst die Stimme des Vorsitzenden. Den Vorsitz in der Hauptversammlung führt der Vorsitzende der Gesellschaft, im Falle seiner Verhinderung einer seiner Stellvertreter.

§ 13

Der Hauptversammlung sind vorbehalten:

- a) Bestimmung der Anzahl der Vorstandsmitglieder,
- b) Wahl der Vorstandsmitglieder,
- c) Wahl der beiden Rechnungsprüfer,
- d) Genehmigung des Rechenschaftsberichtes,
- e) Festsetzung der Jahresbeiträge der Mitglieder,
- f) Satzungsänderungen,
- g) Wahl von Ehrenmitgliedern und Verleihung der Friedrich-Becke-Medaille sowie Verleihung des Felix-Machatschki-Preises,
- h) Entscheidung über rechtzeitig eingebrachte Anträge von Mitgliedern,
- i) Auflösung des Vereines.

§ 14

Der Vorstand wird auf ein Jahr gewählt und besteht aus wenigstens neun, höchstens fünfzehn Mitgliedern. Die Zugehörigkeit zum Vorstand ist auf sechs Jahre beschränkt, alle zwei Jahre wird ein Drittel der Vorstandsmitglieder ausgetauscht. Die Vorstandsmitglieder wählen aus ihrer Mitte einen Vorsitzenden, einen Stellvertreter des Vorsitzenden, einen Schriftführer und einen Säckelwart. Die Ausübung jedes Amtes ist auf drei Jahre beschränkt. Die Zuwahl von Vorstandsmitgliedern bis zu der von der Hauptversammlung bestimmten Zahl ist zulässig.

§ 15

Die Stelle eines Vorstandsmitgliedes ist ein unentgeltliches Ehrenamt; jedes Mitglied ist frühestens zwei Jahre nach Ablauf seiner Amtszeit wieder wählbar. Sollten die Arbeiten der Gesellschaft die Bestellung von bezahlten Beamten bedingen, so dürfen diese nicht Mitglieder sein.

§ 16

Der Vorstand ist beschlußfähig, wenn mehr als ein Drittel seiner Mitglieder anwesend ist; seine Beschlüsse werden, soweit in den Statuten nichts anderes vorgesehen ist, mit einfacher Mehrheit gefaßt, bei Stimmengleichheit entscheidet die Stimme des Vorsitzenden.

§ 17

Die Befugnisse des Vorstandes sind:

- a) Feststellung einer Geschäftsordnung,
- b) Verwaltung des Vereinsvermögens,
- c) Anordnung und Durchführung aller die Zwecke der Gesellschaft fördernden Maßnahmen,
- d) Aufnahme und Ausschließung von Mitgliedern,
- e) Antragstellung an die Hauptversammlung für die Wahl von Ehrenmitgliedern und für die Verleihung der Friedrich-Becke-Medaille sowie für die Verleihung des Felix-Machatschki-Preises. Dieser Preis kann anläßlich der Jahreshaupt-

versammlung der Gesellschaft an österreichische und in Österreich lebende Wissenschafter bis zum 35. Lebensjahr verliehen werden. Er soll eine Anerkennung für wissenschaftliche Veröffentlichungen aus dem Gesamtgebiet der Mineralogie in internationalen Zeitschriften darstellen. Die Höhe des Preises ist mit 20 Jahresbeiträgen eines ordentlichen Mitgliedes festgelegt,

- f) Ernennung eines von der Hauptversammlung gewählten Ehrenmitgliedes zum Ehrenvorsitzenden,
- g) Bestellung von Beamten.

§ 18

Die Gesellschaft wird nach außen durch ihren Vorsitzenden, in dessen Verhinderung durch seinen Stellvertreter vertreten. Von der Gesellschaft ausgestellte Urkunden bedürfen zu ihrer Gültigkeit der Unterschrift des Vorsitzenden oder eines seiner Stellvertreter und des Schriftführers bzw. des Säckelwartes.

§ 19

Streitigkeiten aus dem Vereinsverhältnis werden durch ein Schiedsgericht entschieden. Dieses wird in der Weise gebildet, daß jeder Streitteil aus den Mitgliedern der Gesellschaft einen Schiedsrichter bestimmt, die Schiedsrichter wählen aus den Mitgliedern einen Obmann. Können sie sich über die Wahl des Obmannes nicht einigen, so entscheidet unter den vorgeschlagenen Personen das Los. Das Schiedsgericht entscheidet mit einfacher Mehrheit bei Anwesenheit aller Schiedsgerichtsmitglieder endgültig; Stimmenthaltung ist unzulässig.

