

Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft

Band 131

1986

Vereinsjahr 1985

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: Doz. Dr. Anton Beran, p.A. Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien, Dr.-Karl-Lueger-Ring 1, A-1010 Wien

Für den Inhalt der Beiträge sind die Autoren selbst verantwortlich

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

Printed in Austria

Originalarbeiten

Pertlik, F.: Ein Vergleich von Ergebnissen routinemäßiger Strukturbestimmungen mittels Röntgen- bzw. Neutronen-Einkristalldaten am Beispiel der Trona, $\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	S.	7
Behmer, M.: Die Anwendung des Grenzwinkels der Totalreflexion, um Brechungsindizes von Kristallen im Infraroten zu bestimmen	S.	15
Wildner, M.: Der Zusammenhang zwischen der Struktur, der Lage der optischen Indikatrix und des Ellipsoids der Wärmeleitfähigkeit bei Gips, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ monoklin	S.	21
Marsch, F.W.: Beobachtungen am Quarz in tektonischen Scherzonen der nördlichen Kreuzeckgruppe / Ktn.	S.	27
<u>Tätigkeitsbericht über das Vereinsjahr 1985</u>	S.	35

Vorträge

Hoscher, M.: Entwicklung eines Abbaumodells für die Bohrlochsolegewinnung im alpinen Salzbergbau	S.	39
Wirsching, U.: Verwendung, Vorkommen und Experimente zur Bildung von Zeolithen	S.	81
Niedermayr, G.: Edel- und Schmucksteine in Österreich	S.	89
Ballhaus, C.G.: Fluide Phasen und Platin-Mineralisation im Bushveld Komplex, Südafrika	S.	105
Hattinger, G.: Technologie der Salzerzeugung	S.	109
Schroll, E.: Franz Xaver Freiherr von Wulfen - 200 Jahre Wulfenit	S.	121
Zemann, J.: Wasserstoff in Geochemie und Mineralogie	S.	129

EIN VERGLEICH VON ERGEBNISSEN ROUTINEMÄSSIGER STRUKTURBESTIMMUNGEN
MITTELS RÖNTGEN- BZW. NEUTRONEN-EINKRISTALLDATEN AM BEISPIEL DER
TRONA, Na₃H[CO₃]₂·2H₂O

von

F. Pertlik +)

(eingelangt am 11. November 1985)

Vorwort

Trona, Na₂CO₃·NaHCO₃·2H₂O (Formel nach STRUNZ, 1970: Na₃H[CO₃]₂·2H₂O), ist sowohl als Mineral als auch künstlich in Kristallen bis zu mehreren Zentimetern Kantenlänge bekannt. Die Trona kristallisiert in der Kristallklasse monoklin prismatisch. Bezüglich einer ausführlichen morphologischen Beschreibung dieses Minerals sei auf PABST (1959) verwiesen. Im Gegensatz zur konventionellen Aufstellung in Raumgruppe C2/c, wurde von diesem Autor allerdings eine kristallographische Aufstellung entsprechend Raumgruppe I2/c gewählt, wobei für die Transformation gilt:

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad C 2/c \quad \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad I 2/c$$

Für die hier vorliegende Arbeit wurde die Kristallstruktur der Trona anhand von Röntgen-Einkristalldaten aus zwei Gründen untersucht:

Es sollte ein Beitrag zur Beantwortung der Frage werden, wie groß die Unterschiede interatomarer Abstände und Bindungswinkel sind, wenn diese einerseits mittels Neutronen-, andererseits mittels Röntgenbeugung im Routinebetrieb bestimmt werden. Für die Trona war anzunehmen, daß für die Atome Na der Schwerpunkt des Atomkerns (bestimmbar durch Neutronenbeugung) mit dem Schwerpunkt der Elektronenhülle (bestimmbar durch Röntgenbeugung) praktisch zusammenfällt. Während also für die Atome Na eine praktisch kugelsymmetrische Elektronenhülle zu erwarten war, sollten die Atome H eine extrem starke Polarisation zeigen.

Weiters sollte geklärt werden, ob im Fall der Trona eine Wasserstoffposition, die nur zu 50 % besetzt ist, bei einer routinemäßigen Strukturuntersuchung mittels Röntgendaten belegt werden kann. Eine Voraussetzung dafür war sicherlich, daß in dieser Verbindung die Ordnungszahlen aller Atome ≤ 11 sind und damit auch eine geringe Absorption für Röntgenstrahlung gegeben war.

Eine genaue Strukturbestimmung der Trona mittels Neutronendaten lag bereits vor (CHOI und MIGHELL, 1982). Alle Angaben bezüglich der Strukturparameter sowie der interatomaren Abstände und Bindungswinkel für die Neutronenuntersuchung beziehen sich auf diese Arbeit. Obwohl CHOI und MIGHELL (1982) eine sehr sorgfältige Strukturanalyse anhand von dreidimensionalen Neutronendaten geben, erwähnen sie leider nicht die Herkunft des untersuchten Kristalls. An dieser Stelle seien auch ältere Arbeiten bezüglich der Kristallstruktur der Trona erwähnt: BROWN et al. (1949; Röntgendaten, künstliche Kristalle); BACON und CURRY (1956; Neutronendaten, natürliche Kristalle ohne Angabe des Fundortes) und CANDLIN (1956; Röntgendaten, künstliche Kristalle).

+) Anschrift des Verfassers:

Univ.-Doz. Dr. Franz Pertlik

Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien

Dr. Karl Lueger-Ring 1, A-1010 Wien

Experimentelles

Das hier zur Verfügung stehende Untersuchungsmaterial stammt vom Searles Lake, Kalifornien, USA., und wurde von der Smithsonian Institution, Inv. Nr. B 19042, leihweise zur Bearbeitung überlassen. Dreidimensionale Röntgendaten wurden an einem prismatischen, nach [010] gestreckten Kristall ermittelt. Der Kristall hatte etwa die Dimensionen $0,1 \times 0,5 \times 0,1 \text{ mm}^3$ und zeigt die vermeßbaren Flächenformen {100} und {001} sowie untergeordnet noch {101}. Weitere Flächenformen waren nicht eindeutig indizierbar.

Die Röntgendaten wurden an einem Vierkreisdiffraktometer der Fa. STOE & CIE, Darmstadt, BRD, im Routinebetrieb gemessen. Die gesamte Meßzeit (1031 Reflexe) betrug 40 Stunden, wobei für jeden Reflex 100 Meßpunkte im $2\theta/\omega$ -Scan mit einer Meßzeit von je 0,5 sec. bis 1,5 sec. und eine Schrittweite von $0,01^\circ$ vorgegeben wurden. Jeweils 3 Referenzreflexe wurden alle 120 Minuten gemessen, um etwaige Intensitätsschwankungen korrigieren zu können. Die unter Verwendung von $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (Graphit-Monochromator) gemessenen Intensitäten wurden sodann für Absorptionseffekte [$\mu(\text{MoK}\alpha) = 11,35 \text{ cm}^{-1}$] entsprechend der Kristallgestalt, sowie für Lorentz- und Polarisierungseffekte, entsprechend der Aufnahmegeometrie, korrigiert.

Um einen besseren Vergleich mit den Ergebnissen der Neutronenbeugung (CHOI und MIGHELL, 1982) ziehen zu können, wurde ein ähnlich großer Datensatz für die Strukturberechnungen mit Röntgendaten verwendet. Ausgehend von den Ortskoordinaten dieser Autoren wurden, neben den Atomparametern, auch die anisotropen Temperaturparameter (H-Atome nur isotrop) verfeinert. Die Streukurven sowie die Terme für die anormale Dispersion wurden den "International Tables for X-ray Crystallography" (1974) entnommen. Die sekundäre isotrope Extinktion wurde entsprechend der von ZACHARIASEN (1967) vorgeschlagenen Korrektur berücksichtigt. Für das Atom H3, welches nach der Neutronenstrukturbestimmung auf zwei über ein Symmetriezentrum gekoppelte Positionen aufgespalten ist, wurde auch während der vorliegenden Verfeinerung die Besetzung auf 0,5 festgesetzt und seine Ortsparameter sowie sein isotroper Temperaturparameter variiert. Neben den Gitterkonstanten sind die R-Werte der Röntgenverfeinerung jenen der Neutronenverfeinerung in Tabelle 1 gegenübergestellt. Die Gitterparameter der Röntgenverfeinerung wurden dabei aus 26 beidseitig gemessenen 2θ -Werten ermittelt. In Tabelle 2 sind die Strukturparameter aller Atome für die Röntgenverfeinerung angeführt.

Tabelle 1: Gegenüberstellung von Gittermetrik, Meßbereich und R-Werten für Neutronen- bzw. Röntgendaten für das Mineral Trona. Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stellen in Klammern. Raumgruppe C 2/c - C_{2h} (Nr. 15).

Neutronendaten (nach CHOI & MIGHELL, 1982)		Röntgendaten (diese Arbeit)
20,36(2)	a [\AA]	20,4218(9)
3,48(1)	b [\AA]	3,4913(2)
10,29(1)	c [\AA]	10,3326(6)
106,48(1)	β °	106,452(4)
0,68	Meßbereich $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}}$ [\AA^{-1}]	0,70
932	gemessene, symmetrieunabhängige Reflexe	1031
754	davon Reflexe mit $I > 2\delta_I$	859
0,040	R-Wert	0,031
0,029	R_w -Wert	0,024

Tabelle 2: Ortsparameter und anisotrope Temperaturparameter der Trona als Ergebnis der Strukturbestimmung mittels Röntgendaten. Raumgruppe C 2/c - C_{2h}^2 (Nr. 15). Das Atom Na1 besetzt die Punktlage 4e, alle anderen Atome 8f. Der Besetzungsfaktor beträgt für das H3-Atom 0,5, für alle anderen Atome 1,0. Standardabweichungen in runden Klammern.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}/U_{iso}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Na1	0	.7464(2)	1/4	.0231(4)	.0211(4)	.0213(4)	0	.0083(3)	0
Na2	.15066(3)	.1645(2)	.42589(6)	.0285(3)	.0262(3)	.0232(3)	-.0038(2)	.0107(2)	-.0021(2)
C	.09305(6)	.2653(3)	.10352(13)	.0177(6)	.0155(6)	.0160(6)	.0036(5)	.0052(5)	.0017(4)
O1	.15114(5)	.3995(3)	.10203(10)	.0174(5)	.0298(5)	.0216(5)	-.0028(4)	.0073(4)	.0020(4)
O2	.05439(5)	.1310(3)	.98804(10)	.0195(5)	.0314(6)	.0159(5)	-.0021(4)	.0054(4)	-.0029(4)
O3	.07240(5)	.2533(3)	.20763(10)	.0203(5)	.0248(5)	.0161(4)	-.0015(4)	.0084(4)	-.0011(4)
Ow	.21205(6)	.6646(3)	.35445(12)	.0250(6)	.0377(6)	.0231(5)	-.0077(5)	.0085(5)	-.0045(4)
H1	.194(1)	.612(6)	.269(2)	.044(6)					
H2	.248(1)	.724(6)	.362(2)	.051(7)					
H3	.022(1)	.035(9)	.996(4)	.017(9)					

$$ATF = \exp\left[-2\pi^2 \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} a_i^* a_j^* h_i h_j\right]$$

Tabelle 3: Interatomare Abstände (Å), unterstrichen, Bindungswinkel ($^{\circ}$) und Ligand-Ligand-Abstände (Å) in den Koordinationsfiguren der Trona. Die Standardabweichungen sind in den Na-O- und C-O-Abständen $\leq 0,001$ Å, in den O-O-Abständen $\leq 0,002$ Å und in den Bindungswinkeln $\leq 0,05^{\circ}$. Da die rechnerisch ermittelbaren Standardabweichungen der H-Atome keine Signifikanz besitzen, sind sie nicht angegeben.

Na1	O2	O2'	O3	O3'	O3''	O3'''	Na2	O1	O1'	O2	O3	O _w	O _w
O2	<u>2,433</u>	4,790	3,528	3,103	3,709	3,307	O1	<u>2,370</u>	3,491	3,240	4,117	3,153	4,535
O2'	159,74	<u>2,433</u>	3,709	3,307	3,528	3,103	O1	87,25	<u>2,680</u>	2,203	4,547	4,868	3,153
O3	94,04	100,54	<u>2,389</u>	3,491	3,313	4,813	O2	84,19	50,53	<u>2,461</u>	3,307	4,744	3,911
O3'	79,41	85,81	92,99	<u>2,424</u>	4,813	3,313	O3	119,89	127,58	86,00	<u>2,386</u>	3,170	3,494
O3''	100,54	94,04	87,79	179,22	<u>2,389</u>	3,491	O _w	83,07	147,89	156,39	83,26	<u>2,385</u>	3,491
O3'''	85,81	79,41	179,22	86,23	92,99	<u>2,424</u>	O _w	145,02	76,78	107,63	94,16	94,10	<u>2,385</u>
O1	Na2	Na2'	C	H1	H2		O2	Na1	Na2	C	H3		
Na2	<u>2,370</u>	3,491	3,153	3,49	3,33		Na1	<u>2,433</u>	3,425	3,609	2,57		
Na2'	87,25	<u>2,680</u>	2,868	4,35	2,89		Na2	88,83	<u>2,461</u>	2,868	3,00		
C	116,24	85,06	<u>1,280</u>	2,58	3,17		C	146,98	93,83	<u>1,317</u>	1,76		
H1	110,9	146,8	109,1	<u>1,86</u>	2,45		H3	91,1	128,6	112,1	<u>0,77</u>		
H2	96,6	73,5	139,8	76,9	<u>2,08</u>								
O3	Na1	Na1'	Na2	C	O _w	Na2	Na2'	H1	H2	C	O1	O2	O3
Na1	<u>2,389</u>	3,491	3,705	3,217	Na2	<u>2,385</u>	3,491	2,58	2,99	O1	<u>1,280</u>	2,203	2,243
Na1'	92,99	<u>2,424</u>	3,425	3,288	Na2'	94,10	<u>2,385</u>	2,82	2,74	O2	116,08	<u>1,317</u>	2,234
Na2	101,77	90,81	<u>2,386</u>	3,222	H1	92,6	110,7	0,87	1,31	O3	123,85	120,07	<u>1,262</u>
C	120,36	123,11	120,91	<u>1,262</u>	H2	139,2	110,8	107,1	<u>0,75</u>				

Diskussion

In Tabelle 3 sind die interatomaren Abstände, die Bindungswinkel in den einzelnen Koordinationsfiguren, sowie die Ligand-Ligand-Abstände in diesen für die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse zusammengefaßt.

Die Unterschiede zwischen den Ortsparametern, errechnet anhand der Röntgendaten, und jenen Ortsparametern, die aus der Strukturanalyse mit Neutronendaten erhalten wurden, betragen im Mittel $0,005 \text{ \AA}$ (ohne Berücksichtigung der H-Atome). Die Standardabweichungen der Ortsparameter betragen dabei für die Strukturverfeinerung mittels Neutronenstrahlung $0,002 \text{ \AA}$ und für jene mit Röntgenstrahlung $0,001 \text{ \AA}$ (wieder ohne H-Atome). Zu erwähnen ist, daß der größte Unterschied für das Atom O_W mit $0,008 \text{ \AA}$ auftritt.

Ein Vergleich der interatomaren Abstände zeigt, daß für die Neutronen- bzw. Röntgenstrukturanalysen Unterschiede in den Kation-Sauerstoffabständen (ohne H-Atom) von maximal $0,017 \text{ \AA}$ ($Na2-O1$) und in den Bindungswinkeln von maximal $0,4^\circ$ auftreten.

Die größten Differenzen traten, wie zu erwarten war, in der Lokalisation der H-Atome auf, und damit auch in den O-H-Abständen. Die in Tabelle 3 angegebenen O-H-Abstände der Röntgendaten sind alle kleiner als die mit Neutronendaten bestimmten O-H-Abstände [$O_W-H1 = 0,972(3) \text{ \AA}$; $O_W-H2 = 0,961(2) \text{ \AA}$; $O2-H3 = 1,128(5) \text{ \AA}$]. Diese scheinbare Verkürzung der O-H-Abstände in Strukturanalysen mit Röntgendaten im Vergleich mit solchen, basierend auf Neutronendaten, ist durch die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons des H-Atoms bedingt (Polarisierung der Elektronenhülle in Richtung auf das Donator-Sauerstoffatom). Der wahre Fehler für die O-H-Abstände ist daher wesentlich größer als der anhand von Röntgendaten rechnerisch ermittelte (vgl. BAUER, 1970, 1972).

Interessant ist der Vergleich der C-O-Bindungslängen bei Verfeinerung mit Röntgen- bzw. Neutronendaten (hier als $(C-O)_R$ bzw. $(C-O)_N$ bezeichnet). Für die Trona betragen die $(C-O)_R$ -Bindungslängen $1,262(11) \text{ \AA}$, $1,280(1) \text{ \AA}$ und $1,317(1) \text{ \AA}$ und sind damit im Mittel um $0,005 \text{ \AA}$ länger als die Werte für $(C-O)_N$ mit $1,262(1) \text{ \AA}$, $1,272(1) \text{ \AA}$ und $1,309(1) \text{ \AA}$. Diese Unterschiede sind hier zwar sehr gering, aber für zwei der C-O-Bindungslängen innerhalb der CO_3 -Gruppe als durchaus signifikant zu erachten. Lediglich die C-O-Bindung zu jenem O-Atom, das zusätzlich nur an Na-Atome gebunden ist und nicht an den Wasserstoffbrücken beteiligt ist, wie die beiden anderen, zeigt praktisch die gleiche Bindungslänge sowohl für die Röntgen- wie auch für die Neutronendaten. Zu bemerken ist weiters, daß die Unterschiede in den einzelnen C-O-Bindungslängen mit Anzahl und Abstand der Liganden am jeweiligen O-Atom korrelierbar sind.

Ein ähnlicher Trend in den Unterschieden für die C-O-Bindungslängen bei Röntgen- bzw. Neutronendaten konnte in letzter Zeit auch bei Strukturuntersuchungen von einigen anderen Karbonaten beobachtet werden: Dolomit, $CaMg(CO_3)_2$ (EFFENBERGER et al., 1983) und Aragonit, $CaCO_3$ (JAROSCH und HEGGER, 1985). Die rechnerisch ermittelten $(C-O)_N$ -Abstände sind hier im Mittel um $0,0041 \text{ \AA}$ bzw. um $0,003 \text{ \AA}$ kürzer als die $(C-O)_R$ -Abstände.

Als mögliche Ursache dieser Unterschiede muß die Polarisierbarkeit des Sauerstoffatoms angesehen werden. Wie mittels einer Elektronendichteuntersuchung am Dolomit (EFFENBERGER et al., 1983) gezeigt werden konnte, tritt ein Maximum in der Restdichte einerseits auf der C-O-Bindung auf, andererseits liegen zwei weitere Maxima in den Bereichen der "freien Elektronenpaare" des O-Atoms. Da die beiden letztgenannten dem O-Atom näher liegen, kann angenommen werden, daß diese für die scheinbare Verschiebung des Schwerpunkts der Elektronenhülle gegenüber jenem des Atomkerns verantwortlich sind. Das Maximum in der Restdichte, das entlang der C-O-Bindung beobachtet wurde, ist zwar weitaus höher, allerdings auch besser lokalisiert und weiter vom Sauerstoffatom entfernt als die beiden anderen, sodaß es offensichtlich für die Strukturverfeinerung mit Röntgendaten einen weitaus geringeren Einfluß hat.

Zu erwähnen ist noch die Aplanarität der Karbonatgruppe, d.h. der Normalabstand des C-Atoms von jener Ebene, die durch die drei O-Atome definiert ist. Im Fall der Strukturanalyse mit Neutronendaten beträgt dieser Wert 0,0073 Å, wird jedoch von CHOI und MIGHELL (1982) fälschlich mit 0,005 Å angegeben. Im Fall der Röntgenstrukturanalyse beträgt der Wert 0,0053 Å. In beiden Fällen ist die Richtung dieser Abweichung gleich (siehe Abbildung 1). Diese Richtung entspricht den von ZEMANN (1981) aufgestellten kristallchemischen Regeln, die für Strukturen mit nicht symmetriebedingt planaren XO₃-Gruppen (X = B, C und N) empirisch gefunden wurden (vgl. auch ZOBETZ, 1982; JAROSCH und ZEMANN, 1983; EFFENBERGER et al 1983; HEISS und ZEMANN, 1985).

Wie bereits die Strukturuntersuchung mit Neutronendaten gezeigt hat, besitzt das Atom H3 eine dynamische Unordnung, d.h. seine rechnerisch ermittelten Positionen sind jeweils nur zu 50 % besetzt. Diese Aufspaltung in zwei durch ein Symmetriezentrum ineinander überführbare Positionen beträgt bei der Strukturberechnung mit Neutronendaten 0,211(9) Å, und somit wird der Abstand O2-H3 = 1,128(5) Å; mit Röntgendaten betragen diese Werte 0,95(4) Å bzw. 0,77(3) Å. In beiden Strukturuntersuchungen zeigt sich übereinstimmend, daß der Winkel am H3-Atom zwischen Akzeptor- und Donatorsauerstoffatom, jeweils ein O2-Atom, praktisch gestreckt ist: O2-H3...O2' = 178,5(7)° (für die Neutronendaten) bzw. 174(2)° (für die Röntgendaten).

Die Na-O-Abstände in den NaO₆-Polyedern entsprechen sehr gut der allgemeinen kristallchemischen Erfahrung (vgl. COCCO et al., 1972). Es ist jedoch zu bemerken, daß das Atom Na1 eine nur gering verzerrte oktaedrische Koordination durch Sauerstoffatome besitzt, während das Atom Na2 eine Koordinationsfigur aufweist, die bereits von BROWN et al. (1949) als leicht verzerrtes trigonales Prisma beschrieben wurde.

Die Verknüpfung der einzelnen Koordinationspolyeder in der Kristallstruktur der Trona zeigt Abbildung 1. Daraus ist auch die sehr gute Spaltbarkeit parallel (100) zu erkennen, da in dieser Richtung die Struktur nur durch die Wasserstoffbrückenbindungen O_w-H2...O1 verknüpft wird.

Schlußbemerkung

Auch die routinemäßige Strukturuntersuchung mit Röntgen- bzw. Neutronendaten läßt somit durchaus auch die Belegung von kleinen Unterschieden in den Atompositionen unter speziellen Bedingungen zu, die auf der jeweiligen Strahlungsart und den daraus resultierenden andersartigen Wechselwirkungen mit der Materie beruht. Es konnte gezeigt werden, daß auch Wasserstoffatome, deren Position nur zu 50 % besetzt ist, unter diesen günstigen Bedingungen bei Strukturuntersuchungen mit Röntgenstrahlen belegbar sind.

Dank

Herrn Prof. Dr. J. Zemann danke ich für sein stetes Interesse am Fortgang dieser Arbeit. Das Untersuchungsmaterial wurde freundlicherweise von Dr. Pete J. Dunn (Smithsonian Institution, Washington, U.S.A.) zur Verfügung gestellt.