§ 20. Auflösung der Gesellschaft

Die Auflösung der Gesellschaft kann in einer Hauptversammlung beschlossen werden, wenn wenigstens zwei Drittel der Mitglieder schriftlich ihre Zustimmung erklärt haben. Sowohl bei freiwilliger Auflösung als auch bei Wegfall des begünstigten Vereinszweckes fällt das vorhandene Vermögen, soweit dies möglich und erlaubt ist, einer Organisation zu, die gleiche oder ähnliche gemeinnützige Zwecke wie die Gesellschaft verfolgt und das Vermögen für gemeinnützige Zwecke zu verwenden hat. Diese Organisation ist von der Hauptversammlung zu benennen.

TÄTIGKEITSBERICHT ÜBER DAS VEREINSJAHR 1994

1. Im Vereinsjahr 1994 fanden folgende Vorträge statt.

Veranstaltungsort: Wien

10.1. Doz.Dr. F. Koller (Wien) "Südafrika-Exkursion - ein Bericht" 17.1. Prof.Dr. A. Preisinger (Wien) "Zyklostratigraphie - Aussagen über Klimaänderungen in der **Evolution**" 24.1. Prof.Dr. J. Keller (Freiburg) "Aktiver Karbonatit Vulkanismus von Oldonyio Lengai in Tansania" 21.3. Andreas Steiner (Bramberg) "Rauchquarze aus einer Riesenkluft im Habachtal, Hohe Tauern" 11.4. Prof.Dr. C. Halls (London) "Dynamic factors governing the paragenetic evolution of the lodes in Cornwall" 2.5. Prof.Dr. A.V. Hirner (Essen) "Mobilität von Schadstoffen in Böden, Sedimenten und Abfällen" 9.5. Dr. D. Gebauer (Zürich) "U/Pb-Zirkondatierung mit der Ionensonde (SHRIMP): Methodik und Anwendung in den Alpen und in der Böhmischen Masse" 6.6. Dr. Ch. Chopin (Paris) "Hochdruckmetamorphose in den Westalpen" 13.6. Prof.Dr. U. Haack (Giessen) "Blei-Isotopie: Anwendungen in Lagerstättenkunde und Umweltforschung" 17.10. Dr. H. Keppler (Bayreuth) "Wasser im Erdmantel" 24. 10. Prof.Dr. H. Pedersen (Kopenhagen) "Meteorite Investigations in Chile and Greenland" 7.11. Prof.Dr. P. Spadea (Udine) "Nautile submarine observations of the present-day activity at the superfast spreading East Pacific Rise between 17° and 19° S"

- 14. 11. Dr. L.W. Diamond (Bern)
 "Ableitung der P-T Bedingungen bei hydrothermalen Bildungen: Eine Methode der Kombination von Fluid-Inclusions mit Fluid-Mineral Gleichgewichten"
- 21. 11. Dr. A. Lüttge (Tübingen) "Experimentelle Untersuchungen zur Kinetik von Dekarbonatisationsreaktionen"
- 5. 12. Prof.Dr. P. Hvozdara (Bratislava) "Gold mineralization in the crystalline complexes of the Western Carpathians"
- 12. 12. Prof.Dr. B.G.J. Upton (Edinburg) "The Réunion plume and the evolution of the Mascarene Islands"

Zusätzlich wurde ein Bestimmungsabend abgehalten und die Gesellschaft war zu drei Veranstaltungen (Vorträge, Diskussionen) eingeladen.

Veranstaltungsort: Graz

25. 1.	Prof.Dr. J. Keller (Freiburg) "Aktiver Karbonatit Vulkanismus von Oldonyio Lengai in Tansania"
10. 5.	Dr. D. Gebauer (Zürich) "U/Pb-Zirkondatierung mit der Ionensonde (SHRIMP): Methodik und Anwendung in den Alpen und in der Böhmischen Masse"
31. 5.	Mag. M. Hafellner (Leoben) "Crushing-Leaching-Fluiduntersuchungen am Beispiel ausgewählter alpiner Ganglagerstätten"
15. 11.	Dr. L.W. Diamond (Bern) "Ableitung der P-T Bedingungen bei hydrothermalen Bildungen: Eine Methode der Kombination von Fluid-Inclusions mit Fluid-Mineral Gleichgewichten"
22. 11.	Dr. A. Lüttge (Tübingen) "Experimentelle Untersuchungen zur Kinetik von Dekarbonatisationsreaktionen"

13. 12. Prof.Dr. B.G.J. Upton (Edinburg) "The Réunion plume and the evolution of the Mascarene Islands"

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

21. 2.	Dr. W. Taylor (London)
	"Diamond mineralogy and diamond exploration with examples from
	Australia and Russia"

- 12. 4. Prof. Dr. C. Halls (London) "Dynamic factors governing the paragenetic evolution of the lodes in Cornwall"
- 2. 5. Prof.Dr. A.J. Naldrett (Toronto) "Magmatic nickel-copper deposits: New aspects"
- 13. 6. Prof.Dr. U. Haack (Giessen)
 "Blei-Isotopie: Anwendungen in Lagerstättenkunde und Umweltforschung"
- 14. 12. Prof.Dr. B.G.J. Upton (Edinburg) "The Réunion plume and the evolution of the Mascarene Islands"

Veranstaltungsort: Inrisbruck

13. 1.	H. Angerer (Innsbruck) "Projekt Schesa-Tobel, Vorarlberg: Stand der geologischen Vorerkundung einer systemar unterstützten Naturraumanalyse"
20. 1.	Dr. P. Baumgartner (Traunkirchen) "Das neue Ziviltechnikergesetz ZTG - Möglichkeiten der freiberufli chen Tätigkeiten für Geologen"
27. 1.	Prof.Dr. W. Tufar (Marburg) "Rezente hydrothermale Aktivität und Lagerstättenbildung an divergierenden Plattenrändern im südlichen Bereich des ostpazi- fischen Rückens"
17. 3.	Dr. A. Satterley (Birmingham/Innsbruck) "Cycle carbonate platform deposits: the Lofer Cycles of the Dachstein Limestone"
26. 4.	Prof.Dr. D. Bernoulli (Zürich) "Das Mittelmeer: Entstehung und Salinitätskrise"
18. 4.	Dr. O. Medenbach (Bochum) "Klassische Kristalloptik - eine tote Wissenschaft ?"
26. 5.	Prof.Dr. A. Beran (Wien) "Wasserstoff als geochemische Spurenelement"
262	

- 10. 11. Dr. F. Melcher (St. Paul, USA) "Genese manganreicher Eisenformationen: Die Cuyuna North Range, Superoir Shield, Minnesota, USA"
- 17. 11. Dr. B. Fügenschuh (Zürich)
 "Spaltspurdatierung und die kinematische Geschichte im Brennergebiet"
- 15. 12. Prof.Dr. B.G.J. Upton (Edinburg) "The Réunion plume and the evolution of the Mascarene Islands"

Alle Veranstaltungen wurden im Rahmen des Geokolloqiums WS93/94 bis WS94/95 abgehalten.

Veranstaltungsort: Salzburg

- 26. 1. Prof.Dr. J. Keller (Freiburg) "Aktiver Karbonatit Vulkanismus von Oldonyio Lengai in Tansania"
- 16. 11. Dr. L.W. Diamond (Bern)
 "Ableitung der P-T Bedingungen bei hydrothermalen Bildungen: Eine Methode der Kombination von Fluid-Inclusions mit Fluid-Mineral-Gleichgewichten"
- 23. 11. Dr. M. Götzinger (Wien) "Blei-Zink-Fluor-Mineralisationen an der Basis der Nördlichen Kalkalpen"

Veranstaltungsort: Eggenburg (Niederösterreich)

Vom 29. 9.- 1. 10. wurde die Fachtagung MINPET 94 abgehalten (37 Vorträge, 29 Posterpräsentationen und 3 Exkursionen). Im Rahmen der Tagung wurde an Herrn Prof.Dr. P. Cerny (Winnipeg) die Becke-Medaille der ÖMG verliehen.

2. Im Vereinsjahr 1994 wurden keine ÖMG-Exkursionen durchgeführt.

3. Die Abwicklung der geschäftlichen Angelegenheiten erfolgte in drei Vorstandssitzungen.

4. Der Band 139 der Mitteilungen wurde fertiggestellt und nach dem Druck den Mitgliedern im September zugesandt.

5.	Mitg	liedert	bewegung
----	------	---------	----------

Mitgliederstand vom 31. 12. 1993 Ehrenmitglieder			
Prof.Dr. R. Altherr	+ 7		
Prof.Dr. P. Cerny			
M. Dirnhofer			
A. Ertl			
Ing. W. Müller			
P. Porth			
K. Robl			
Prof.Dr. S. Koritnig	-2		
Prof. Dr. H. Stowasser			
Ausgetreten			
Mitaliederstand mit 31, 12, 1994			
Ehrenmitalieder			
Träger der Becke-Medaille			
	Medaille Prof.Dr. R. Altherr Prof.Dr. P. Cerny M. Dirnhofer A. Ertl Ing. W. Müller P. Porth K. Robl Prof.Dr. S. Koritnig Prof. Dr. H. Stowasser		

Wien, 17. 1. 1995

F. Brandstätter (Schriftführer)