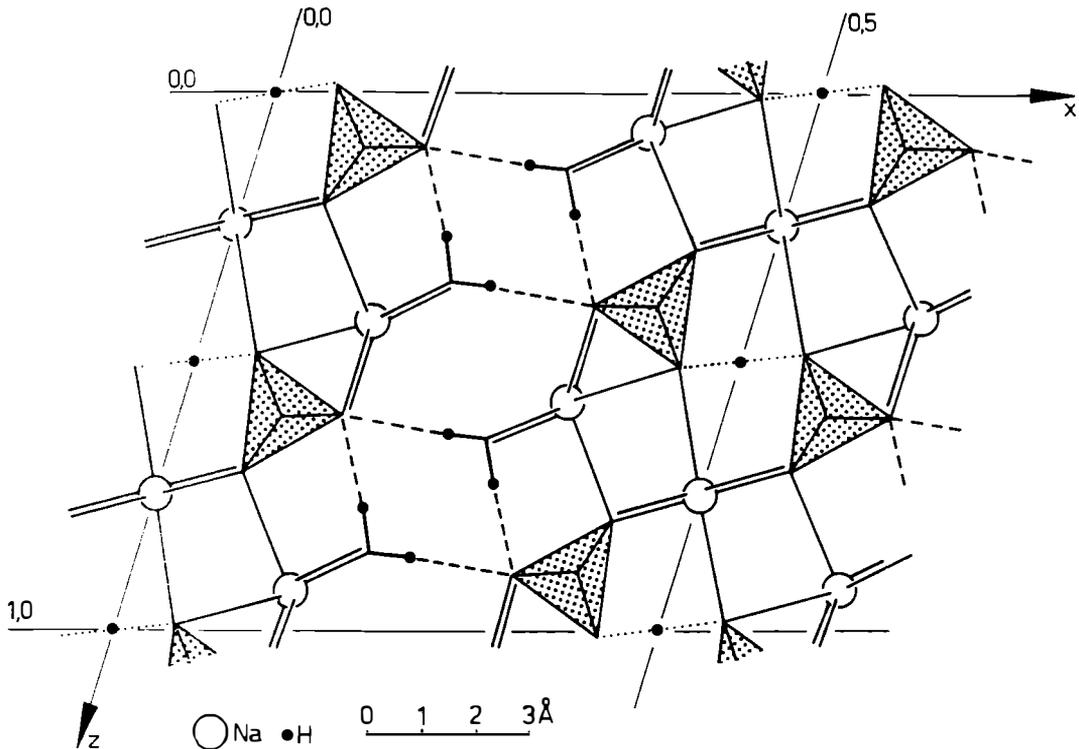


Abb. 1. Projektion der Kristallstruktur des Minerals Trona parallel $[010]$. Die Wasserstoffatome der H-Brücke zwischen jeweils zwei Karbonatgruppen sind willkürlich, ohne Berücksichtigung der Aufspaltung dieser Punktlage, am Symmetriezentrum eingezeichnet. Die Wasserstoffbrücken, die vom H_2O -Molekül ausgehen, sind gestrichelt, jene zwischen den Atomen O2 (Wasserstoffatom H3) ist gepunktet dargestellt. Zur Aplanarität der CO_3 -Gruppe: Das C-Atom mit den Koordinaten $x/a \sim 0,09$ und $z/c \sim 0,10$ ist aus der durch die drei O-Atome definierten Ebene um $0,0053 \text{ \AA}$ in Richtung der positiven y-Achse (Rechtssystem!) verschoben.

Literatur

- BACON, G.E. & CURRY, N.A. (1956): A neutron-diffraction study of sodium sesquicarbonate. - *Acta Cryst.* 9, 82-85.
- BAUR, W.H. (1970): Hydrogen. 1-A, Crystal chemistry. In: *Handbook of Geochemistry*, Vol. II/1 (K.-H. WEDEPOHL, ed.) Berlin-Heidelberg-New York: Springer.
- BAUR, W.H. (1972): Prediction of hydrogen bonds and hydrogen atom positions in crystalline solids. - *Acta Cryst.* B28, 1456-1465.
- BROWN, C.J., PEISER, H.S & TURNER-JONES, A. (1949): The crystal structure of sodium sesquicarbonate. - *Acta Cryst.* 2, 167-174.
- CANDLIN, R. (1956): Thermal changes in the structure of sodium sesquicarbonate. - *Acta Cryst.* 9, 545-554.
- CHOI, C.S. & MIGHELL, A.D. (1982): Neutron diffraction study of sodium sesquicarbonatedihydrate. - *Acta Cryst.* B38, 2874-2876.
- COCCO, G., FANFANI, L. & ZANAZZI, P.F. (1972): Sodium. 11-A, Crystal Chemistry. In: *Handbook of Geochemistry*, Vol. II/1 (K.-H. WEDEPOHL, ed.) Berlin-Heidelberg-New York: Springer.
- EFFENBERGER, H., KIRFEL, A. & WILL, G. (1983): Untersuchungen zur Elektronendichteverteilung im Dolomit, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. - *Tschermaks Min. Petr. Mitt.* 31, 151-164.
- HEISS, G. & ZEMANN, J. (1985): Elektrostatische Berechnungen an Karbonaten mit aplanaren Karbonatgruppen. - *Z. Krist.* 171, 81-86.
- "INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY CRYSTALLOGRAPHY" (1974): Revised and supplementary Tables, Vol. IV (J.A. IBERS & W.C. HAMILTON, eds.) Birmingham: The Kynoch Press.
- JAROSCH, D. & ZEMANN, J. (1983): On the aplanarity of the nitrate group in inorganic crystals. - *Monatsh. Chem.* 114, 267-272.
- JAROSCH, D. & HEGER, G. (1985): Neutron diffraction refinement of the crystal structure of aragonite. - *Tschermaks Min. Petr. Mitt.* (im Druck).
- PABST, A. (1959): On the hydrates of sodium carbonate, a correction, and the crystallography of trona. - *Am. Mineral.* 44, 274-281.
- ZACHARIASEN, W.H. (1967): A general theory of X-ray diffraction in crystals. *Acta Cryst.* 23, 558-564.
- ZEMANN, J. (1981): Zur Stereochemie der Karbonate. - *Fortschr. Mineral.* 59, 95-116.
- ZOBETZ, E. (1982): Ober die Gestalt von BO_3 -Gruppen. - *Z. Krist.* 160, 81-92.

DIE ANWENDUNG DES GRENZWINKELS DER TOTALREFLEXION UM BRECHUNGSINDIZES
VON KRISTALLEN IM INFRAROTEN ZU BESTIMMEN

von

M. Behmer +)

(eingelangt am 9. Dezember 1985)

Zusammenfassung

In den letzten 20 Jahren hat sich die Verwendung der ATR (attenuated total reflection)-Methode zur Untersuchung der Dispersion des Brechungsindex von Kristallen im infraroten Spektralbereich immer stärker durchgesetzt, sodaß es gerechtfertigt erscheint, die Grundzüge dieser spektroskopischen Methode kurz zu referieren. Dies geschieht sowohl theoretisch an Hand der Diskussion des Snellius'schen Brechungsgesetzes als auch experimentell am Beispiel einer untersuchten Zinkblende aus Spanien.

Die Abbildung 1 stellt die grundsätzliche Anordnung eines Reflexionsexperimentes dar. Das dreidimensionale, orthogonale Laborkoordinatensystem ist dabei in zwei Halbräume geteilt. Üblicherweise gibt man sich den unteren Halbraum durch den zu untersuchenden Kristall vor und den oberen durch ein frei wählbares ATR-Medium (Luft, KRS-5, Si, Ge, etc.).

Eine unter dem Winkel α einfallende elektromagnetische Welle, deren elektrischer Feldvektor entweder parallel (TM-Geometrie) oder senkrecht (TE-Geometrie) zur Einfallsebene (= xz-Ebene) polarisiert sein kann, wird im allgemeinen an der Grenzfläche (= xy-Ebene) der beiden Medien sowohl reflektiert als auch in den Kristall hinein gebrochen. Mit Hilfe des Fermat'schen Prinzips läßt sich das Snellius'sche Brechungsgesetz

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{n_2}{n_1} \quad (1)$$

elegant in wenigen Schritten durch Lösung einer Extremwertaufgabe herleiten.

Faßt man Gl. (1) als Bestimmungsgleichung von $\sin \alpha$ auf, so ist zu fragen, ob ein Winkel β existiert, bei dem der $\sin \alpha$ einen extremen Wert annimmt. Die elementare Lösung dieses Problems ergibt, daß für $\beta = 90^\circ$ ein Maximum des $\sin \alpha$ existiert und Gl. (1) in den Spezialfall

$$\sin \alpha = \frac{n_2}{n_1} \quad (2)$$

übergeht. Das Ergebnis stellt die Gleichung für jenen Winkel dar, ab dem mit größer werdendem Einfallswinkel Licht nicht mehr in den Kristall hinein gebrochen werden kann, sondern an der Grenzfläche vollständig reflektiert wird. Andererseits heißt dies aber auch, daß der Brechungsindex des unteren Halbraumes durch

$$n_2 = n_1 \sin \alpha \quad (3)$$

+) Anschrift des Verfassers:

Dr. Michael Behmer

Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien

Dr. Karl Lueger-Ring 1, A-1010 Wien

gegeben ist. Wählt man n_1 durch ein Medium mit über möglichst große Spektralbereiche praktisch konstantem Brechungsindex und gibt den Einfallswinkel α vor, so stellt sich die grundlegende Frage, bei welcher Frequenz Gl. (3) erfüllt ist. Die Antwort darauf kann mit Hilfe eines IR-Spektrographen und einer ATR-Zusatz-einrichtung, in dem man die sog. Ruben'schen Reststrahlenbanden aufsucht, gegeben werden. Sie entstehen durch die im Infraroten liegenden Eigenfrequenzen von Gitterschwingungen (Phononen). Diese verursachen ihrerseits im Zusammenhang mit den dielektrischen und gitterdynamischen Eigenschaften eines Kristalles in diesem Spektralbereich die Dispersion der polaren Gitterwellen (Phononpolaritonen, Volumenpolaritonen) mit der die des Brechungsindex ursächlich verbunden ist. Aus der bei Wahl verschiedener oberer Halbräume und Einfallswinkel zu beobachtenden Frequenzverschiebung der oberen Flanken der Reststrahlenbanden lassen sich durch Bestimmen der Wendepunkte jene Frequenzen, bei der die Reflexion vollständig (d. h. total) wird, ermitteln. Dadurch ist mit Ausnützung von Gl. (3) die Dispersion des Brechungsindex im Infraroten leicht ausmeßbar.

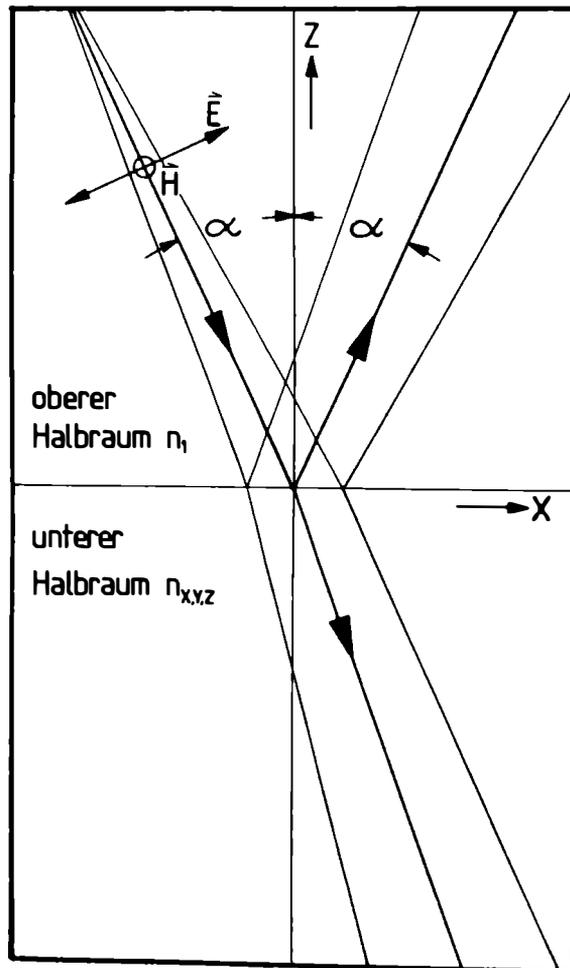


Abb. 1. Prinzipielle Meßanordnung eines Reflexionsexperimentes in TM-Geometrie. Die Y-Achse steht senkrecht auf der Papierebene. Die TE-Geometrie ergibt sich durch Vertauschung der Feldvektoren E und H.

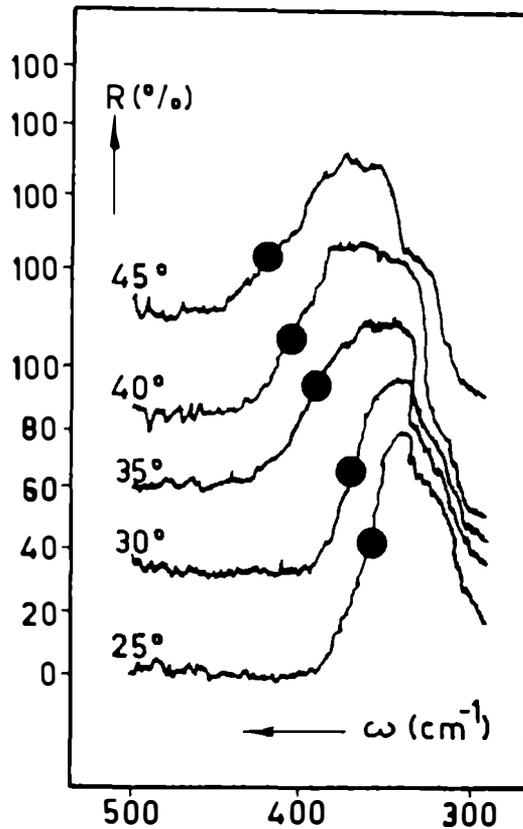


Abb. 2. In TM-Geometrie, mit KRS-5 als ATR-Medium unter verschiedenen Einfallswinkeln registrierte IR-Reflexionsspektren einer Zinkblende aus Spanien. Die auf den Flanken der Reflexionsspektren eingetragenen Punkte markieren jene Frequenzen bei denen, unter den gewählten Meßbedingungen, die Reflexion vollständig (total) wird.

In Abbildung 2 sind unter Verwendung von KRS-5 ($n_1 = 2,38$) bei verschiedenen Einfallswinkeln in TM-Geometrie registrierte IR-Reflexionsspektren einer Zinkblende aus Spanien dargestellt. Wie ersichtlich besitzt das kub. ZnS nur eine einzige Reststrahlenbande und damit auch nur eine einzige infrarotaktive Gitterschwingung. Die in den Spektren auf den oberen Flanken eingetragenen Punkte markieren jene Frequenzen, bei der die Reflexion bezüglich des gewählten n_1 und α total wird. Die aufgrund der Messung erhaltene Dispersion des Brechungsindex der Zinkblende in diesem Spektralbereich zeigt die Abbildung 3. Bemerkenswert ist, daß der Verlauf der Dispersionskurve lange relativ flach ist und erst knapp vor dem Frequenzbereich der Reststrahlenbande sehr steil wird. Es ist dies ein Verhalten, wie es Helmholtz bereits voriges Jahrhundert durch Einführung von Oszillatoren annahm, um die in der Maxwell'schen Theorie nicht enthaltene Dispersion des Brechungsindex zu erklären. Die Grundidee dabei ist die Vorstellung eines bewegungsfähigen gebundenen Systems (d.h. eines Oszillators, also z.B. eines Kristallgitters), daß durch eine einfallende elektromagnetische Welle in einen Resonanzzustand versetzt wird. Die zu lösende Aufgabe besteht nun darin, anzugeben wie sich die Phasengeschwindigkeit der sich im System (Kristallgitter) ausbreitenden polaren Gitterwellen bei Annäherung an die bzw. bei Entfernung von den Eigenfrequenzen des Kristallgitters verhält. Dies erreicht man durch

Einführung sog. Resonanzterme. Im Falle der Existenz einer einzigen Reststrahlenbande erhält man, in Einheiten der Lichtgeschwindigkeit c ausgedrückt, für die Phasengeschwindigkeit der polaren Gitterwellen die Gleichung

$$v_p = \frac{1}{\sqrt{\epsilon^\infty \frac{\omega_{Lo}^2 - \omega^2}{\omega_{To}^2 - \omega^2}}} \quad (4).$$

In Gl. (4) bedeuten:

- ϵ^∞ = die hochfrequente Dielektrizitätskonstante,
- ω_{Lo} = die longitudinal optische Eigenfrequenz des Kristallgitters,
- ω_{To} = die transversal optische Eigenfrequenz des Kristallgitters und
- ω = die Kreisfrequenz der einfallenden elektromagnetischen Welle.

Alle angeführten Parameter (d.s. $\epsilon^\infty, \omega_{Lo}, \omega_{To}$) können mit Hilfe der ATR-Methode auf experimentellem Weg bestimmt werden. Für die untersuchte Zinkblende ergaben sich folgende Werte:

$$\begin{aligned} \epsilon^\infty &= 4,00 \\ \omega_{Lo} &= 350 \pm 5 \text{ [cm}^{-1}\text{]} \\ \omega_{To} &= 311 \pm 5 \text{ [cm}^{-1}\text{]}. \end{aligned}$$

Nimmt man jetzt die Definition des Brechungsindex

$$n = \frac{\text{Phasengeschwindigkeit des Lichtes im Vakuum}}{\text{Phasengeschwindigkeit des Lichtes im Medium}} \quad (5)$$

zu Hilfe, so erhält man aus Gl. (5) durch Umformen und geeignetes Einsetzen von Gl. (4) in Gl. (5) einen Ausdruck für die Dispersion des Brechungsindex

$$n(\omega) = \sqrt{\epsilon^\infty \frac{\omega_{Lo}^2 - \omega^2}{\omega_{To}^2 - \omega^2}} \quad (6).$$

Mit Gl. (6) ist man in der Lage, das Verhalten des Brechungsindex bei Annäherung an die bzw. bei Entfernung von den Eigenfrequenzen des Kristallgitters zu beschreiben. Die in Abbildung 3 dargestellten gemessenen Brechungsindizes liegen im Rahmen der Meßgenauigkeit der ATR-Methode stets auf der nach Gl. (6) berechneten Dispersionskurve des Brechungsindex der Zinkblende aus Spanien.

Abschließend läßt sich also feststellen, daß mit Hilfe der ATR-Methode durch Ausnützung des Grenzwinkels der Totalreflexion die Dispersion des Brechungsindex im Infraroten sehr einfach gemessen werden kann. Darüberhinaus ist es möglich, bei entsprechender Zugrundelegung theoretischer Vorstellungen über das Dispersionsverhalten polarer Gitterwellen, die Dispersion des Brechungsindex aus experimentell bestimmten Parametern zu berechnen und mit dem ATR-Experiment quantitativ zu vergleichen.

Danksagung

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Dr. J. Zemann für seine Förderung der Arbeit, für Diskussionen und für seine zahlreichen konstruktiven Beiträge. Mein Dank gilt ferner den Herren Prof. Dr. J. Derkosch und Dr. W. Mikenda für die Bereitstellung der ATR-Zusatzeinrichtung. Meinem Freund Doz. Dr. R. Claus (Ludwig-Maximilians-Universität München) bin ich zu ganz besonderem Dank verpflichtet, denn ohne ihn wäre es nicht zu dieser Arbeit gekommen.

Die Arbeit wurde in dankenwerter Weise vom österreichischen Fond zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt (Projekt Nr. P 3735).

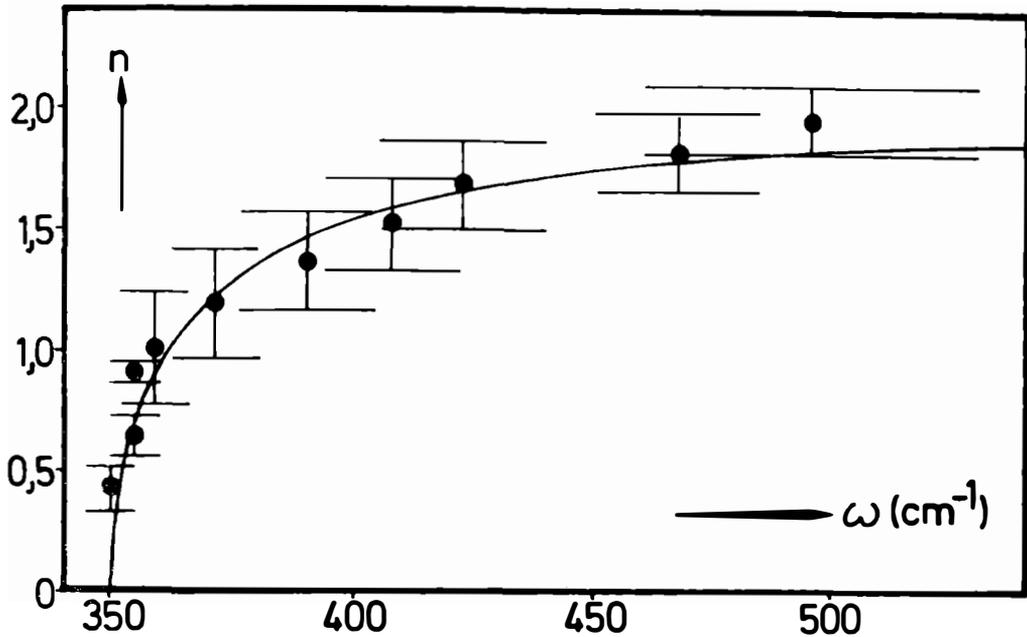


Abb. 3. Gemessene (Meßpunkte mit Fehlerbalken) und gerechnete (durchgezeichnete Kurve) Dispersion des Brechungsindex einer Zinkblende aus Spanien im Frequenzbereich der longitudinal optischen Eigenfrequenz des Kristallgitters.

Literatur zur Optik

- M. BORN, Optik, Ein Lehrbuch der elektromagnetischen Lichttheorie, 3. Aufl., Springer Verlag (1972)
- A. SOMMERFELD, Optik, Vorlesungen über Theoretische Physik, Bd. 4, Nachdruck d. 3. durchges. Aufl., Verlag Harri Deutsch (1978)

Literatur zur Polaritonentheorie

- M. BORN, K. HUANG, Dynamical Theory of Crystal Lattices, Clarendon Press, Oxford (1954)
- K. HUANG, Proc. Roy. soc. A208, 352 (1951)
- R. CLAUS, Phys. Stat. Sol. (b) 100, 9 (1980)

Literatur zur ATR-Methode

- N.J. HARRICK, Internal Reflection Spectroscopy, Interscience Publ., J. Wiley & Sons, New York (1967)
- R. CLAUS, L. MERTEN, J. BRANDMOLLER, Tracts in Modern Physics 75, 178 (1975)
- M. BEHMER, R. CLAUS, Phys. Rev. B30, 4800 (1984)
- M. BEHMER, Fortschr. d. Mineralogie 62, Beiheft 1, (1984)
- M. BEHMER, Die Anwendung der ATR-Methode in der Mineralogie, Thesis Universität Wien (1985)

DER ZUSAMMENHANG ZWISCHEN DER STRUKTUR, DER LAGE DER OPTISCHEN INDIKATRIX
UND DES ELLIPSOIDES DER WÄRMELEITFÄHIGKEIT BEI GIPS, $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ MONOKLIN

von

M. Wildner +)

(eingelangt am 21. Jänner 1986)

Die Struktur von Gips ist bereits seit einiger Zeit gut untersucht, doch gibt es in der Literatur aufgrund verschiedener Aufstellungsmöglichkeiten oft unterschiedliche Angaben (siehe Tab. 1).

Es schien daher angebracht, bezogen auf die neueste Strukturuntersuchung, die Lage der kristallographischen Achsen, der optischen Indikatrix und der Richtung der besten Wärmeleitfähigkeit zueinander zusammenfassend darzustellen.

Für die vorliegende Arbeit wurde die Aufstellung von Bragg, 1937 (Atoji & Rundle, 1958; Cole & Lancucki, 1973): 12/a und die Gitterkonstanten von Cole & Lancucki, 1973: $a = 5,67 \text{ \AA}$, $b = 15,201 \text{ \AA}$, $c = 6,533 \text{ \AA}$, $\beta = 118^\circ 36'$ übernommen.

Tab. 1: Angaben verschiedener Autoren über Raumgruppe bzw. Aufstellung und Gitterkonstanten von Gips.

+) Keine Angaben in der Originalliteratur; nach Deer et al., 1962 ist die Zelle von Goßner, 1937 F-zentriert, die Zelle von de Jong & Bouman, 1939 A-zentriert.

Autor	RG bzw. Aufstellung	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β	Z
Onorato, 1929	C2/m	10,47	15,15	6,51	151°33'	4
Wooster, 1936	C2/c	10,47	15,15	6,51	151°33'	4
Bragg, 1937	I2/a	5,67	15,15	6,51	118°23'	4
Goßner, 1937	- +)	10,47	15,15	6,28	98°58'	8
de Jong & Bouman, 1939	- +)	5,63	15,15	6,23	113°50'	4
Strunz, 1942	A2/a	6,51	15,15	6,28	127°24'	4
Atoji & Rundle, 1958	I2/a	5,68	15,18	6,52	118°23'	4
Cole & Lancucki, 1973	I2/a	5,67	15,201	6,533	118°36'	4
		a	1	c		
morphologisch		0,69	1	0,41	98°58'	(8)

Die Untersuchungen wurden an einem Kristall aus Hallein, Österreich, durchgeführt. Zur Ermittlung der kristallographischen Achsen wurden Precession-Aufnahmen der 0. bis 3. Schicht mit Mo- und Ag-Strahlung angefertigt. Die Aufnahmen zeigen auch schwache unerlaubte Reflexe, die auf parallele Verwachsung bzw. Verzwilligung mit (010) als Verwachsungsebene zurückgeführt werden müssen. Die Richtung der b-Achse war Präzessionsachse. Aus den Aufnahmen konnte daher die Richtung der a- und c-Achse bestimmt und auf den Kristall übertragen werden. Aus der Aufnahme der 0. Schicht wurden folgende Gitterkonstanten ermittelt: $a = 5,69(1) \text{ \AA}$, $c = 6,53(1) \text{ \AA}$, $\beta = 118^\circ 30'(10)'$

+) Anschrift des Verfassers:

Manfred Wildner

Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien

Dr. Karl Lueger-Ring 1, A-1010 Wien

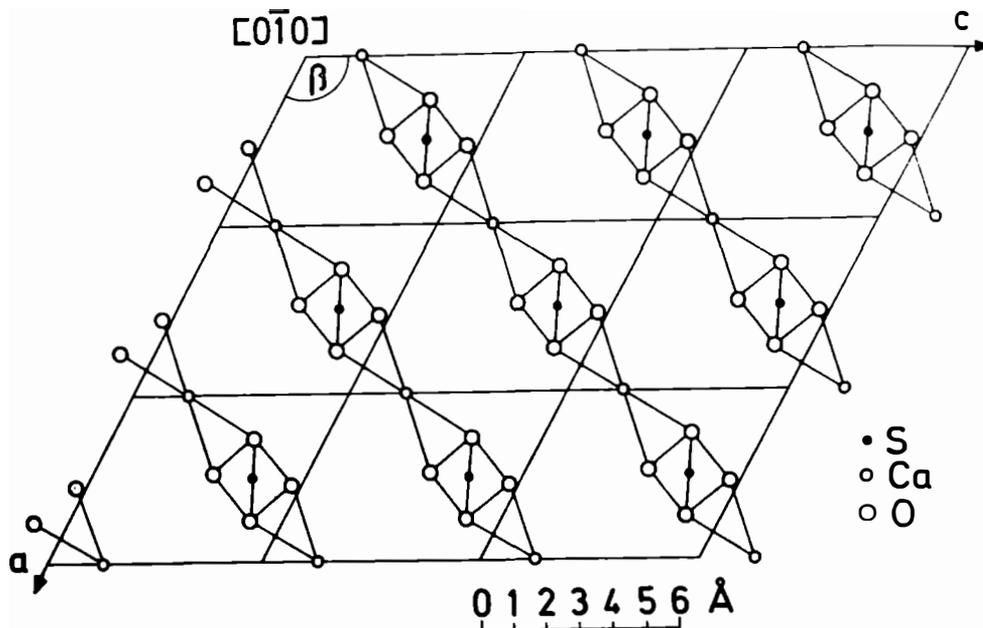


Abb. 1: Schematische Projektion senkrecht auf $(0\bar{1}0)$. Sie zeigt eine aus CaSO_4 Ketten aufgebaute Schicht.

Gips besitzt eine ausgeprägte Schichtstruktur. Je Elementarzelle liegen vier CaSO_4 -Schichten, zu zwei Doppelschichten zusammengefaßt, senkrecht zur b -Achse. Diese Schichten werden wiederum von parallelen CaSO_4 -Ketten gebildet. Die Ketten schließen mit der positiven a -Achse einen Winkel von $66,10^\circ$ und mit der positiven c -Achse einen Winkel von $52,50^\circ$ ein (s. Abb. 1).

Das Ca-Atom ist 8-koordiniert. Jedes Ca hat vier Bindungen zu je zwei Sauerstoffatomen benachbarter $(\text{SO}_4)^{2-}$ -Tetraeder innerhalb einer Kette (und innerhalb einer Schicht) mit $2,528 \text{ \AA} \times 2$ und $2,544 \text{ \AA} \times 2$, weiters zwei Bindungen zu Sauerstoffen zweier H_2O -Moleküle mit $2,380 \text{ \AA} \times 2$, und noch zwei Bindungen zu jeweils einem Sauerstoffatom zweier $(\text{SO}_4)^{2-}$ -Tetraeder der unmittelbar benachbarten Schicht mit $2,378 \text{ \AA} \times 2$ (Cole & Lancucki, 1973). Die beiden letzteren Bindungen bewirken den Zusammenhalt von zwei Schichten zu einer Doppelschicht (s. Abb. 2).

Von Doppelschicht zu Doppelschicht gibt es nur Wasserstoffbrückenbindungen, und zwar zu Sauerstoffen von $(\text{SO}_4)^{2-}$ -Gruppen. Das zeigt sich am Kristall in der sehr vollkommenen Spaltbarkeit senkrecht zur b -Achse.

Der $(\text{SO}_4)^{2-}$ -Tetraeder im Gips ist verzerrt und seine Symmetrie ist zu einem tetragonalen Bisphenoid erniedrigt. Der Grund dafür sind wahrscheinlich die unterschiedlichen Bindungsverhältnisse um verschiedene Sauerstoffatome (Cole & Lancucki, 1973).

Nach Ermittlung der kristallographischen Achsen und Übertragung auf den Kristall wurden an demselben Kristall die optischen Bestimmungen vorgenommen. Aufgrund der unterschiedlichen Aufstellungsmöglichkeiten gibt es in der Literatur uneinheitliche und unklare Angaben über die Lage der Indikatrix, die Werte der Brechungsindices stimmen jedoch gut überein, ebenso sind die Wahl der optischen Achsenebene und die Lage von n_y parallel zur b -Achse einheitlich (siehe Tab. 2).

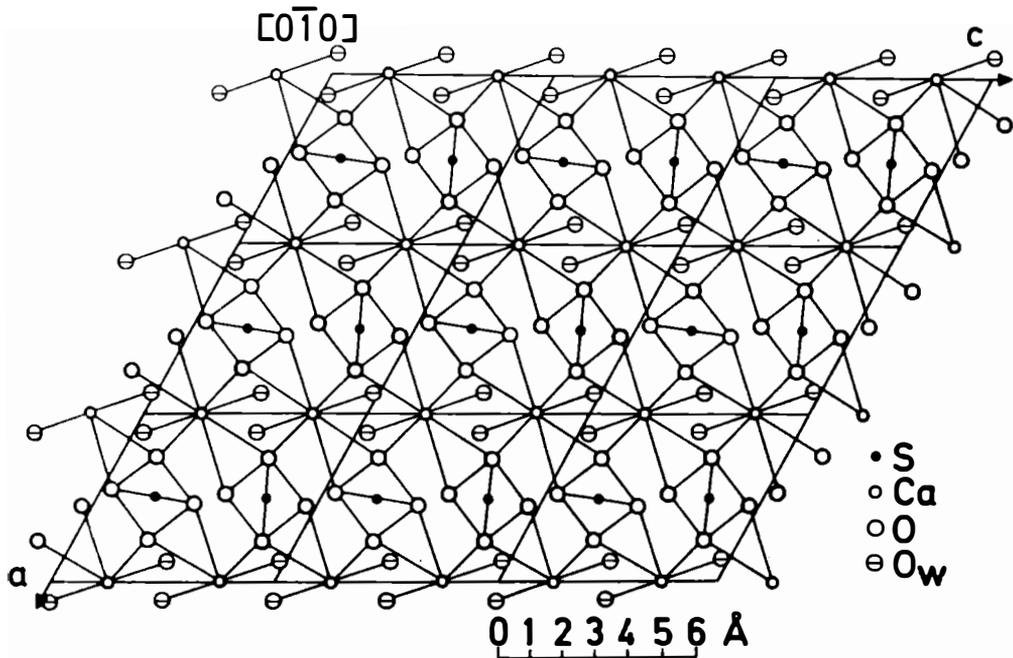


Abb. 2: Schematische Projektion einer Doppelschicht und Koordinationsverhältnisse um Ca^{2+} O_w : Sauerstoff des H_2O -Moleküls.

Tab. 2: Angaben verschiedener Autoren über Größe der Brechungsindices und Lage der optischen Achsenebene.

Autor	n_x	n_y	n_z	OAE
Tröger, 1971; Correns, 1968	1,5205	1,5226	1,5296	(010)
Ramdohr & Strunz, 1978	1,521	1,523	1,530	(010)
Deer et al., 1962	1,519-	1,523-	1,529-	(010)
	1,521	1,526	1,531	
Dana, 1951	1,5207	1,5230	1,5299	(010)

Für die Richtung von n_x und n_z wurde gefunden:
 n_x schließt mit der positiven a-Achse einen Winkel von ca. 104° und mit der positiven c-Achse einen Winkel von ca. $14,5^\circ$ ein. n_y liegt parallel der b-Achse (s. Abb. 3). Mit einem Jelliey-Refraktometer wurde mittels der Immersionsmethode in Na-Licht für $n_x = 1,519$ und für $n_z = 1,528$ bestimmt.

Nachdem die Lage der Indikatrix und der kristallographischen Achsen bestimmt war, schien es noch interessant, in welcher Richtung beim Gips die beste Wärmeleitfähigkeit liegt. Zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit in der Ebene (010) wurden dünne Spaltblättchen von Gips mit einer dünnen Wachsschicht einseitig überzogen und dann von der Unterseite einer punktförmigen Wärmequelle ausgesetzt. Aus der Aufschmelzfigur des Wachses konnte die Richtung der besten Wärmeleitfähigkeit ungefähr bestimmt werden. Sie stimmt im Rahmen der Meßgenauigkeit mit der Richtung der CaSO_4 -Ketten überein. Es wurden sechs Bestimmungen an verschiedenen

Gipsproben vorgenommen. Der Mittelwert dieser Messungen weicht um ca. 40° von der CaSO_4 -Kettenrichtung ab (s. Abb. 3). Die Wärmeausbreitungsfläche ist in guter Annäherung elliptisch.

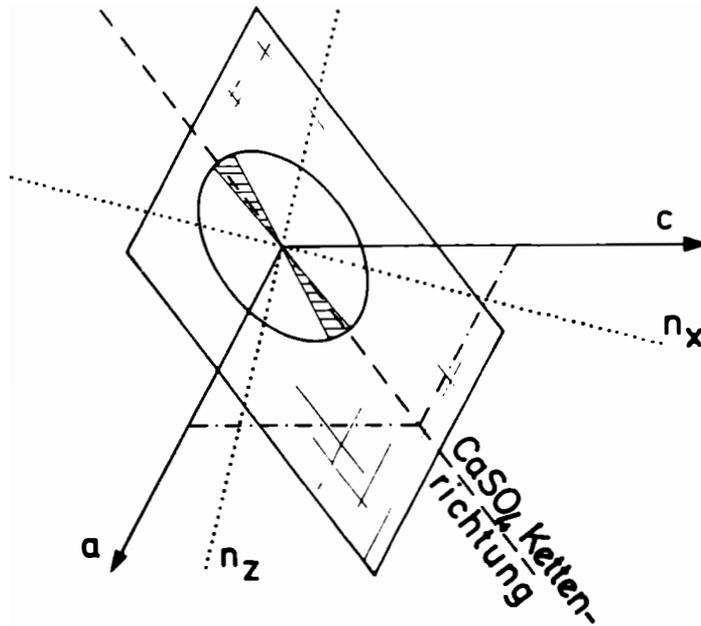


Abb. 3: Schematische Zeichnung eines Gips-Spaltstückchens.
 Übersicht über Spaltbarkeit, Lage der kristallographischen Achsen,
 der optischen Indikatrix und der Ellipse der Wärmeleitfähigkeit.
 strichpunktiert: Elementarzelle
 schraffiert: Bereich, in dem die Richtungen der besten Wärmeleitfähigkeit von sechs verschiedenen Gipsproben liegen.

Literatur

- ATOJI, M., RUNDLE, R.E. (1958): Neutron Diffraction Study of Gypsum, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. J. Chem. Phys. 29, 1306-1311.
- BRAGG, W.L. (1937): Atomic Structure of Minerals. New York: Cornell Univ. Press.
- COLE, W.F., LANCUCKI, C.J. (1974): A Refinement of the Crystal Structure of Gypsum $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Acta Cryst. B30, 921-929.
- CORRENS, C.W. (1968): Einführung in die Mineralogie. Berlin-Heidelberg-New York: Springer.
- DANA, S.D. (1951): Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., Vol.II. New York: John Wiley & Sons.
- DEER, W.A., HOWIE, R.A., ZUSSMAN, J. (1962): Rock forming Minerals, Vol. 5. London: Longmans
- GOSSNER, B. (1937): Ober Sulfate und Phosphate mit ähnlichen Kristallgittern. Z. Krist. 96, 488-492.

- HAMMER, V. (1985): Zusammenhang zwischen Raumgruppe und Lage der Indikatrix bei Anhydrit. Mitt. Österr. Miner. Ges. 130, 5-8.
- JONG, W.F. de, BOUMAN, J. (1939): Das reziproke und das Bravais'sche Gitter von Gips. Z. Krist. 100, 275, 276.
- ONORATO, E. (1929): Über den Feinbau des Gipses. Z. Krist. 71, 277-325
- RAMDOHR, P., STRUNZ, H. (1978): Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie. Stuttgart: Enke.
- TRÜGER, W.E. (1971): Optische Bestimmung der gesteinsbildenden Minerale, 4. Auflage. Stuttgart: Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung.
- WOOSTER, W.A. (1936): On the Crystal Structure of Gypsum, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Z. Krist. 94, 375-396.
- ZEMANN, J. (1983): Mineralogie der Sulfate. Mitt. Österr. Miner. Ges. 129, 54-59.

BEOBACHTUNGEN AM QUARZ IN TEKTONISCHEN SCHERZONEN
DER NÖRDLICHEN KREUZECKGRUPPE / KTN.

von

F. W. Marsch +)

(eingelangt am 18. April 1986)

Vorwort

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, verschiedene Ausbildungsformen am Quarz in den Paragneisen und Glimmerschiefern des ostalpinen Altkristallins zu studieren. Die unterschiedlichen Ausbildungen werden als Ergebnis verschieden starker Deformation bzw. Rekristallisation unter wechselnden Temperaturbedingungen interpretiert. Einen wesentlichen Beitrag bei der Interpretation leistet auch die Untersuchung des c-Achsengefüges. Grundlage dieser Arbeit sind detaillierte geologische Aufnahmen in einem Wasserbeileitungsstollen (Frässtollen Wöllabachbeileitung) sowie eine Obertagekartierung in der nördlichen Kreuzeckgruppe. Die im folgenden mitgeteilten Ergebnisse gehen im wesentlichen auf Beobachtungen unter dem Mikroskop zurück. Eine Zusammenfassung zeigt Abb. 1a, b. Die vorliegende Arbeit stellt einen Auszug aus der Dissertation F. W. MARSCH (1985) dar.

Deformation und Rekristallisation

(1) Altkörner bilden seltene "Inseln" (\emptyset bis 4 mm) mit \pm isometrischem Umriß. Sie "schwimmen" als tektonisch angegriffene Relikte in der Masse der Körner (3) und (5) (vgl. Abb. 1a, b).

Die Deformation äußert sich in undulöser Felderung. Mit der Korngröße der Altkörner steigt auch das Ausmaß der Verbiegung von Gitterebenen. Die so entstandenen Zwickel - als Subkörner ihres Mutterkorns noch im Verband erhalten - sind keilförmig elongiert (Länge/Breite-Verhältnis = 1 : 5) und // geregelt. Ihre Orientierung verläuft häufig subnormal zum Schieferungsgefüge des Gesteins. An der Korngrenze der Altkörner - meist im Druckschatten angereichert - finden sich Körner (5). Fortschreitende Rekristallisation bewirkt schließlich Züge einzelner Rekristallite an der Korngrenze der Subkörner. Jene verbinden einander perlenschnurartig zu Ketten, womit das Altkorn zerfällt. Gewöhnlich sind mehrere Scharen von Ketten miteinander netzwerkartig verstrickt, wobei eine Schar eine Vormacht erkennen läßt. Sind feine Fluideinschlüsse erkennbar, so ordnen sich diese bevorzugt // den Ketten kleinkörniger Rekristallite (5) an.

Korngrenzen sind u.d.M. nicht erkennbar oder sie sind ebenflächig entwickelt. Die genannten Altkörner sind immer im Quarz eingebettet. Sie sind somit auf quarzitisches Lagen (Mächtigkeit bis mehrere cm) beschränkt. Beobachtet wurden sie in Myloniten von Paragneisen und Schiefergneisen.

Sehr selten ist spindelförmige Deformationslamellierung ausgebildet, die auch unter parallelen Polarisatoren sichtbar ist: Sie kann nur einschichtig und sehr schwach entwickelt sein. Bei zunehmender Deformation bilden sich zahlreiche sub-//Spindeln oder Schnüre, die ähnlich Perthiten im Kalifeldspat (EXNER, 1949) aussehen können. Auch mehrere Scharen solcher Spindeln können entwickelt sein, was schließlich zum Kornzerfall führt.

+) Anschrift des Verfassers:

Dr. Friedrich Wolfgang Marsch
ÖMV-AG, Techn. Direktion Gewinnung - Geologie
Hintere Zollamtstraße 17, A-1030 Wien

Die Deformationslamellen können einen Hinweis auf die Lage der Druckspannung geben.

Im untersuchten Gebiet ist die Deformationslamellierung in der oben beschriebenen Ausbildung offensichtlich ein seltener Sonderfall. Solche Lamellen entwickeln sich im Zuge später und kühler Deformation.

Anschließend erfolgte also keine weitere Verformung und keine höhere thermische Aufheizung - die Lamellen wären sonst verschwunden. Ausgelöscht werden sie durch Felderung oder/und Rekristallisation. Analoge Beobachtungen können an bläschenförmigen Poren (feinste Fluideinschlüsse) angestellt werden (s.u.).

Einzelne größere s-//gelängte Körner zeigen Achsenverlagerung in undulös gefeldertem Quarz. Jede Kurve im Korngefügediagramm entspricht einem Korn und somit einem Gitteraggregat aus mechanisch, infolge Streß gebildeten Unterindividuen (= Punkte im Korngefügediagramm). Diese berühren einander so, daß die gebrochene Kurve Nachbarn verbindet (vgl. SANDER, 1950; S. 346, 356). Der Verlauf dieser Kurve ist annähernd tangential im randnahen Bereich des Korngefügediagrammes, annähernd radial im zentralen Bereich. Die Lage dieser Kurve ist bei homogener rotationaler Deformation sub-// den beiden Ästen des Kreuzgürtels. Der mittlere Winkel zwischen diesen Kurven ist gleich dem Öffnungswinkel dieses Kreuzgürtels. Deutlicher entwickelt ist dabei der überbesetzte Ast des Kreuzgürtels.

Im Extremfall kann so ein einzelnes undulös gefeldertes Altkorn den Sinn der Deformation andeuten.

(2) Quarze in dünnen Zeilen ($d \leq 1$ mm) sind zwischen Hellglimmerlagen eingebettet ("Quarz-in-Muskowitgefüge") und so vor der tektonischen Beanspruchung weitgehend geschützt. Die Undulosität ist oft weich und gleichmäßig über das ganze Korn verlaufend.

Die Beobachtungen stammen aus glimmerreichen Lagen in Paragneisen und Glimmerschiefern. Diese Lagen enthalten s-// dünne Quarzzeilen. Der Korndurchmesser der Quarze ist $< 0,5$ mm; das Länge-Breite-Verhältnis 2 : 3.

Die Einzelkörner sind geringfügig in s gelängt. Ihre Korngrenze zu den Hellglimmern ist immer ebenflächig ausgebildet, während jene, die zwei benachbarte Quarzkörner verbindet, meist verzahnt ist. Selten und nur untergeordnet ist kleinkörnige Rekristallisation (5) erkennbar. Sie erfolgt an der verzahnten Suturlinie. Diese verläuft meist in spitzwinkeligem bis schleifendem Verschnitt zur Schieferung, vorgegeben durch das Glimmergefüge. Fluideinschlüsse sind nicht erkennbar. Im gleichen Schriff zeigt das Glimmergefüge mäßige Deformationserscheinungen, die schlecht verheilt sind.

(3) Die im Gestein verteilten Körner - wie in unveränderten, nicht mylonitisierten Paragneisen außerhalb der Scherzonen häufig - sind gewöhnlich elongiert (längster Durchmesser 1 mm; Länge : Breite-Verhältnis 1 : 5). Ihre Korngrenzen gegenüber Glimmer und Plagioklas sind ebenflächig entwickelt, gegen andere Quarzkörner hingegen \pm stark verzahnt. Die Ausbildung der Suturlinie beginnt mit einer leichten Wellung (geringe und wärmere Deformation) oder mit gezackter, unregelmäßiger Ausbuchtung (kühlere Deformation).

Bei fortschreitender homogener und kühler Deformation werden die so abgetrennten Subindividuen selbständig: Die harte Undulosität schiebt von Keil zu Keil. Die Keile haben meist dreieckigen bis parallelogrammartigen (spindel-, faserförmigen) Umriss und schneiden das s schleifend: Randlich kann es zur kleinkörnigen Rekristallisation (5) kommen.

Bei fortschreitender heftiger und wärmerer Deformation kommt es zu weiterer und stärkerer Elongation (längster Durchmesser 5 mm; Länge : Breite-Verhältnis = 1 : 10 bis 1 : 20). Erfolgt kleinkörnige Rekristallisation, kommt es zur Abtrennung der einzelnen jungen Körner, deren perlenkettenförmige Aneinanderreihung (5) // dem neuen s folgt. Ist auch die Anordnung der Einzelkörner dem alten s // so deutet der Verlauf der Gesamtheit dieser deformierten Körner ein jüngeres s an.

(4) Kommt es lokal zu keiner feinkörnigen Kristallisation, so erfolgt Auswahl- und extreme Elongation (längster Durchmesser > Dünnschliff; Länge : Breite-Verhältnis bis 1 : 100). Beobachtet werden kann eine von einem Ende des Kornes zum anderen laufende weiche Undulosität.

U.d.M. ist im Extremfall nur ein schmaler Streifen (subnormal s) in Auslöschung sichtbar, der nun der Länge nach über das in maximaler Aufhellung befindliche Korn läuft. Diese Körner stellen extrem beanspruchte Relikte dar, die gelegentlich am Rand von feinkörnig rekristallisierten Quarzgängen in Pseudotachyliten vorkommen. Feinste Fluideinschlüsse sind nur im randlichen Bereich des Ganges vorhanden und zu langen s-// angeordnet.

(5) Gleichkörnig-feinkörnige Rekristallisation in Form des "Mörtelgefüges" ist in Glimmerschiefern und manchen Pseudotachyliten oft zu beobachten. In Para- und Pegmatitgneisen ist feinkörnige Rekristallisation selten und nur in manchen Bereichen in fleckhafter Verteilung zu beobachten. In Amphiboliten wurde sie nicht gefunden.

Die Einzelkörner sind Ausdruck einer verheilend wirkenden Blastese, wobei natürlich auch die Wegigkeit der fluiden Phase eine entscheidende Rolle spielt. Sie können winzig klein sein ($\emptyset < 0,1$ mm) und infolge Undulosität sind die optischen Achsen nur schwer einzumessen.

Gewöhnlich beträgt ihr Durchmesser 0,1 mm und es ist polygonaler und isometrischer Umriß erkennbar. Diese Körner sprossen an den Quarz-Quarz-Korngrenzen der vorher (1), (2), (3), (4) genannten Körner. Quarzzeilen in Glimmerschiefern sind manchmal ausschließlich von solchem jungen Rekristallisat erfüllt. In Pseudotachyliten sind auch zu Linsen boudinierte Lagen feinkörnigen Rekristallisates ("Augen") erkennbar. Synkristalline Deformation erscheint möglich.

Das Glimmergefüge läßt im gleichen Dünnschliff nach schlecht verteilter plastischer Deformation manchmal noch eine leichte Kinkung erkennen.

Zeigen die zahlreichen feinkörnigen Rekristallisate eine schwache // Längung (Eiform), so erfolgt Wachstum im Streißfeld. Es kann dann ein vom Gesamt-s (= Hellglimmer-s) des Gesteins abweichendes jüngeres Quarz-s (schwache Elongation der Feinkörner) erkannt werden. Außerst selten sind diese Körner in sehr feinkörnigen Gesteinen verzahnt und zeigen dann Eigenschaften ähnlich den Quarzen (3): postkristalline Deformation.

(6) Körnige polygonale Kristallisation - wesentlich gröber als (5) - wurde nur sehr selten beobachtet. Der Durchmesser beträgt maximal 0,5 mm. Die Körner sind isometrisch mit ebenen Korngrenzen.

Die Textur kann gleichkörnig sein. Die Anordnung erfolgt in bis 3 mm mächtigen Lagen gemeinsam mit anderen Mineralen (Epidot, Plagioklas, Biotit usw.). Das Gefüge ist mosaikartig und wird als primär angesehen: Das Vorkommen ist auf einzelne Amphibolite beschränkt, die - in Form megaskopischer gepanzelter Relikte (Härtlinge) - das älteste Gefüge manchmal unverändert bis heute erhalten konnten. Einschlüsse sind nicht eingeregelt und lassen keine Orientierung erkennen. Bereiche mit stärkerer Einschlußführung und solche mit geringerer sind zu erkennen. Die Körner sind in der Regel nicht undulös und löschen spiegelglatt aus.

Die Textur kann auch gleichkörnig bis ungleichkörnig sein. Die Anordnung erfolgt in lokalen Zwickeln (\emptyset bis 4 mm). Beobachtet wird in diesen Zwickeln nur Quarz oder Quarz und Plagioklas. Das Gefüge wird als sekundär angesehen: Lokale Blastese von Quarz bildet "Augen" entlang mächtiger Bewegungszonen, wobei die Kristallisation die Deformation weitgehend überdauert hat. Das Vorkommen ist auf Orthogneise beschränkt. Neben diesen Quarzkörnern kommen auch mehrere andere Ausbildungen - wie im Vorhergehenden beschrieben - auf engem Raum gemeinsam vor. Der Prozeß der letzten Kristallisation hat also selektiv gewirkt.

(7) Quarz in kleinen diskordanten oder konkordanten, nicht deformierten Gängen (Mächtigkeit ≤ 1 cm) - jünger als Quarz im Nebengestein (Paragneise, Glimmerschiefer) - zeigt oft unterschiedliche Ausbildung gegenüber letzteren: Größere Kristalle (längster \emptyset max. 4 mm) bilden die Mehrzahl der Körner. Die Korngrenze gegenüber ihren Nachbarkörnern (Quarz) ist ausgebuchtet und nur gelegentlich und

geringfügig verzahnt. Die Einzelkörnchen sind häufig // orientiert und verlaufen schweifend zum s oder sind subnormal zum Gangstreichen (= subnormal s bei den häufigen Lagergängen) eingeregelt. Im Zuge fortschreitender Deformation kann es unter den gegebenen pT-Bedingungen, dem Zeitfaktor und bei entsprechender Wegigkeit der fluiden Phase zu den genannten Erscheinungen kommen: Elongation, Unduloseität, Feldderung, Verzahnung, randliche beginnende und schließlich weiter fortgeschrittene feinkörnige Rekristallisation.

Die Lagen werden boudiniert, linsenförmig ausgedünnt und schließlich zerrissen. So gebildete "Augen" zerfallen in Glimmerschiefern zu Vielkornaggregaten. Geringe Verzahnung, schwache Unduloseität und kaum Rekristallisation sowie Einschlußzüge subnormal s (s.u.) mit geringem Öffnungswinkel beweisen hier den Schwachwirkungsbereich der postkristallinen Deformation. Ähnliche Erscheinungen zeigen Perlgnese. In Pseudotachyliten rekristallisieren diese Augen vollständig und feinkörnig. Ähnliche Erscheinungen können reliktsch erhaltene Altkörner in Phylloniten zeigen.

Wesentlich ist die Beziehung der Raumlage der Mehrzahl der elongierten Quarzeinzelkörner zur Verteilung und Lage kleinster bläschenförmiger Einschlüsse (\emptyset max. 0,01 mm). Folgende Beobachtungen wurden angestellt:

Keine erkennbaren Einschlüsse in feinkörnigen Rekristalliten ("Mörtelgefüge"), sie sind häufig und zahlreich erkennbar in großen Körnern. Sind Fluideinschlüsse zu Zügen geordnet, so können u.d.M. ein oder mehrere Scharen paralleler Porenzüge unterschieden werden. Parallel derselben beginnt die keilförmige harte Unduloseität, die Subkornbildung und die feinkörnige Rekristallisation. Im idealen Fall verläuft die einzige Schar dieser parallelen Einschlußzüge normal zum Gangstreichen (s.u.). Im Zuge fortschreitender Deformation entwickeln sich mehrere Scharen paralleler Einschlußzüge - meist zwei Hauptscharen. Sie können mit dem Gangstreichen bzw. dem s den gleichen Winkel einschließen, was ausgeprägte Plättung dokumentiert. Je stärker diese ist, umso größer wird der genannte Winkel dieser beiden Scharen und umso kleiner wird der Winkel mit dem s.

Die beiden Scharen können aber auch unterschiedlichen Winkel mit dem s einschließen, was als Folge rotationaler Deformation interpretiert werden muß. Wiederum wird der Winkel - zumindest einer Schar - mit dem s bei fortschreitender Deformation zunehmend größer und gleichzeitig wird diese Schar engständiger. Verlaufen Rupturen parallel dieser Schar, so erfahren sie eine Verdickung (synthetischer Satz sensu VOLL, 1969). Verlaufen sie parallel jener Schar, so erfahren sie eine Dehnung (antithetischer Satz).

Selten können diese Beobachtungen auch an Plagioklasen gemacht werden. Die Einschlußzüge durchsetzen dann ohne erkennbare Veränderung, Versetzung o.ä. Quarz und Plagioklas gleichermaßen. Kann nur eine Porenschar beobachtet werden, tritt folgender Sachverhalt auf:

- (a) Züge normal s: Die Quarze zeigen keine wesentlichen Deformationserscheinungen. Das Gestein hat im untersuchten Bereich also nach Auskristallisation der Gangfüllung keine merkliche Deformation erlebt.
- (b) Züge mit stumpfem Winkel zum s stellen offensichtlich einen Sonderfall bei rotationaler Deformation dar. Der Versetzungssinn kann hier sofort klar erkannt werden. Nur die synthetische Schar scheint ausgebildet.
- (c) Züge parallel s sind das Endstadium in ganz extrem ausgewalzten Quarzkörnern (4). Die Fluideinschlüsse wandern in die Subkorn Grenzen und schließlich an den Rand des Ganges. Das Einzelkorn ist nun frei von Einschlüssen. Erfolgt körnige Kristallisation, so sind neue Fluideinschlüsse regellos verteilt.

Zahlreiche parallele Rupturen - wie oben erwähnt -, die diesen Porenzügen folgen, bilden sich in dieser Raumlage und in diesem "frühen" Stadium der Deformation (Beginn der Deformation abgeleitet aus dem Grad der Quarzdeformation bzw. -rekristallisation) oft bevorzugt in Quarz ab. Im Nebengestein folgen diese Klüftchen nicht diesen beiden Ebenen-Scharen der rotationalen Deformation, sondern der Winkelhalbierenden.

Quarz, empfindlich gegenüber der Deformation, läßt also manchmal an winzigen Einschlußzügen einen neuen beginnenden oder schwach entwickelten Deformationsplan

bereits in einer frühen, im Nebengestein noch nicht kenntlichen Phase erkennen. Ersichtlich ist weiters das Bestreben des Wirtes, die Fremdkörperchen im Zuge der Kristallisation an den Rand und schließlich nach außen zu drängen. Dünne Zeilen (2) mit Quarz können tw. als sedimentär angesehen werden. Quarzreiche Gänge mit einer Mächtigkeit bis mehrere cm dürften Lateralsekretionen aus dem Nebengestein darstellen. Gänge mit einer Mächtigkeit bis zu mehreren Zehnermetern weisen mit ihrer Mineralführung auf eine Herleitung von Plutonen hin.

(8) Quarz als Einschluß in Kristalloblasten der Minerale Kalifeldspat, Plagioklas, Granat, Staurolith ist - wenn vollkommen umschlossen - in der Regel weitgehend geschützt vor den Auswirkungen der Deformation. Ausschließlich gelegentliche weich verlaufende Undulosität wurde in den kleinen xenomorphen Einschlüssen (\emptyset max. 0,2 mm) beobachtet. Keine Porenzüge, Suturlinie, Felderung o.ä.

(9) Kluftquarz - langstengelige Kristalle, Länge max. 2 mm - ist sehr selten. Er erfüllt kleine Hohlräume in jüngeren Pegmatiten.

(10) In der isotropen, glasartigen, teilweise auch im einfach polarisierten Licht dunkel erscheinenden Grundmasse von Pseudotachyliten kann Quarz optisch - wenn keine Devitrifizierung erfolgt - zwar nicht identifiziert werden, läßt sich aber im Handstück aufgrund der MOHS'schen Härte vermuten.

c-Achsengefüge und Interpretation

Wertvolle Hinweise zur Ermittlung des Deformationsplanes sowie weiterer wesentlicher Parameter (TULLIS et al., 1973; WHITE, 1976) kann auch die Untersuchung des Quarzgefüges leisten.

Im untersuchten Bereich zeigt die Quarz-c-Achsenverteilung - optisch mit dem U-Tisch gemessen - charakteristische Unterschiede:

- o bei den einzelnen Korntypen (1) bis (7);
- o in verschiedenen Scherzonen;
- o gegenüber dem Nebengestein.

Im Nebengestein finden sich hauptsächlich primär unregelmäßige Verteilungsmuster. Gelegentlich ist schwache Oberprägung durch Plättung (rhombische Gefüge) oder Scherung (monokline Gefüge) erkennbar.

In Scherzonen wurde beobachtet: Quarz in dünnen Zeilen zeigt infolge orientierten Aufwachsens an Glimmern keine bevorzugte Regelung im Korngefügediagramm.

Extrem elongierte Relikte in Zonen stärkster Deformation zeigen Schiefgürtel mit Rhomben- \pm Prismengleitung.

Die unter kühlen Bedingungen deformierten und häufig im Gestein verteilten \pm elongierten Körner zeigen häufig mäßig geregelte Kreuzgürtel mit geringem Öffnungswinkel. Das ist der häufigste Fall.

Gleichzeitige oder nachfolgende Stauchung verursacht rhombische Gefüge.

Altkörner zeigen bevorzugt Plättung infolge Basalgleitung, was dem jüngsten Deformationsakt zugeordnet wird.

In allen Fällen erfolgt meist gleichzeitig oder nachfolgend teilweise bzw. vollständige gleichkörnig-kleinkörnige Rekrystallisation. Oberdauert die Kristallisation die Deformation, können ältere Gefüge sekundär entregelt und so verwischt werden.

Ideale Beobachtungen gestatten nur Quarz-an-Quarz-Gefüge!

In tektonischen Scherzonen läßt sich so folgender Entwicklungszyklus dokumentieren: Isometrische Altkörner - deformierte Körner - extrem elongierte Individuen - teilweise oder vollständige gleichkörnig-kleinkörnige Rekrystallisation.

	 (1) Isometrische Altkörner	 (2) In dünnen Zellen	 (3) Im Gestein verteilt schwache Deformation		 (4) extrem elongiert
				starke	
Längster \emptyset (mm)	> 1	< 0,5	1	< 5	> 5
Verhältnis Länge:Breite	—	2 : 3	1 : 5	1 : 10 - 1 : 20	1 : 100
Umriss	\pm isometrisch	trapezförmig	keilförmig	spindelförmig	extrem elongiert
Auslöschung	stark gefeldert	undulös	gefeldert	undulös	undulös
Korngrenze	nicht erkennbar	ebenflächig (gegen Hgl.) verzahnt (gegen Qu.)	verzahnt	ausgebuchtet	nicht erkennbar
Bläscheneinschlüsse und -Regelung	nicht erkennbar oder nicht geregelt	nicht vorhanden	parallel der Subkorngrenze oder nicht er- kennbar		s-// Züge
Vorkommen in	Paragneis, Schiefergneis	Glimmerschiefer	Paragneis, Glimmerschiefer, Orthogneis		Pseudotachylite
Textur im Handstück	stark ungleichkörnig	Zeilenbau	Überprägt		nicht erkennbar
Lage: längster Korn- \emptyset zum Glimmer-s	—	unterschiedlich	meist diagonal		parallel
Deformation; Regelung im Korngefügediagramm	Basalgleitung	ohne ausgeprägte Regelung	Schief- bzw. Kreuzgürtel		Rhomben- \pm Prismen- gleitung
Anordnung im Schliff	Inseln im Qu- \pm Plag- Grundmasse	dünne Zeile (1 Korn- \emptyset) in Glimmerlage	"Flow plane" oder ohne besondere Anordnung		Relikte am Rand aus- kristallisierter Gänge

Abb. 1a: Zusammenfassung der Beobachtungen am Quarz in tektonischen Scherzonen der nördlichen Kreuzeckgruppe.

	 (5) Kleinkörnige Rekristallite		 (6) Körnige polygonale Kristallisation		 (7) in kleinen Gängen
Längster \emptyset (mm)	$\leq 0,1$		$< 0,5$	0,5	> 2
Verhältnis Länge:Breite	1 : 1	2 : 3 - 1 : 10		--	unter schiedlich
Umriss	\pm isometrisch	ähnlich (3) _{st}	polygonal		ausgebuchtet
Auslöschung	\pm undulös		spiegelglatt	glatt	
Korngrenze	nicht erkennbar		ebenflächlich		
Bläscheneinschlüsse und -Regelung	nicht erkennbar		nicht eingeregelt, wirr verteilt	nicht beobachtet	1 oder 2 Scharen // Züge; häufig sub \perp s
Vorkommen in	Glimmerschiefer, Pseudotachyl., Blastomy.		Amphibolite	Orthogneise	Paragneis, Glimmerschiefer
Textur im Handstück	sehr ungleichkörnig	ähnlich (3) _{st}	\pm ungleichkörnig	ungleichkörnig	--
Lage: längster Korn- \emptyset zum Glimmer-s		wenn vorhanden: häufig diagonal s, selten // s	--	--	\perp bis schräg s
Deformation; Regelung im Korngefügediagramm	sekundär entregelt	schlechte Regelung \pm Basalgleitung	nicht untersucht	unterschiedlich	unterschiedlich
Anordnung im Schliff	meist in Gängen, selten in "Augen" oder im Gestein verteilt	ähnlich (3) _{st}	//Lagen gemeinsam mit Plag \pm Ep, \pm Bi \pm Gr	in Zwickeln \emptyset 4 mm \pm Plag	unterschiedlich

Abb. 1b: Zusammenfassung der Beobachtungen am Quarz in tektonischen Scherzonen der nördlichen Kreuzeckgruppe.

Literatur

- EXNER, Ch. (1949): Tektonik, Feldspatausbildungen und deren gegenseitige Beziehungen in den östlichen Hohen Tauern. *Tschermaks Min.Petr Mitt.* 1, 197-284.
- MARSCH, F.W. (1985): Geologische und geotechnische Bearbeitung der nördlichen Kreuzeckgruppe (Frässtollen Wöllabachbeileitung) mit besonderer Berücksichtigung der Störungszonen. - Diss.Formal- u. Naturwiss.Fak.Univ.Wien.
- SANDER, B. (1950): Einführung in die Gefügekunde der geologischen Körper (2. Teil). - Springer Verlag: Wien, Innsbruck.
- TULLIS, J.A., CHRISTIE, J.M., GRIGGS, D.T. (1973): Microstructures and preferred orientations of experimentally deformed quartzites. - *Geol. Soc.Amer. Bull.* 84, 297-314.
- VOLL, G. (1969): Klastische Minerale aus den Sedimentserien der schottischen Highlands und ihr Schicksal bei aufsteigender Regional- und Kontaktmetamorphose. - Habil. TU, Berlin.
- WHITE, S.H. (1976): The effects of strain on the microstructures, fabrics and deformation mechanisms in quartzites. *Phil.Trans.R.Soc. London A* 283, 69-86.

TÄTIGKEITSBERICHT ÜBER DAS VEREINSJAHR 1985

1. Im Vereinsjahr 1985 fanden folgende Vorträge statt:

- 14.1. MR Dipl.Ing. A. Weiß (Wien)
Zur Geschichte der Erzprospektion in der Steiermark.
- 21.1. Prof. Dr. E. F. Stumpfl (Leoben)
Neptun, Pluto und Graphit: alte und neue Schirmherren der Lagerstättenbildung.
- 11.3. Prof. Dr. D.C. Smith (Paris)
The crystal chemistry and petrology of two new minerals in the system anorthite - nepheline.
- 25.3. Prof. Dr. med. G. Gasser (Wien)
Mineralogie und Medizin.
- 22.4. Dr. K. Mreiter (Wien)
Kristallographische Untersuchungen mit dem Spindeltisch.
- 6.5. Dir. Dr. M. Hoscher (Hallstatt)
Entwicklung eines Abbaumodells für die Bohrlochsolegewinnung im alpinen Salzbergbau.
- 20.5. Doz. Dr. U. Wirsching (Graz)
Bildungsbedingungen und Verwendung von Zeolithmineralen.
- 10.6. Prof. Dr. A. El Goresy (Heidelberg)
Einstatit-Chondrite: Ein Schlüssel zum Verständnis der Meteoritenentstehung.
- 14.10. Dipl.Geol. Ch. Ballhaus (Leoben)
Fluide Phasen und Platin-Mineralisation im Bushveld-Komplex, Südafrika.
- 21.10. Prof. Dr. R. Höll (München)
Rezente hydrothermale Lagerstättenbildung in der Taupo-Vulkanzone, Neuseeland.
- 11.11. Dr. P. Jakeš (Prag)
Continental growth - view from an island arc and from the Bohemian Massif.
- 18.11. HR Dipl.Ing. G. Hattinger (Bad Ischl)
Technologie der Salzerzeugung.
- 22.11. Prof. Dr. H.U. Schmincke (Bochum)
Petrologische und vulkanologische Entwicklung des Troodos-Ophioliths: Ozeankruste oder Inselbogen?
- 2.12. Prof. Dr. H.M. Köster (München)
Geochemische Untersuchungen an frühgeschichtlicher Keramik als Beitrag zur Lösung archäologischer Fragestellungen.
- 16.12. HR Prof. Dr. E. Schroll (Wien)
Freiherr von Wulfen - 200 Jahre Wulfenit.

Zusätzlich war die Gesellschaft zu einem weiteren Vortrag eingeladen. Weiters wurden drei Bestimmungsabende mit zwei Kurzreferaten (Doz. Dr. A. Beran, Dr. K. Becherer) abgehalten.

Weiters war die ÖMG vom 21.-25. September 1985 von der Schweizerischen Mineralogischen und Petrographischen Gesellschaft zu einem gemeinsamen Symposium "Alpine Metamorphosen" nach Bellinzona eingeladen.

V O R T R Ä G E

ENTWICKLUNG EINES ABBAUMODELLES FOR DIE BOHRLOCH-SOLEGEWINNUNG
IM ALPINEN SALZBERGBAU

von

M. Hoscher +)

Vortrag vor der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft,
gemeinsam mit der Österreichischen Geologischen Gesellschaft
am 6. Mai 1985

1. Allgemeines

Der Anteil Österreichs an der europäischen Salzproduktion beträgt ca. 0,7 %. Ist dieser Anteil auch gering, so stellt die Solegewinnung und in weiterer Folge die Salzerzeugung in Österreich einen erheblichen Wirtschaftsfaktor dar.

Der Salzbedarf Österreichs ist in den vergangenen drei Jahrzehnten kontinuierlich angestiegen. Die jährliche Soleproduktion in den österreichischen Salzbergbau stieg von $0,5 \cdot 10^6 \text{ m}^3$ im Jahre 1946 auf ca. $2,4 \cdot 10^6 \text{ m}^3$ im Jahre 1981, wobei der Mannschaftsstand von 862 auf 285 sank (34, 35). (Die in Klammern angeführten Zahlen beziehen sich auf das Literaturverzeichnis.) Die österreichische Salzerzeugung 1981 belief sich auf 463.875 to. Die dafür benötigte Solemenge wurde bereits zu ca. 40 % mit Hilfe des Bohrlochsoleverfahrens erspült. Die Sole- und Salzerzeugung der Österreichischen Salinen AG sind in den Abb. 1 und 2 dargestellt.

2. Abbauverfahren in den alpinen Salzlagerstätten

2.1 Allgemeines

Die stockförmigen alpinen Salzlagerstätten werden im Stollenbau betrieben und sind sohlenweise aufgeschlossen. Der Sohlenabstand schwankt zwischen 35 - 40 m. Der Lagerstättenteil zwischen zwei Sohlen wird lokal auch als Scheibe bezeichnet.

Jede Scheibe wird in einzelne Abbaufelder eingeteilt. Der Abbau in den einzelnen Abbaufeldern erfolgt in kammerartiger Bauweise, durch Aufteilung der Abbaufelder in regelmäßige, voneinander durch Bergfesten getrennte Kavernen. Zum darüberliegenden Horizont werden Sicherheitsschweben belassen.

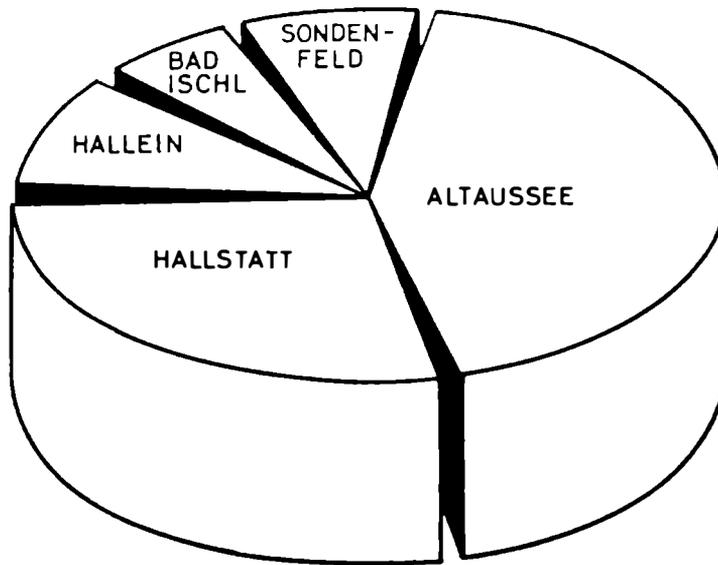
Der Abbau erfolgt generell von oben nach unten, die Aussolung der Kavernen in den einzelnen Sohlen aber von unten nach oben.

Die Wertstoffkomponente Natriumchlorid muß mittels Wasser aus dem Gebirgsverband gelöst werden, wobei gleichzeitig eine Trennung von den unlöslichen, tauben Bestandteilen erfolgt. Dies stellt eine besondere Art der Gewinnung dar, welche man auch als Aussolverfahren bezeichnet (15, 32).

Das Aussolverfahren kann in zwei Arten betrieben werden:

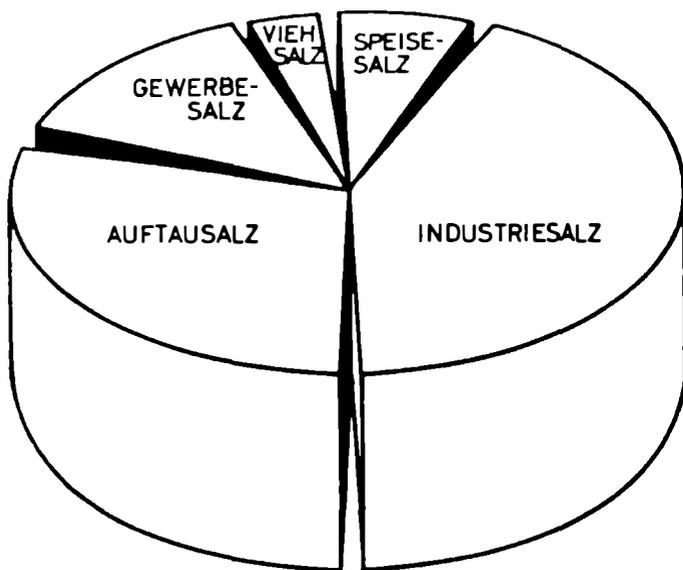
- drucklos (Normalwerksanlagen, Tiefenwerksanlagen),
- unter Druck (Bohrlochsonden, Bohrspülverfahren).

+) Anschrift des Verfassers:
Dipl.Ing. Dr. M. Hoscher
Österreichische Salinen AG
Salzbergbau Hallstatt

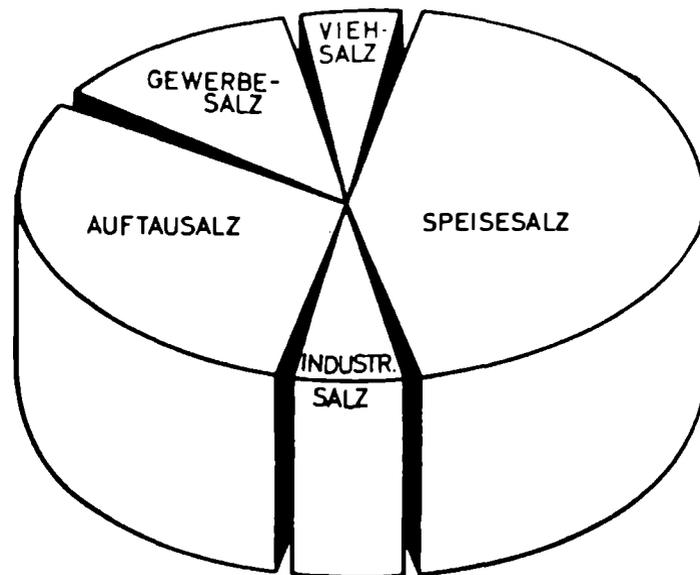


ALTAUSSEE	873 787 m ³	40 %
HALLSTATT	637 486	29 %
HALLEIN	169 645	8 %
BAD ISCHL	145 317	7 %
SONDENFELD	<u>356 480</u>	<u>16 %</u>
	2 182 715 m ³	100 %

ABB. 1 SOLEERZEUGUNG DER SALZBERGBAUE DER ÖSAG
IM JAHRE 1984.



MENGENBEZOGEN



ERLÖSBEZOGEN

SPEISESALZ	11 %	44 494 to	40.5 %
INDUSTRIESALZ	41 %	171 497 to	10.0 %
AUFTAUSALZ	28 %	113 059 to	26.0 %
GEWERBESALZ	14 %	55 602 to	15.0 %
VIEHSALZ	6 %	<u>26 028 to</u>	8.5 %
(Dazu kommen noch 565 582 m ³ Rohsole)		410 680 to	(Plus Erlös aus Industriesole)

ABB. 2: MENGEN- UND ERLÖSBEZOGENER SALZABSATZ IN ÖSTERREICH IM JAHRE 1984

2.2 Wichtige Kenngrößen der Abbauverfahren

Das folgende Kapitel gibt in kurzer Form einen Überblick über die wichtigsten Kenngrößen der Abbauverfahren in alpinen Lagerstätten. Diese Kenngrößen beziehen sich gemäß Abb. 3 vor allem auf das Normalwerksverfahren, Tiefenwerksverfahren und Bohrlochsoleverfahren. Es sei darauf verwiesen, daß es sich bei der Bezeichnung der Kenngrößen um eine Terminologie des österreichischen Salzbergbaues handelt!

Bei dem in Kap. 2.4 dargestellten Bohrspülverfahren sind aber noch zusätzliche Kenngrößen, vor allem in Hinblick auf die mineralogische Beschaffenheit der wasserunlöslichen Bestandteile des Haselgebirges und der Feststoffausförderung wichtig. Darauf soll jedoch nicht näher eingegangen werden, da dieses Verfahren nur der Vollständigkeit wegen erwähnt wird.

Die wichtigsten Kenngrößen sind:

-) Versudmaß H [m]

-) Laugleistung L [m³/1000 m²h]

2.3 Normalwerksverfahren, Tiefenwerksverfahren

Die Abbauhöhe (Versudmaß) von Normalwerksanlagen entspricht dem Vertikalabstand zweier Sohlen abzüglich der Sicherheitsschweben.

Bei Tiefenwerksanlagen erfolgt die Aussolung über mehrere Horizonte (in der Regel über drei Sohlen), aber wiederum unter Beachtung der notwendigen Sicherheitsschweben.

Bei den beiden Abbaumethoden werden zuerst ein Blindschacht (Pütte) abgeteuft und am Fuße ein Initialhohlraum, je nach Salzgehalt des zu verlaugenden Abbaukörpers von unterschiedlicher Größe (320 - 1.500 m³), ausgesprengt. Bei Normalwerksanlagen kann als Zugang zur Abbaukammer bzw. zum Initialhohlraum statt des Blindschachtes auch ein Schrägbau (Ankehrschurf) zur Auffahrung gelangen. Nach der Installation aller Einbauten (Filterkasten, Zuleitung, Ableitung, Pumpenkasten, Pumpe, Steuer- und Meßeinrichtungen) ist eine Werksanlage betriebsbereit. Im Anschluß daran beginnt die Aussolung. Die Abb. 4 zeigt eine schematische Darstellung eines Normal- und Tiefenwerkes.

Die einzelnen Abbaukammern (Werksräume) stellen idealisiert einen Kegelstumpf bzw. Zylinder dar und weisen einen Selbstversatz (Laist = unlösliche Bestandteile) auf. Die freitragenden Deckenflächen (Himmelsflächen) haben einen maximalen Durchmesser $d = 80$ m, die freien Kammerhöhen (Höhe der Werksräume) sind vom jeweiligen Salzgehalt des Haselgebirges abhängig.

2.4 Bohrspülverfahren

Dieses Verfahren ist ausschließlich auf den Salzbergbau Berchtesgaden beschränkt. Der Unterschied zu den in Kap. 2.3 beschriebenen Verfahren besteht darin, daß keine bergmännische Vorrichtung des Aussolungskörpers erfolgt. Für die Herstellung des Initialhohlraumes gelangt ein bohr- und spültechnisches Verfahren zur Anwendung.

Angestrebt wird in einem vorgegebenen Teufenbereich von - 125 m bis - 100 m dieerspülung eines trichterförmigen Initialhohlraumes von ca. 3.000 - 5.000 m³ unlöslichen Rückstände füllen das trichterförmig erweiterte Bohrloch auf. Es erfolgt sodann wieder die Ausförderung des Rückstandsmaterials mit der Lufthebebohranlage.

Nacherspülung des geplanten Initialhohlraumes wird die Lufthebebohranlage abgebaut und die Kaverne wie eine Tiefenwerksanlage (vgl. Kap. 2.3) weiterausgesolt.

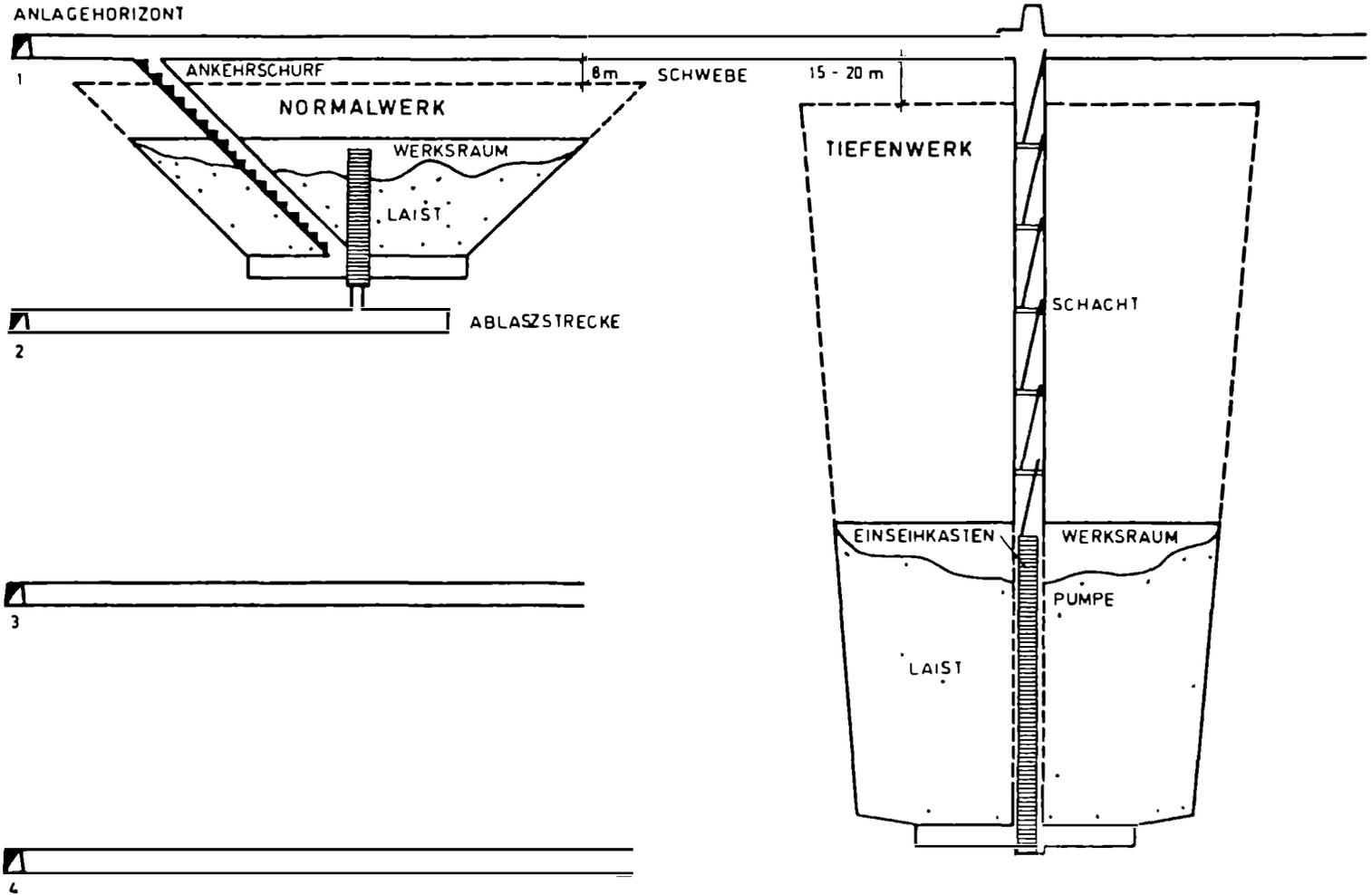


ABB.4: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG EINES NORMAL - U TIEFENWERKES

2.5 Bohrlochsoleverfahren

Die Abbauhöhe bei diesem Verfahren erstreckt sich in der Regel über mehrere Sohlen. Durch lagerstättenbedingte Einflüsse bzw. durch einen schon vorgegebenen Zuschchnitt eines Abbaufeldes kann sich die Abbauhöhe aber reduzieren.

Der grundlegende Unterschied zu den drucklosen Aussolverfahren besteht einerseits darin, daß zu Beginn der Aussolung kein Initialhohlraum zur Verfügung steht und andererseits in der verstärkten Anwendung der lösungsbeschleunigenden Komponenten Diffusion sowie Strömung und somit in der Erzielung einer größeren Leistungsfähigkeit.

Eine genaue Darstellung des Prinzipes der Bohrlochsolegewinnung erfolgt in Kap. 3 und 4.

3. Gegenwärtiger Stand der Bohrlochsolegewinnung aus internationaler Sicht

3.1 Steinsalzproduktion und Salzreviere

Die Hauptproduzenten von Steinsalz sind die USA, China, UdSSR, BRD, Großbritannien, Kanada, Frankreich, Mexiko, Italien, Rumänien, Australien, Polen und Indien. Die Salzproduktion im Jahre 1978 belief sich in den genannten Staaten auf $134,588 \cdot 10^6$ to ($148,388 \cdot 10^6$ short tons). Dies entspricht ca. 82 % der Welt-Salzproduktion 1978, welche $163,718 \cdot 10^6$ to ($180,505 \cdot 10^6$ short tons) betrug. Die Welt-Salzproduktion kann aus Tab. 1 entnommen werden (3).

Die wichtigsten europäischen Salzreviere sind das Norddeutsche Hauptbecken, Niederrheinische Becken, Oberrheinische Becken, Hessisch-Thüringische Becken, der Südwestdeutsche Salzbezirk, das Bromberger Becken, der Westgalizische und Ostgalizische Salzbezirk, sowie die Salzreviere im westlichen Vorland des Urals und des Karpatenvorlandes. Weitere wichtige Salzreviere liegen in Italien und Spanien (Ebrobecken). Von Bedeutung sind auch die Salzlagerstätten Englands, vor allem in Cheshire und Durham (22, 25, 31).

In den erwähnten Salzrevieren wird die Gewinnung von Sole durch Bohrlochsonden bereits seit einigen Jahrzehnten mit Erfolg angewandt. Eine große Verbreitung hat das Bohrlochsoleverfahren in den USA erfahren. In Europa wird der Bedarf an Sole beispielsweise in den Niederlanden, Dänemark, Norddeutschland und der Schweiz bereits zu 100 % aus Bohrlochsonden gedeckt.

3.2 Obertagebohrlochsonden

3.21 Allgemeines

Das Bohrlochsoleverfahren wird weltweit fast ausschließlich von über Tage aus angewandt und nur in beschränktem Umfang auch unter Tage (z.B. Österreich, Polen).

Das Bohrlochsoleverfahren weist grundsätzlich folgenden Ablauf auf:

- Transport des Lösungsmittels zum aufzulösenden Wertstoff,
- Lösung der Wertstoffkomponente,
- Ausförderung der Rohsole.

Das Lösungsmittel wird über Bohrlöcher, welche verrohrt sind, in das zu lösende Gestein eingebracht. Je nach Anzahl der Bohrlöcher unterscheidet man folgende Gewinnungssysteme:

- Einzelsonden (single well systems),
- Reihensonden (gallery well systems).

Einzelsonden können generell nach folgenden Betriebsmethoden geführt werden:

- Oberwassereinführung (top annular injection),
- Unterwassereinführung (bottom injection),
- Trump'sche Methode (trump method with air or hydrocarbonian pad) (36, 37),
- Unterwassereinführung im Ringraum, mit geringem Abstand der Rohrschuhe (bottom annular injection) (8, 9, 19, 30).

Die einzelnen Betriebsmethoden sind aus Abb. 5 zu ersehen.

STEINSALZPRODUKTION 1978

in 10³ short tons

<u>NORDAMERIKA</u>		<u>AFRIKA</u>	
USA	42.869	Ägypten	832
Kanada	7.112	Südafrika	540
Mexiko	6.212	Tunesien	469
Bahamas	1.800	Südwestafrika	250
Übrige	714	Sierra Leone	200
	<hr/>	Übrige	<hr/>
Summe	58.707		
	=====	Summe	3.064
 <u>SÜDAMERIKA</u>		 <u>ASIEN</u>	
Brasilien	3.006	China	21.536
Argentinien	1.059	Indien	4.828
Kolumbien	828	Japan	1.183
Peru	540	Türkei	1.024
Chile	434	Bangladesh	866
Venezuela	174	Iran	772
	<hr/>	Pakistan	705
Summe	6.041	Indonesien	700
	=====	Übrige	<hr/>
		Summe	35.034
			=====
 <u>EUROPA</u>		 <u>OZEANIEN</u>	
UdSSR	15.980	Australien	5.142
BRD	13.953	Neuseeland	<hr/>
Großbritannien	8.058		
Frankreich	7.193	Summe	5.214
Italien	5.436		=====
Rumänien	5.224		
Polen	4.845		
Niederlande	3.240		
DDR	3.021		
Spanien	2.750		
<u>Österreich</u>	<u>527</u>		
Übrige	<hr/>		
	2.218		
Summe	72.445	GESAMTWELTPRODUKTION	... 180.505
	=====		=====

Tab. 1 Weltsteinsalzproduktion 1978 (3)

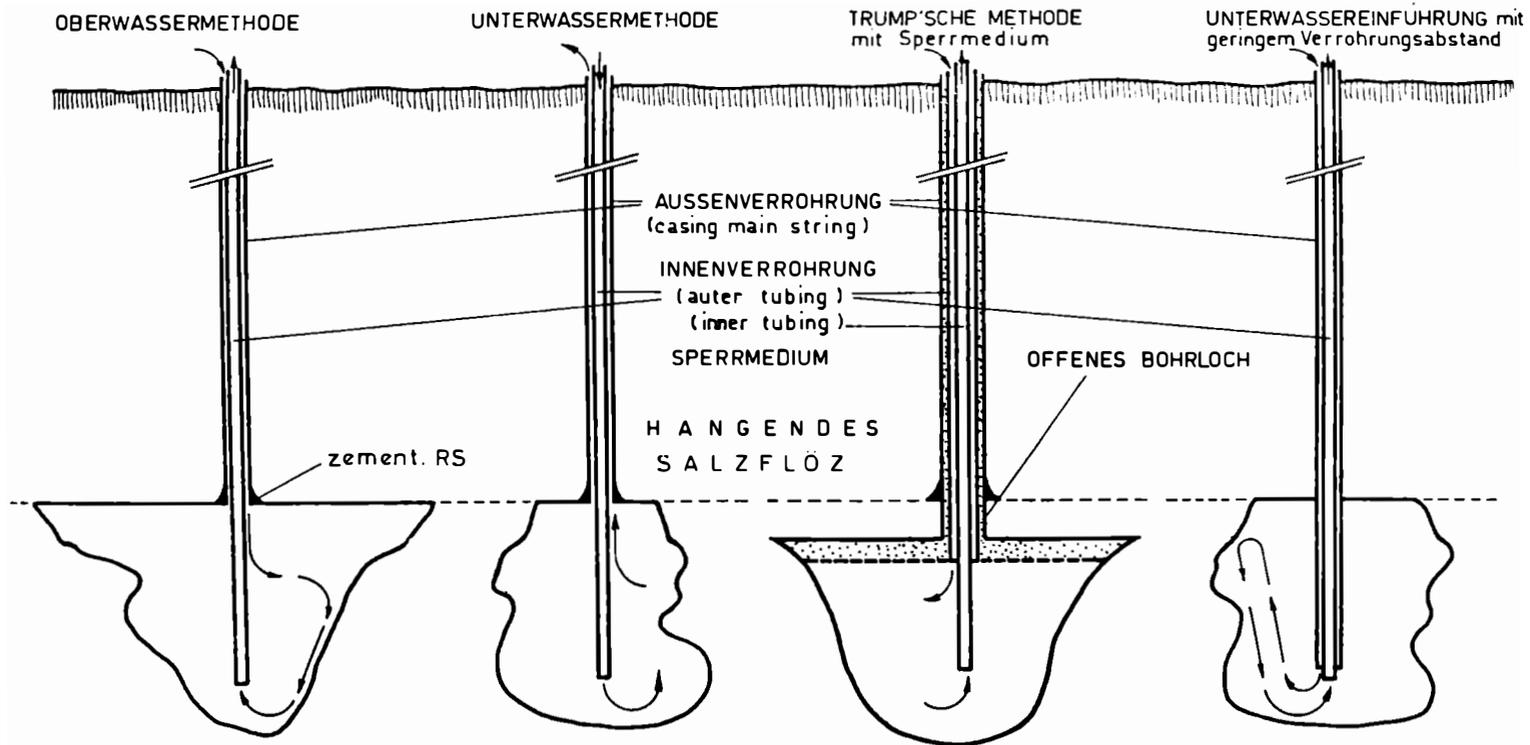


ABB. 5: BETRIEBSMETHODEN FÜR OBERTAGEBOHRLOCHSONDEN (EINZELSONDEN)

3.22 Einzelsonden (single-well systems)

3.22.1 Oberwassereinführung (top annular injection)

Die Produktionsbohrung besteht aus einem zementierten Standrohr (siehe Abb. 6) und einer ebenfalls zementierten und nicht beweglichen Außenverrohrung (casing), in die eine frei hängende Innenverrohrung (tubing) eingebracht wird. Diese endet etwas oberhalb der Untergrenze des Salzlagers bzw. Salzflözes (siehe Abb. 6). Die Lösungsmittelaufgabe (Wasser) erfolgt durch den Ringraum der beiden Verrohrungen. Manchmal ist es zu Beginn der Aussolung kurzzeitig notwendig, die Innenverrohrung mit Lösungsmittel zu beaufschlagen, um einen gewissen Hohlraum am tiefsten Punkt für eine bessere Aufnahme von unlöslichen Rückständen zu schaffen (18, 30, 33).

Der prinzipielle Vorteil einer solchen Bohrlochsonde ist die Einfachheit und die Möglichkeit, in kürzester Zeit vollgrädige Sole zu gewinnen.

Die Nachteile wiederum sind:

- Ablagerung unlöslicher Rückstände um die Abzugsverrohrung, Verstopfungsgefahr, höhere Stillstandszeiten;
- durch Laugung am Hangenden des Salzlagers bzw. Flözes Gefahr des Hereinbrechens von Gesteinspartien aus dem Hangenden und damit verbundener Beschädigung der Innenverrohrung;
- relativ große Abbauverluste im mittleren und untersten Bereich durch primäre Aussolung im obersten Bereich;
- geringe Lebensdauer.

Weiters ist zu erwähnen, daß die Abbauverluste im mittleren und unteren Bereich der Bohrlochsonde noch dadurch verstärkt werden, daß sich dort einerseits die unlöslichen Bestandteile ablagern und Teile der Lösungsflächen wie ein Sperrmedium (blanket) überziehen, andererseits gesättigte Sole am tiefsten Punkt abgezogen wird und dort somit fast keine Verlaugung mehr stattfindet.

3.22.2 Unterwassereinführung (bottom injection)

Die Verrohrung erfolgt nach demselben Prinzip wie bei der Oberwassereinführung, jedoch wird die Innenrohrkolonne mit dem Lösungsmittel beaufschlagt und die Sole durch den Ringraum der beiden Verrohrungen abgezogen. Aus der Abb. 6 ist das Prinzip der Unterwassereinführung zu ersehen (4, 18, 33).

Die Vorteile dieser Betriebsmethode sind:

- gleichmäßige Kavernenentwicklung,
- weniger Stillstandszeiten für Sondenbehandlung, da die unlöslichen Rückstände im Aussolungstiefsten genügend Sedimentationsmöglichkeit vorfinden,
- größeres Ausbringen, geringere Abbauverluste im Bohrlochtiefsten.

Jedoch sind die Durchsatzleistungen geringer als bei der Oberwassereinführung, da das Lösungsmittel nach Eintritt in die Kaverne im Bereich der Innenverrohrung hochsteigt. Dadurch kommt es zur Ausbildung eines "schlauch- bis birnenförmigen" Hohlraumes mit einer kleinen Deckenfläche und somit einer geringeren Laugfläche. Die mögliche Durchsatzleistung hängt aber wiederum sehr stark von der zur Verfügung stehenden Laugfläche ab.

3.22.3 Trump'sche Methode (trump method with air or hydrocarbonian pad)

Kommt bei der Aussolung von Salz ein Sperrmedium (Gas, Öl) zur Verwendung, um eine Kontrolle bezüglich Lösungsvorgang (Kavernenentwicklung) zu erhalten, so spricht man von der Trump'schen Methode. Die Hauptaufgabe des Sperrmediums (blanket) besteht in einem Schutz der oberen Salzsichten vor Verlaugung. Somit ist es möglich, eine Horizontalentwicklung zu forcieren.

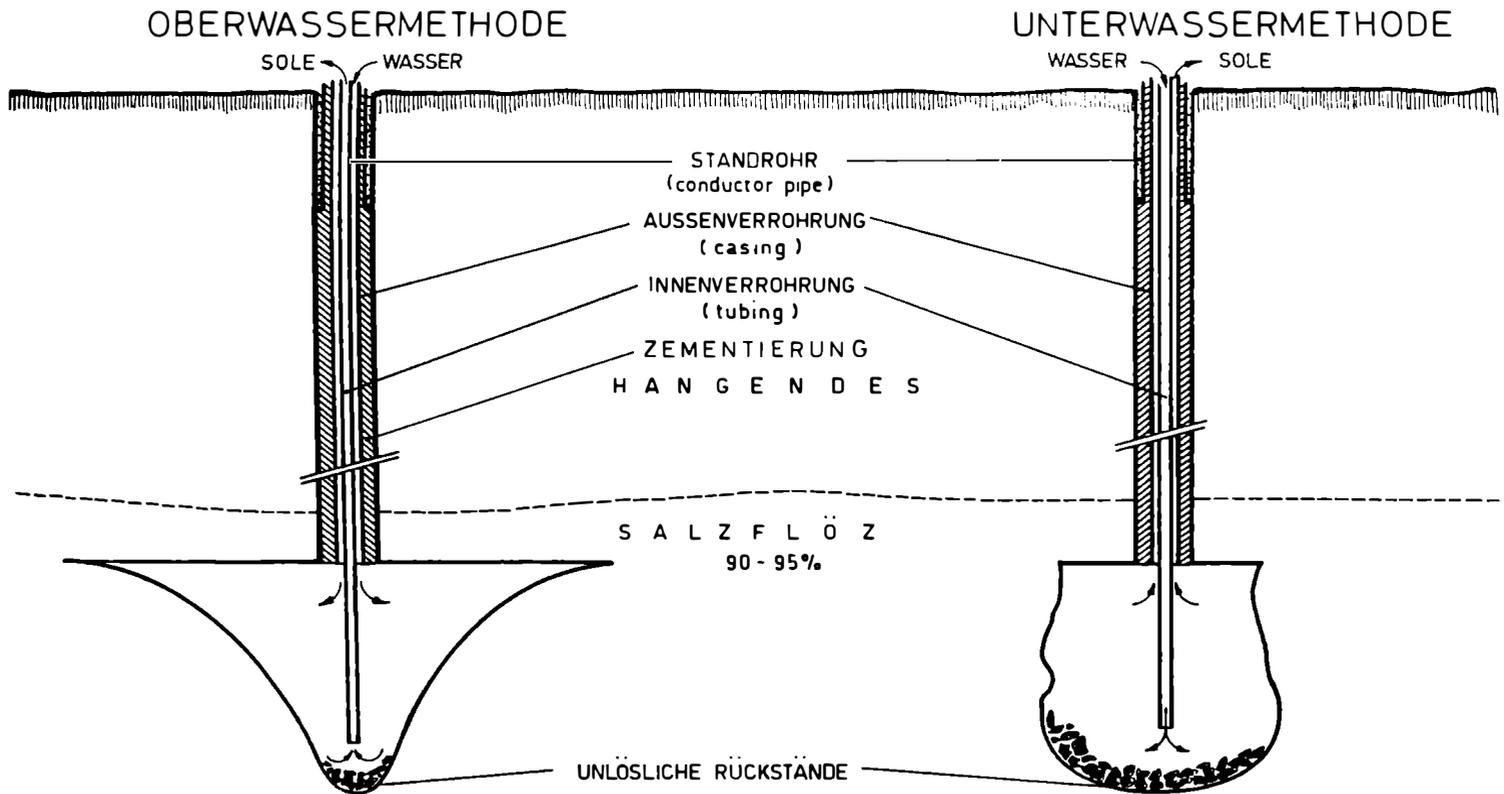


ABB. 6: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER OBERWASSER-UND UNTERWASSEREINFÜHRUNG

Das Prinzip einer Aussolung nach der Trump'schen Methode ist aus Abb. 7 zu ersehen (36, 37).

Bei dieser Methode kann sowohl die Oberwasser- als auch die Unterwassereinführung oder eine Kombination beider (midpoint-injection) angewandt werden.

Bei richtiger Handhabung des Sperrmediums wird das Salzflöz in Form einzelner Scheiben ausgesolt. Der Abstand der beiden Verrohrungsenden (Wasseraufgabe, Soleabzug) ist vor allem eine Funktion der gewünschten Grädigkeit der Sole. Bei einem gegebenen Salzgehalt des Gebirges hängt die Grädigkeit wesentlich von der Durchsatzmenge und der zur Verfügung stehenden Laugfläche bzw. Größe (Ausbildung) der Kaverne ab. Je größer der Abstand der Verrohrungsenden ist, umso größer ist auch die Verlaugungsfläche. Damit ist es möglich, entweder höhere Durchsatzmengen zu erzielen oder die Grädigkeit zu beeinflussen.

Bei den Obertagebohrlochsonden gelangt meist Öl als Sperrmedium zum Einsatz. Öl hat gegenüber Gas (Druckluft) den Vorteil, daß Sonden mit geringeren Betriebsdrücken betrieben werden können und ein gewisser Korrosionsschutz im Vergleich zu Druckluft gegeben ist. Auch andere Gase (Kohlendioxid, Stickstoff) fanden teilweise als Sperrmedium Anwendung, haben sich jedoch wirtschaftlich nicht bewährt. Die Trump'sche Methode gelangt heute immer mehr zur Anwendung.

Die Vorteile der Trump'schen Methode sind:

- Möglichkeit einer gelenkten Aussolung,
- exakte Aussolung von vorgegebenen Kavernenformen,
- das Lösungsmittel kann als Oberwasser, Unterwasser oder midpoint-Wasser aufgegeben werden,
- hoher Ausnutzungsgrad im Bohrlochtiefsten.

3.22.4 Unterwassereinführung im Ringraum, mit geringem Abstand der Rohrschuhe (bottom annular injection)

Eine schematische Darstellung dieser Betriebsmethode kann aus Abb. 5 ersehen werden.

Diese Art der Aussolung hat gegenüber den vorgenannten Methoden folgende Nachteile:

- Gefahr der Zerstörung der Außenverrohrung einschließlich der mitgeführten Innenverrohrung bei Nachfall aus der Kavernendecke, da der gesamte Verrohrungsstrang in den offenen Kavernenraum bis knapp über die Sohle der unlöslichen Rückstände reicht,
- erhöhte Verstopfungsgefahr, da der Raum für die Aufnahme der unlöslichen Bestandteile äußerst beschränkt ist.

3.23 Reihensonden (gallery systems)

Der Hauptanteil des durch Bohrlochsonden gewonnenen Steinsalzes stammt aus Reihensonden. Diese Aussolungsart wird vor allem in Kanada und in den USA bevorzugt.

3.23.1 Prinzip der Reihensonden

Durch eine beabsichtigte Vereinigung bzw. Verschneidung von zwei oder mehreren Einzelsonden entstehen Reihensonden. Das Ziel dieser Vereinigung bzw. Verschneidung ist es, so rasch als möglich eine große Verlaugungsfläche zu schaffen (2, 9, 30). Diese Verschneidung kann auf zwei Arten herbeigeführt werden:

- natürliche Verschneidung,
- hydraulisches Aufbrechen des Gebirges zwischen zwei Bohrlochsonden.

Bei der natürlichen Verschneidung wird zuerst versucht, zwei oder mehrere Sondenkavernen zu entwickeln. Nach einer entsprechenden Horizontalentwicklung kommt es durch Verschneidung der einzelnen Kavernen zu einer einzigen großen Kaverne (9, 21).

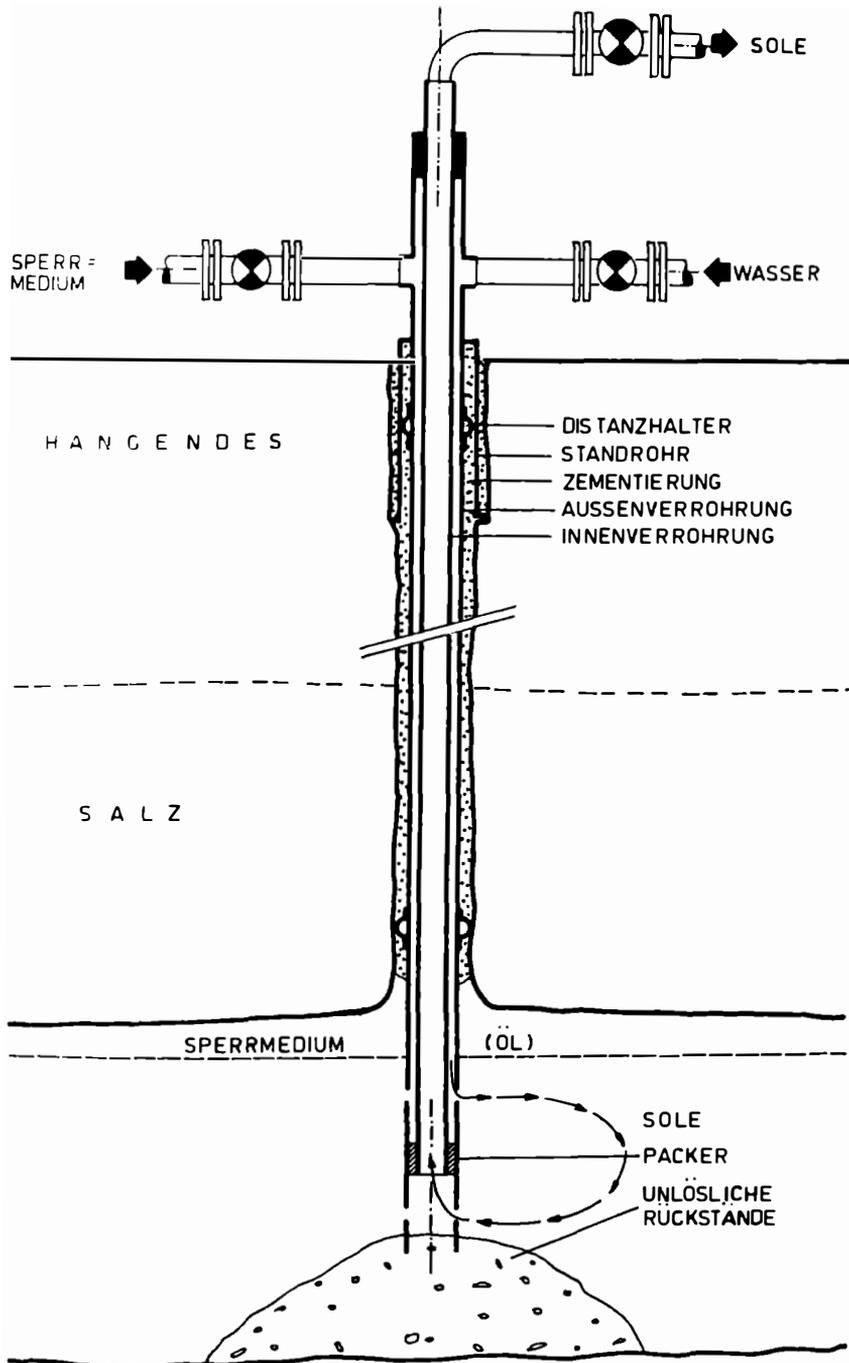


ABB. 7: OBERWASSEREINFÜHRUNG MIT ANWEN-
DUNG VON ÖL ALS SPERRMEDIUM (TRUMP'SCHE M.)

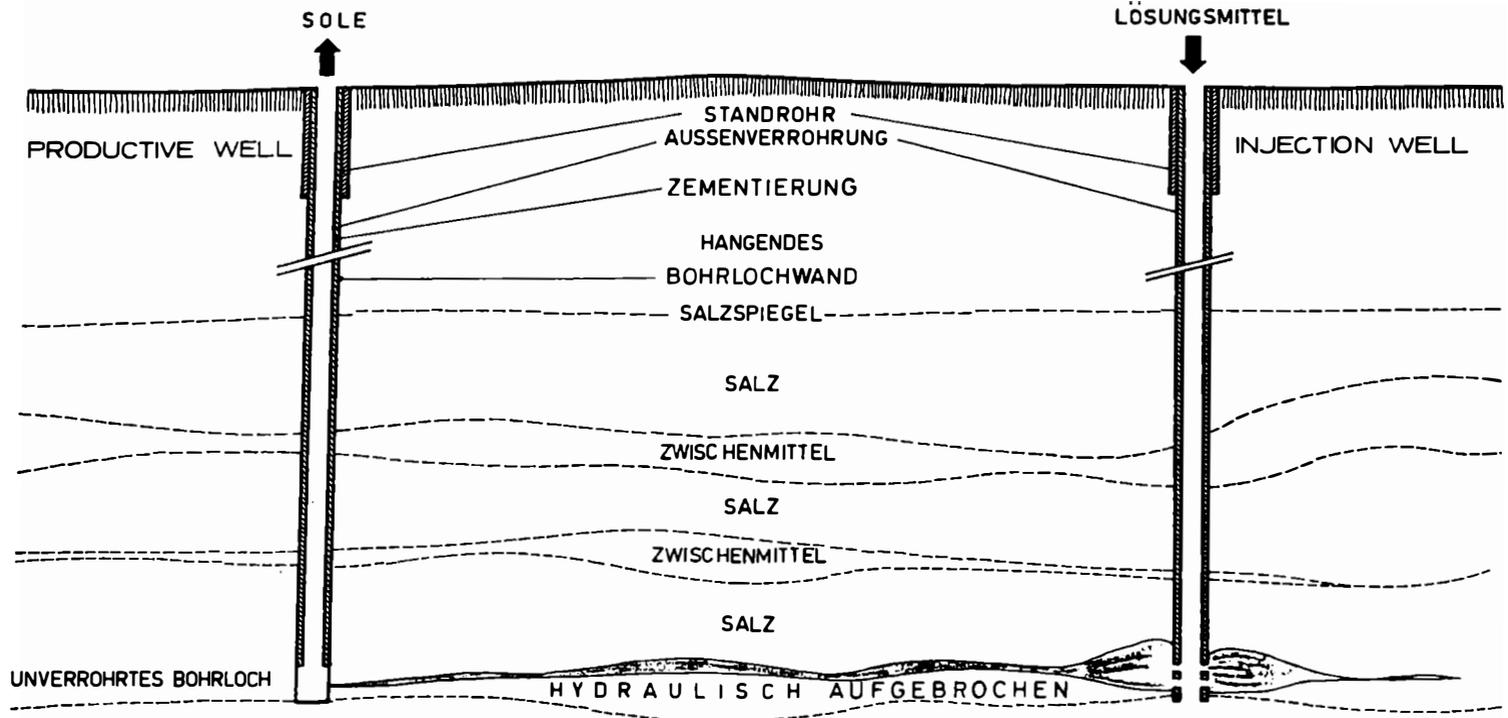


ABB.8: REIHENSONDE IN GERING MÄCHTIGEN SALZFLÖZEN
 UNTERWASSEREINFÜHRUNG NACH HYDRAULISCHEM AUFBRECHEN

Um eine möglichst rasche Verschneidung der einzelnen Sonden zu einer Reihensonde herbeizuführen, gelangt hauptsächlich das hydraulische Aufbrechen des Gebirges (hydraulic fracturing) zur Anwendung.

In Abb. 8 ist eine Reihensonde mit Unterwassereinführung nach dem durchgeführten hydraulischen Aufbrechen dargestellt. Das Prinzip des hydraulischen Aufbrechens des Gebirges wird in Kap. 3.23.3 vorgestellt.

Nach erfolgter Verschneidung wird bei einer oder auch mehreren Sonden (injection wells) das Lösungsmittel aufgegeben und die Sole über eine weitere Sonde (productive well) ausgebracht. Meistens werden Reihensonden in Form von Doppelsonden (twins) angelegt. Dies kann aus Abb. 8 ersehen werden.

Der Abstand zweier zu vereinigender Sonden hängt hauptsächlich von den Lagerstättenverhältnissen, Oberflächenverhältnissen (Bebauung, Senkungserscheinungen usw.), der geplanten Soleproduktion und der Tragfähigkeit des Haupthangenden ab. Ein gängiger Bohrlochabstand in den USA und Kanada beträgt ca. 150 m (500 ft).

3.23.2 Aussolungsmethoden

Bei Reihensonden werden ebenso wie bei Einzelsonden die Oberwassereinführung, die Unterwassereinführung (s. Abb. 5) oder die Trumpf'sche Methode angewandt. Diese Aussolungsmethoden wurden bereits in den vorherigen Kapiteln beschrieben.

3.23.3 Hydraulisches Aufbrechen des Gebirges

Das hydraulische Aufbrechen des Gebirges ist ein Verfahren, das darauf abzielt, vor Aussohlungsbeginn die Permeabilität des anstehenden Salzgebirges im Sondentiefsten zwischen zwei oder mehreren Reihensonden zu erhöhen, d.h. eine größere anfängliche Verlaugungsfläche zu schaffen. Dazu wird in das Bohrloch das Lösungsmittel unter Hochdruck eingepumpt, um so ein Aufreißen der Salzsichten entlang der geplanten Kavernensohle herbeizuführen. Dadurch soll ein "Lösungskanal" zwischen zwei Sonden geschaffen werden (21, 23, 29).

Der Vorgang des hydraulischen Aufbrechens gliedert sich in drei Phasen:

- Einleitung des Aufbrechvorganges (initiation),
- Fortpflanzung (propagation),
- Herstellung der Verbindung zwischen zwei Sonden (connection).

Im Anschluß daran erfolgt der eigentliche Aussolungsvorgang (28).

Eine schematische Darstellung eines hydraulischen Aufbrechvorganges ist aus Abb. 9 zu ersehen.

Der richtige Ansatzpunkt für das hydraulische Aufbrechen ist von großer Bedeutung. Das hydraulische Aufbrechen wird meist in reinsten und ungestörten Salzsichten vollzogen, um so den Einfluß von unlöslichen Bestandteilen und Störungen, welche die Bruch- bzw. Lösungsrichtung stark beeinflussen können, weitestgehend auszuschalten (1, 20).

Das hydraulische Aufbrechen des Salzgebirges eignet sich gut bei der Aussolung geringmächtiger Salzflöze bzw. Salzlager mit großer Horizontaler Streckung, um eine möglichst rasche Verschneidung einzelner Sonden zu einer Reihensonde herbeizuführen. Vorteil gegenüber der natürlichen Verschneidung ist der Zeitfaktor, nachteilig ist ein erhöhter Aufwand an maschineller Ausrüstung.

3.3 Kavernenvermessung

3.31 Allgemeines

Die Kontrolle der Kavernenentwicklung ist beim Bohrlochsondenbetrieb von großer Bedeutung.

Die Aussoolkavernen können nach zwei Methoden vermessen werden:

- indirekte Vermessung (außerhalb der Kaverne),
- direkte Vermessung (in der Kaverne).

Eine Darstellung beider Vermessungsmethoden ist aus Abb. 10 zu ersehen.

3.32 Indirekte Vermessung

Bei der indirekten Vermessung gelangt die Seismik zur Anwendung. In Anlehnung an seismische Messungen in der Erdölindustrie gelang es, ein Verfahren zur Vermessung von Aussoolkavernen zu entwickeln (6, 7).

Gewisse anfängliche Schwierigkeiten bezüglich Interpretation der Meßergebnisse, verursacht durch die großen Teufenlagen (500 m - 2000 m) der Kavernen, konnten überwunden werden. Der Nachteil dieser Vermessungsmethode besteht darin, daß nur die Geometrie der Kaverne erfaßt wird und keine Aufschlüsse über das "Innenleben" (unlösliche Bestandteile, Einlagerungen usw.) gewonnen werden können. Bei Kavernengrößen bis zu 200 m Durchmesser kann eine Genauigkeit von ± 10 m - 20 m erzielt werden. Die Kosten für eine einmalige Kavernenvermessung betragen ca. \$ 600 - \$ 6.000 pro Kaverne, was hauptsächlich von der Teufe der Kaverne abhängig ist (18).

3.33 Direkte Vermessung

Die Bohrlochsonden werden drucklos gemacht und der Sondenkopf demontiert. Zuerst wird mit einer Meßsonde die Oberflächenbeschaffenheit der Verrohrung kontrolliert und die Feststellung der Befahrbarkeit (Muffen, Rohrschuh) durchgeführt (casing-collar-log) (18, 39). Eine weitere Messung gibt Aufschluß über den Temperaturverlauf im Bohrloch und in der Sole (temperaturelog). Danach wird die Meßsonde in die mit Sole gefüllte Kaverne eingefahren und die eigentliche Vermessung nach dem Echo-Log-Verfahren durchgeführt.

Die Meßsonde arbeitet dabei auf akustischer Basis und besteht im wesentlichen aus einem Sender- und Empfängerteil. Ein gebündelter akustischer Impuls (Ultraschall) wird ausgesandt, an den Kavernengrenzen reflektiert und vom Empfängerteil der Meßsonde wiederum registriert. Aus der gemessenen Laufzeit und der Geschwindigkeit des Ultraschalles im Meßmedium wird die Entfernung der reflektierenden Flächen (Kavernenulme) ermittelt (5, 24, 40).

Es kann in allen räumlichen Richtungen gemessen werden. Nach dieser Methode können Entfernungen bis zu 150 m gemessen werden. Ebenso sind Aussagen über den Innenaufbau der Kaverne möglich.

Horizontalschnitte verschiedener Höhenlagen und Vertikalschnitte ergeben ein genaues Bild der Kavernengeometrie. In Abb. 11 ist ein solches Vermessungsergebnis dargestellt.

Ebenso können Aussagen über das "Innenleben" (Einlagerungen, unlösliche Rückstände, eventuelle Verbrüche usw.) getroffen werden.

4. Bohrlochsolegewinnung in Österreich

4.1 Mengenmäßige Entwicklung

4.11 Allgemeines

Im Jahre 1958 wurde das Bohrlochsolegewinnungsverfahren in einem Pilot-Versuch erstmals erprobt. Diese erste Erprobung in einer alpinen Salzlagerstätte fand im Salzbergbau Altaussee am Steinberg-Horizont statt. Der Pilot-Versuch und die noch folgenden Versuche verliefen sehr erfolgversprechend, sodaß man beschloß, weitere Kleinsonden anzulegen. Diese hatten eine durchschnittliche Abbauhöhe von 30 m - 35 m. Mit der Inbetriebnahme der Bohrlochsonde F V am 15.12.1971 im Fer-

REIHENSONDE

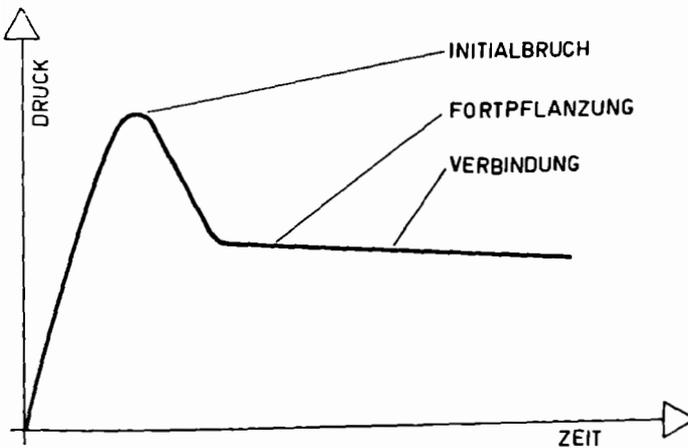
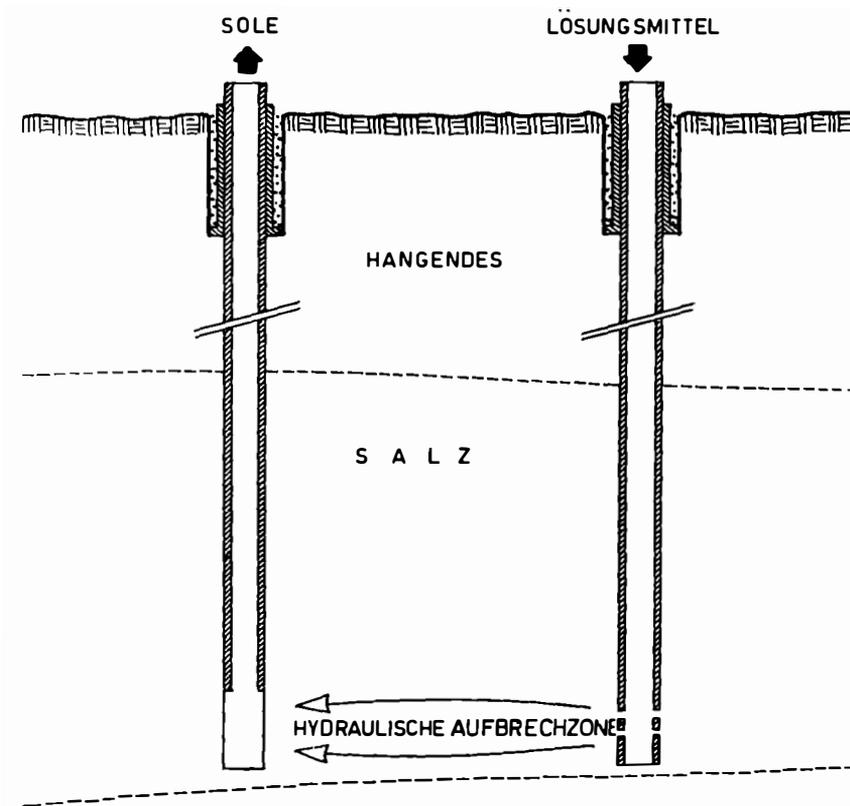
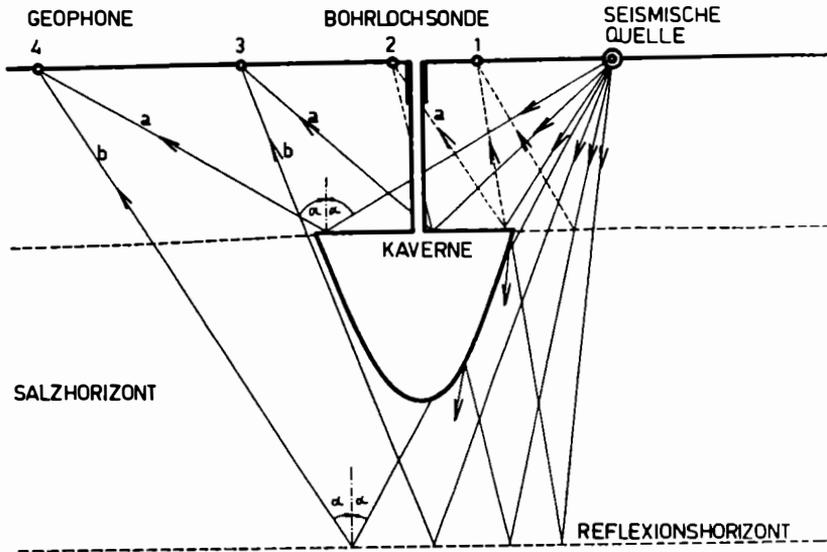


ABB. 9: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG EINES HYDRAULISCHEN AUFBRECHVORGANGES

INDIREKTE VERMESSUNG :



DIREKTE VERMESSUNG

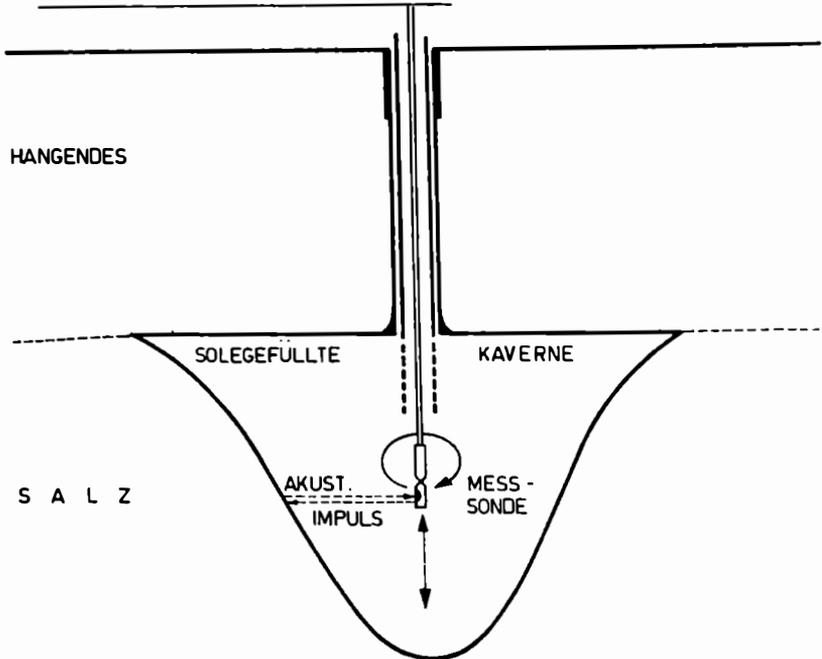
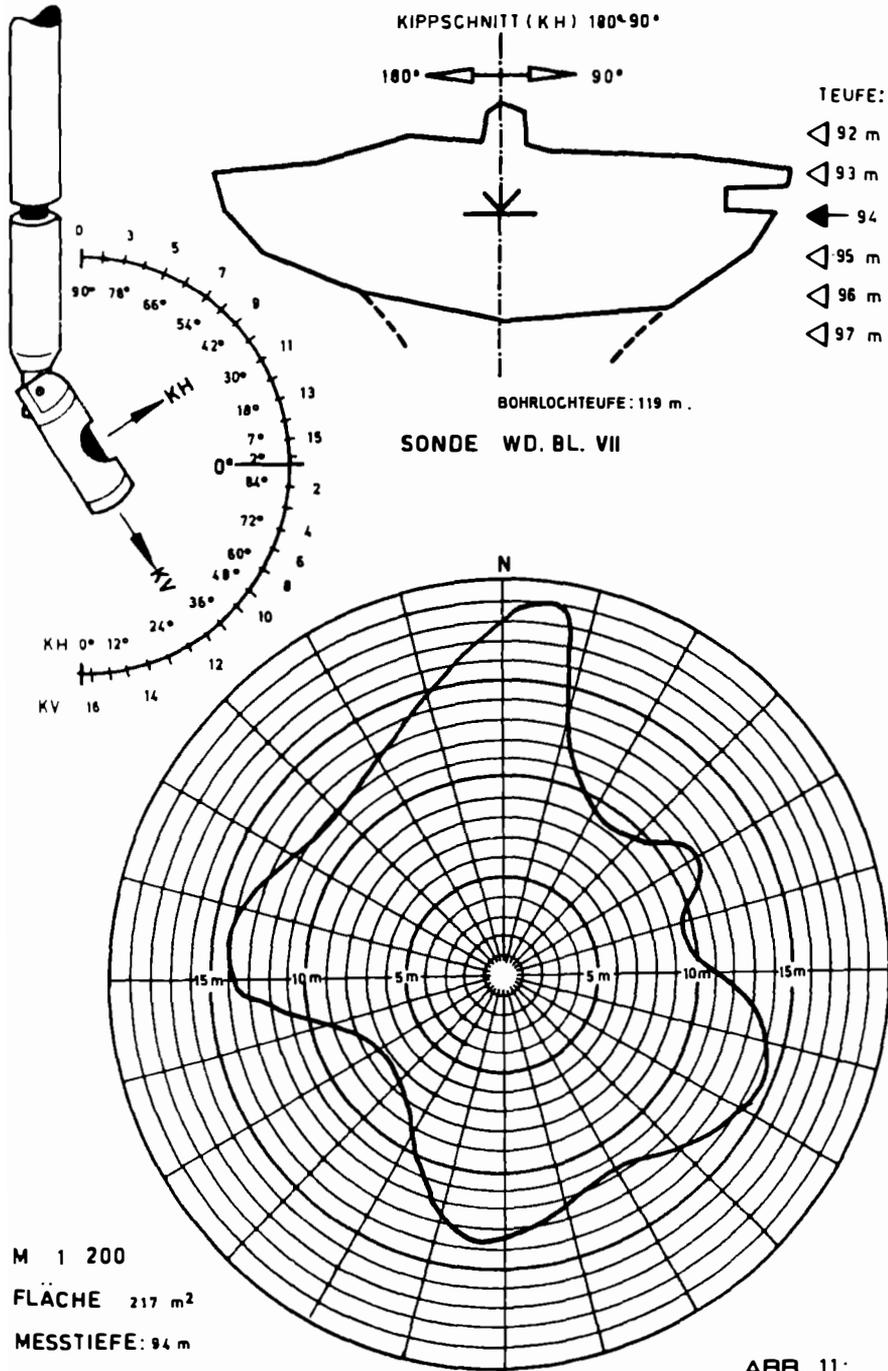


ABB.10:SCHEMATISCHE DARSTELLUNG EINER DIREK-
TEN UND INDIREKTEN KAVERNENVERMESSUNG

ECHOSONDE



M 1 200

FLÄCHE 217 m²

MESSTIEFE: 94 m

MESSDATUM: 1981-07-30

ABB. 11:
ECHO-LOG-VERMESSUNG (SONARVERMESSUNG).

dinandberg-Horizont des Salzbergbaues Altaussee kann die endgültige Einführung des Bohrlochsolegewinnungsverfahrens unter Tage datiert werden. Die erste Ober-tagebohrlochsonde BJ 1 ging im Jahre 1967 in Bad Ischl in Betrieb.

Das neue Gewinnungsverfahren gelangte in weiterer Folge immer mehr zur Anwendung. Die Abb. 12 zeigt, daß im Jahre 1981 bereits 20 Bohrlochsonden betrieben wurden.

4.12 Anteil der Bohrlochsole am Gesamtsoleaufkommen

Der Anteil der Bohrlochsole am Gesamtsoleaufkommen der ÖSAG konnte im Zeitraum 1967 - 1981 auf ca. 40 % gesteigert werden. In Abb. 13 ist dies graphisch dargestellt.

Das Ausbringen an vollgrädiger Rohsole ($\rho = 320 \text{ kg/m}^3$) konnte von 8.888 m^3 im Jahre 1967 auf 834.488 m^3 im Jahre 1981 angehoben werden. Bis 1981 wurden insgesamt $5.274.056 \text{ m}^3$ vollgrädige Bohrlochsole gewonnen. Dies entspricht einer Salzauflösung von $1.687.698 \text{ t}$ Salz.

Die Abb. 14 zeigt die Aufteilung der gewonnenen Bohrlochsole auf die einzelnen Salzbergbaue.

4.2 Gebirgsmechanik

4.2.1 Allgemeines

In den folgenden Kapiteln soll als Information ein Überblick über die wesentlichsten gebirgsmechanischen Überlegungen und Gutachten bezüglich Bohrlochsolegewinnung in den alpinen Salzlagerstätten Österreichs gegeben werden. Vom Verfasser selbst werden dazu keine weiteren Überlegungen angestellt.

Bei dem Bohrlochsolegewinnungsverfahren handelt es sich um ein kammerartiges Abbauverfahren. In den jeweiligen Abbaufeldern werden Kavernen erspült, welche durch Bergfesten voneinander getrennt sind. Zur Sicherung der darüberliegenden Horizonte bzw. der Oberfläche werden Schweben belassen. Aus dieser Art des Abbauverfahrens ergibt sich zwangsweise die Notwendigkeit der Dimensionierung von Gebirgsfesten bzw. Sicherheitsschweben.

Bei der Dimensionierung kann man von Gedankenmodellen ausgehen, empirisch vorgehen oder man kombiniert die beiden Möglichkeiten.

Zu den Gedankenmodellen zählt man die Berechnungsverfahren, da sie von einer Modellvorstellung über das Gebirge (Eigenschaften, Verhalten usw.) ausgehen. Als empirische Bemessung wäre die Dimensionierung nach vorliegenden Erfahrungen und aufgrund von Modellversuchen zu bezeichnen. In diesem Rahmen wären Überwachungs-messungen (in-situ-Messungen) und Untersuchungen an Probe- oder Prüfkörpern zu nennen, ebenso wie spannungsoptische Modellversuche und Simulationsversuche.

4.2.2 Gebirgsmechanische Gutachten und Expertisen

Es muß eingangs erwähnt werden, daß eine für alle alpinen Salzbergbaue einheitliche bzw. uneingeschränkt gültige Festen- und Schwebendimensionierung nicht möglich war. Der Faciesunterschied der einzelnen Salzlagerstätten und in weiterer Folge die große petrographische Differenzierung der einzelnen Salzgebirgsarten führte dazu, daß für jeden Salzbergbau die Dimensionierung gesondert durchgeführt werden mußte. Außer den lagerstättenbedingten Einflußgrößen mußten zusätzlich die Art der geplanten Kavernenführung (Einzelsonde, Reihensonde), Oberflächengegebenheiten (Bebauung usw.) sowie bei Untertagebohrlochsonden das Vorhandensein anderer Grubenbaue beachtet werden.

4.2.2.1 Untertagebohrlochsonden

Zur Frage der Festendimensionierung liegen neben umfangreichen unternehmensinternen Berechnungen auch mehrere Gutachten für die Salzbergbaue Altaussee und Hallstatt vor (12, 38). Diese sollen hier überblicksmäßig dargestellt werden.

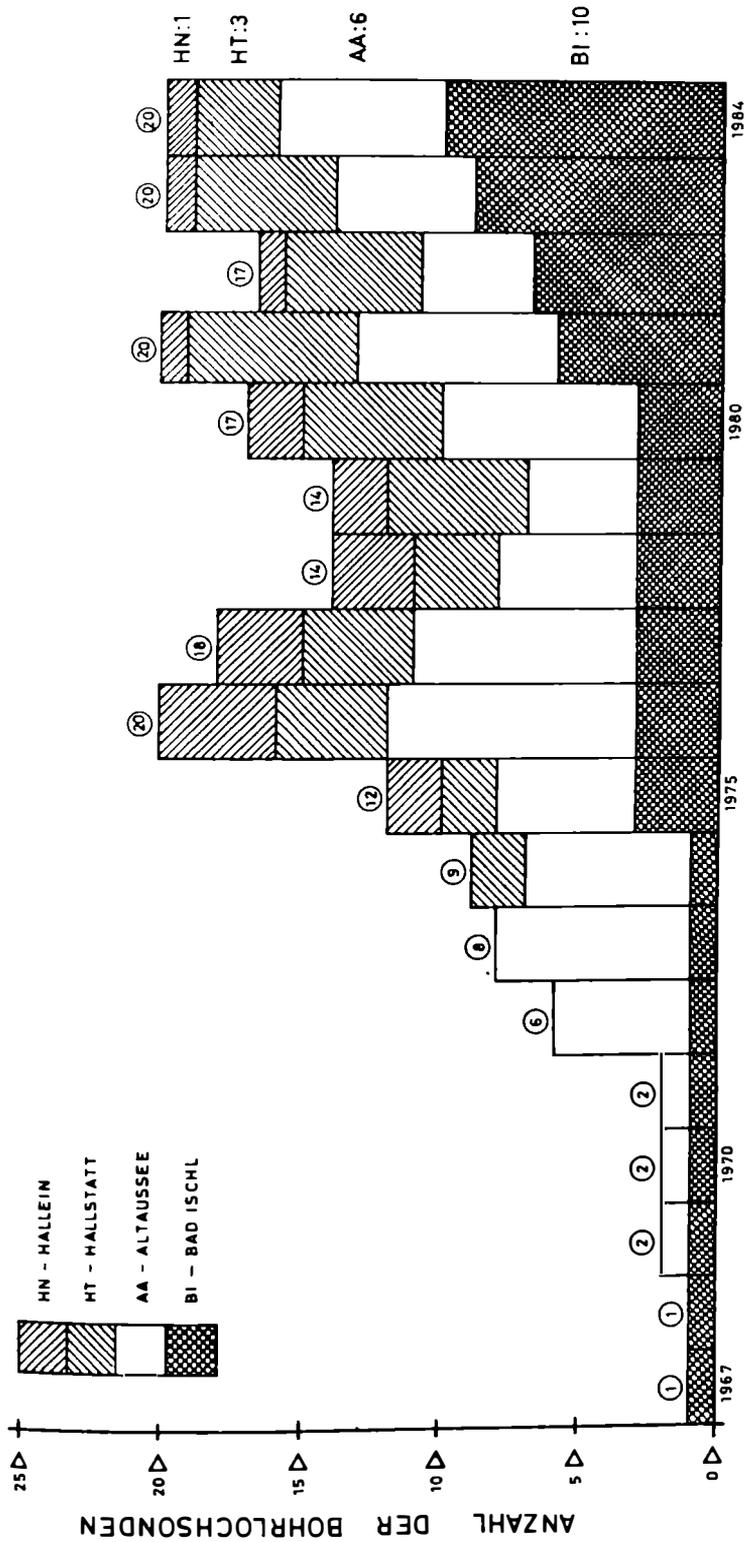


ABB. 12: ZAHLENMÄSSIGE ENTWICKLUNG DER BOHRLOCHSONDEN 1967 - 1984

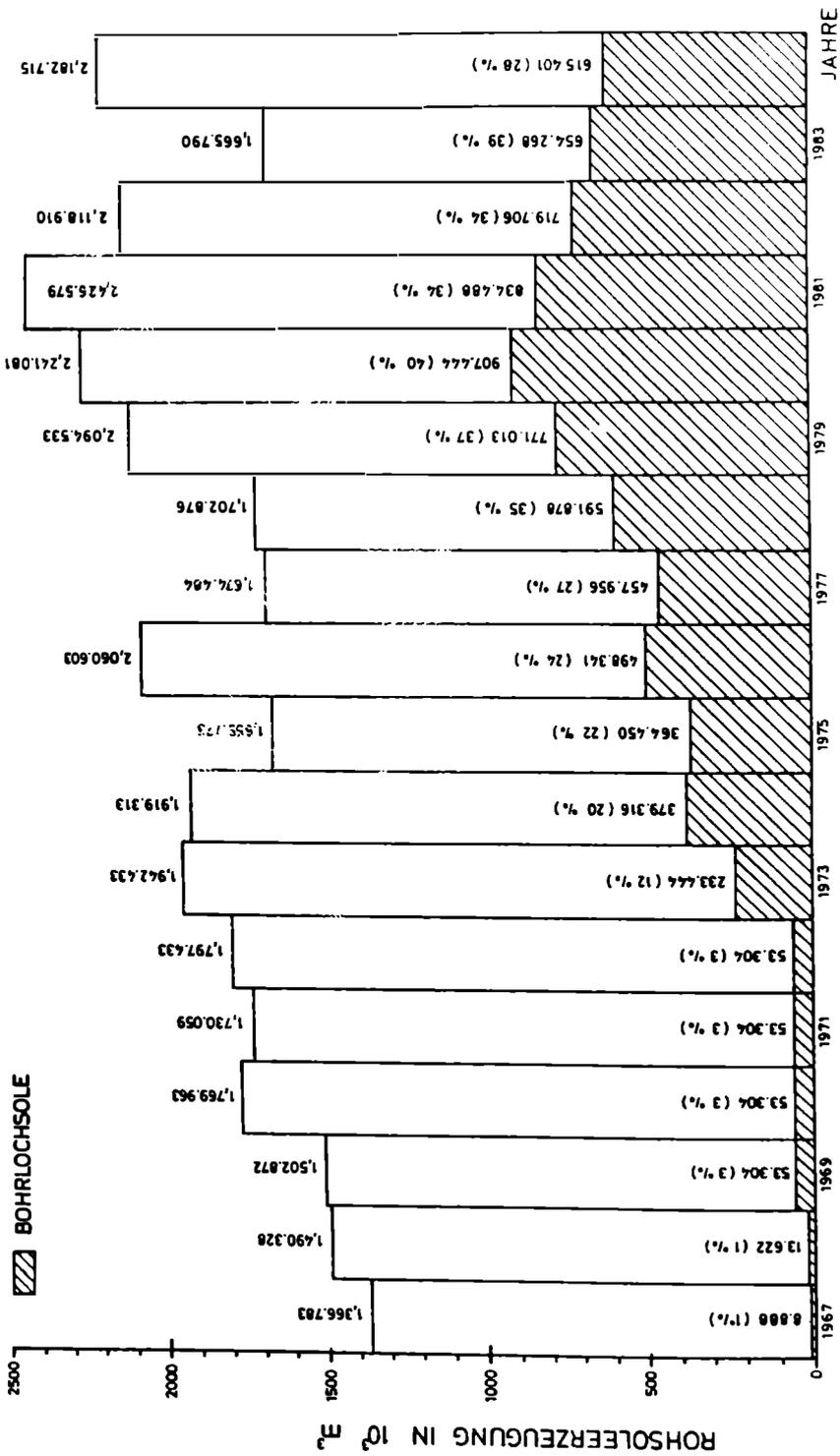


ABB. 13. ANTEIL DER BOHRLOCHSOLE AM GESAMTAUFKOMMEN 1967 - 1984. DER OSAG

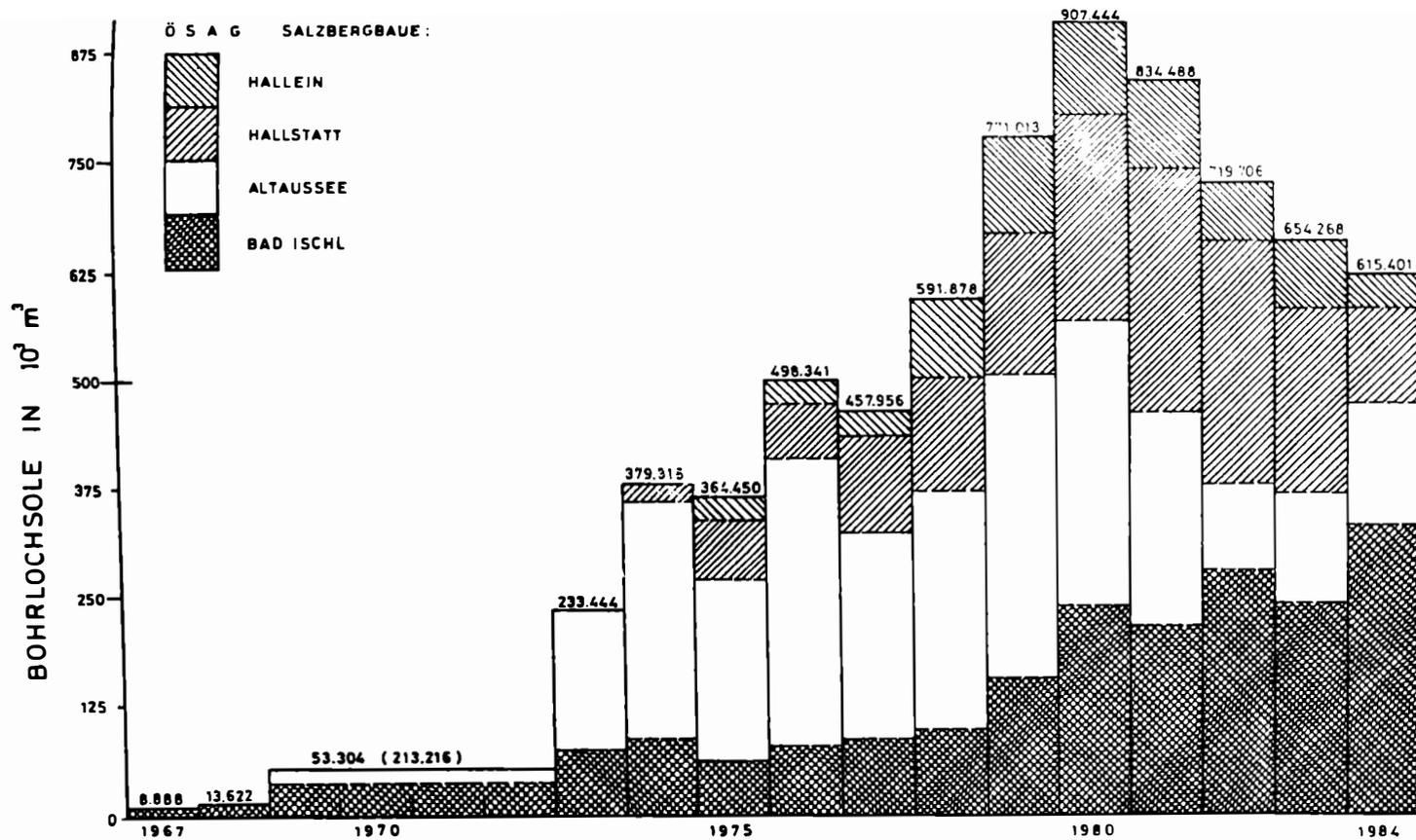


ABB. 14: MENGENMÄSSIGE ENTWICKLUNG DER BOHRLOCHSOLE 1967 - 1984

Salzbergbau Altaussee

Für die Bohrlochsonden (Reihensonden) erstellte das Zivilingenieurbüro Weber/Salzburg ein "Gutachten über die Pfeilerbemessung für die Bohrlochwerker im Westfeld des Franzberges des Salzbergbaues Altaussee" (38). Es wurden darin die in Abb. 15 gezeigten Kavernendimensionen und die Art der Anlage überprüft. Als Berechnungsgrundlagen dienten bewußt folgende ungünstigste Bedingungen:

- kein Selbstversatz (Laist) in den einzelnen Kavernen,
- überhöhte Oberlagerung,
- äußerst geringe zulässige Druckbelastungen.

Das Gutachten ergab, daß die in Abb. 15 dargestellte Kavernenform und die Art der Anlage im Salzbergbau Altaussee möglich ist.

Salzbergbau Hallstatt

Feder verfaßte ein "Gutachten über die Standsicherheit der Pfeiler und Schweben der Bohrlochwerker des Salzbergbaues Hallstatt (12). Es wurde darin untersucht, ob die in Abb. 16 dargestellte Anlage von Einzelsonden möglich bzw. zulässig ist. Auch in diesem Gutachten wurde wiederum von den ungünstigsten Umständen ausgegangen. Das Gutachten bestätigte auch in diesem Falle die Planungsannahmen.

Aber auch Gutachten von der Bergbau-Forschungs-GmbH und des Steinkohlenbergbauvereines in Essen-Kray über die Dimensionierung von Kavernen in alpinen Salzlagernstätten konnten wesentlich zur Lösung der gebirgsmechanischen Fragen beitragen (10, 11).

4.22.2 Obertagebohrlochsonden

Für das Obertagesondenfeld Bad Ischl wurden Gutachten zur Kavernendimensionierung neben unternehmenseigenen Berechnungen durchgeführt (16). Feder und Schaubberger befaßten sich in diesen Expertisen mit der Frage der "Standsicherheit der Pfeiler und Schweben der Bohrlochwerker des Salzbergbaues Bad Ischl" und mit der Frage der "Beschaffenheit und des gebirgsmechanischen Verhaltens des bei der Haselgebirgsverlaugung verbleibenden Rückstandes (Laist)" (13, 14, 26).

In Abb. 17 ist die Anordnung und Dimensionierung der einzelnen Kavernen dargestellt.

Die Aussohlung erfolgt grundsätzlich nur durch Einzelsonden, deren Enddurchmesser 100 m und die Gesamthöhe ca. 220 beträgt. Die zwischen den einzelnen Kavernen verbleibenden Bergfesten mit einer Mindeststärke von 50 m wurden als ausreichend angesehen.

Zwischen der endgültigen Kavernendecke und dem Hangenden muß eine tragende Haselgebirgsschwebe erhalten bleiben. Die endgültige Dimensionierung dieser Sicherheitsschwebe wird bis zum Jahre 1985 durchgeführt werden.

Zur Erfassung von etwaigen Oberflächenbeeinträchtigungen wird ein Feinnivellament über dem Obertagesondenfeld durchgeführt.

5. Untertagebohrlochsonden

5.1 Allgemeines

Zur Erkundung des Gebirges wird zuerst mit einer vollhydraulischen Drehbohrmaschine eine Kernbohrung mit 66 mm Durchmesser abgestoßen, unter Beachtung einer optimalen Kernaussbeute.

Anschließend erfolgt die Erstellung eines Salzgehaltsdiagrammes auf der Basis folgender Auswertungen:

- visuelle Begutachtung der Bohrkerne,
- Laboranalysen,
- Einordnung des Bohrprofiles in eine räumlich größeren geologischen und petrographischen Zusammenhang.

SCHNITT A - A

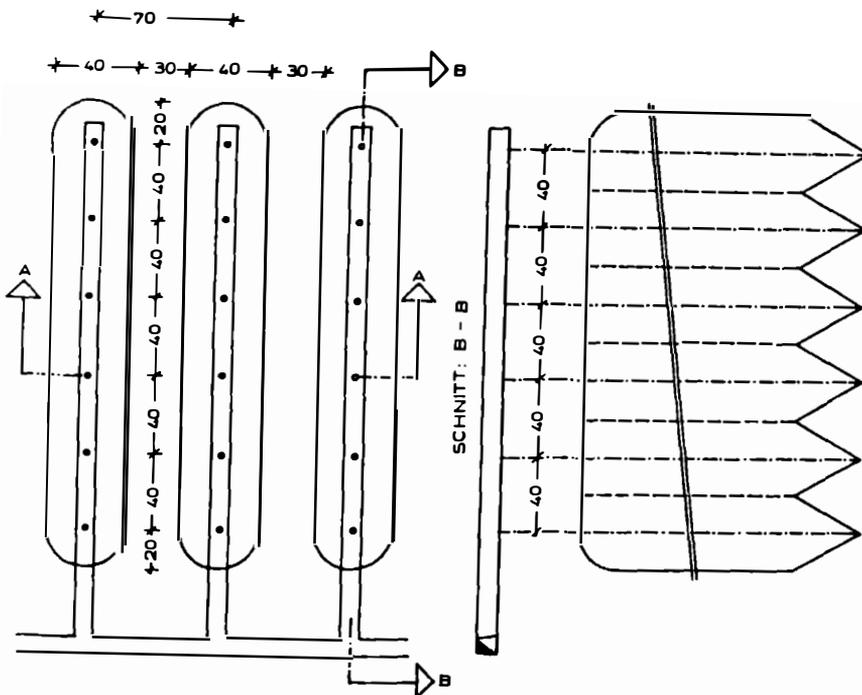
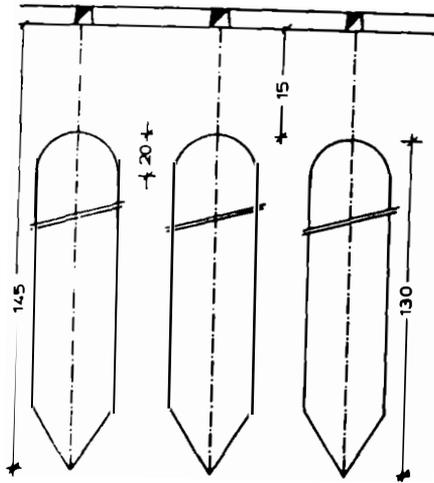


ABB. 15: DIMENSIONIERUNG UND ART DER ANLAGE DER REIHENSONDEN DES SALZBERGBAUES ALTAUSSEE.

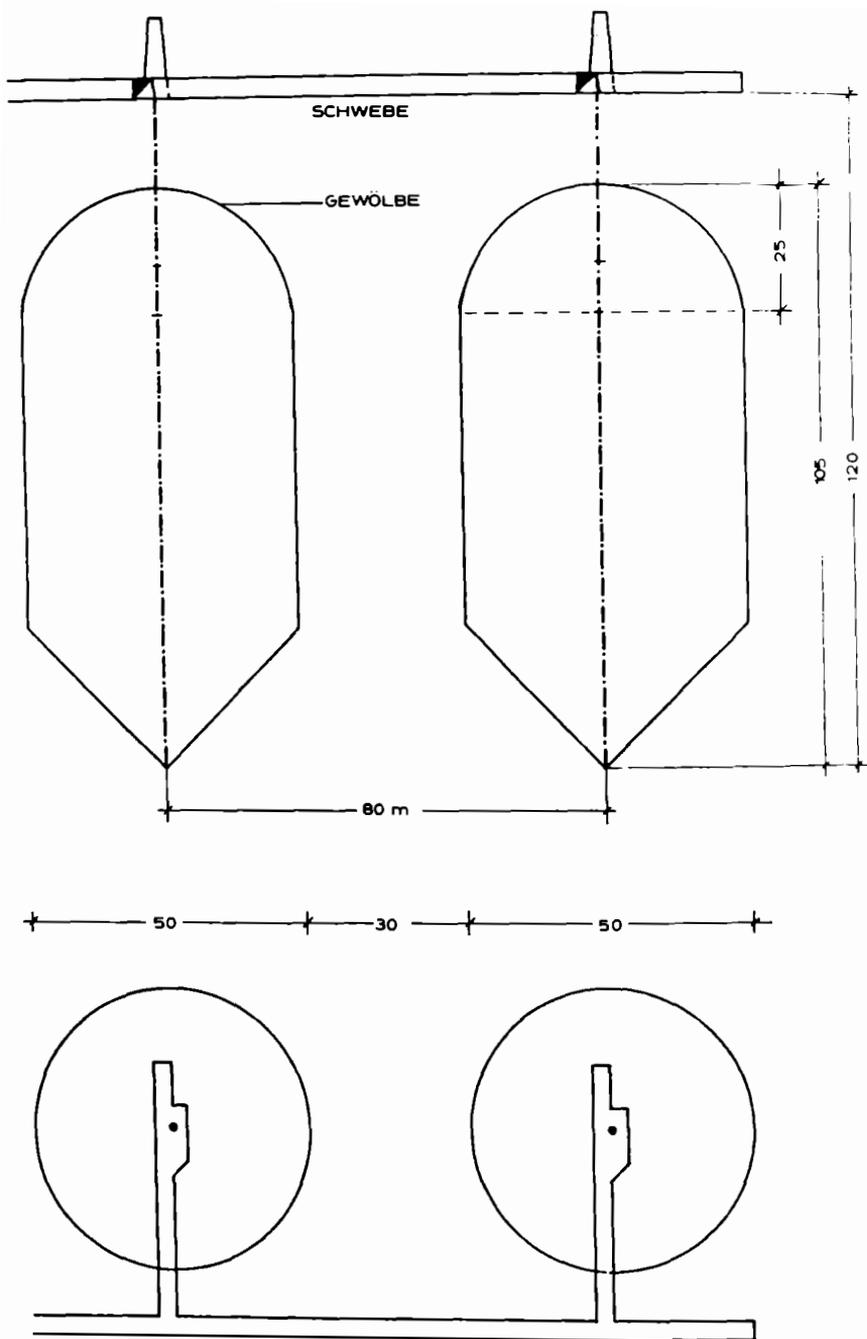


ABB. 16: DIMENSIONIERUNG UND ART DER ANLAGE DER EINZELSONDEN DES SALZBERGBAUES HALLSTATT.

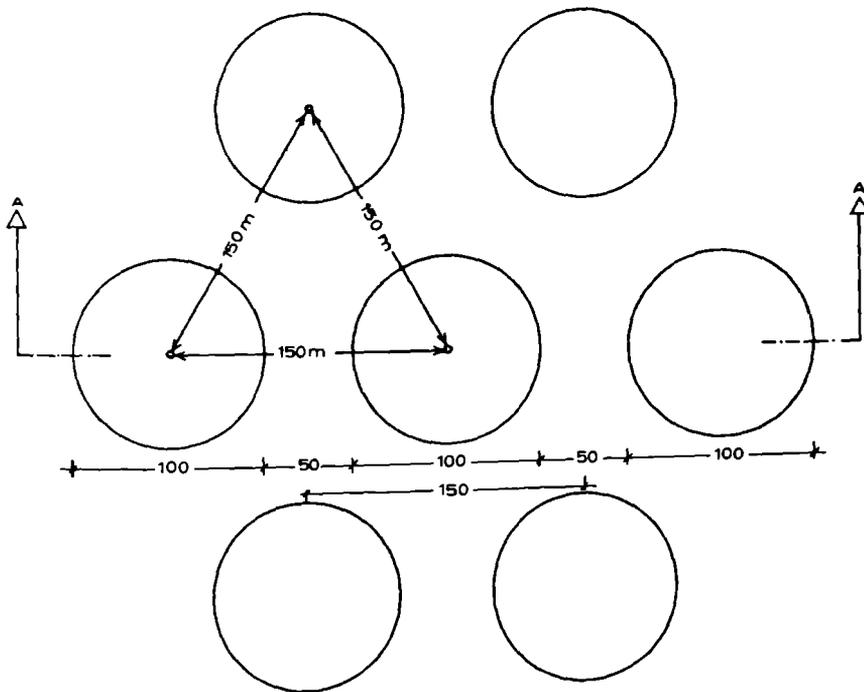
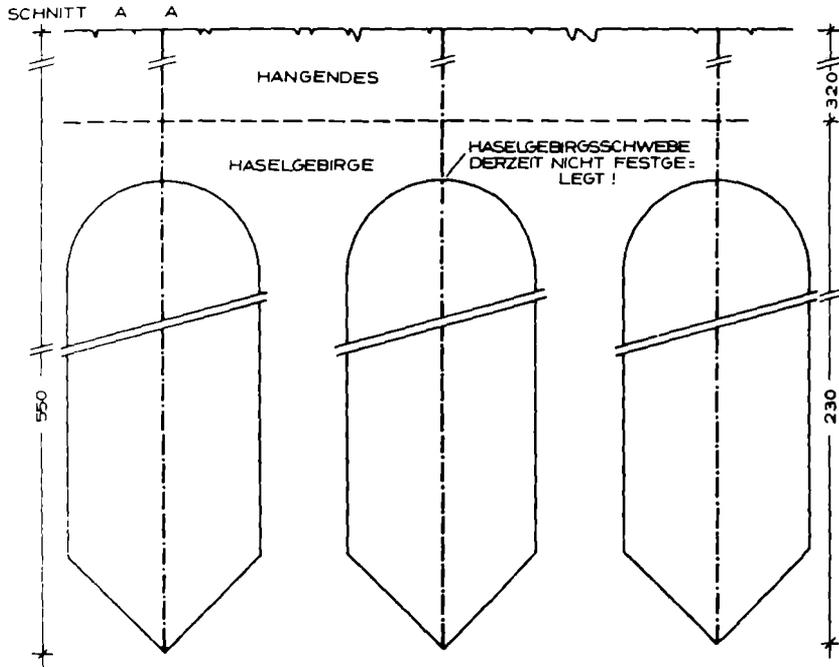


ABB. 17: ANORDNUNG UND DIMENSIONIERUNG DER BOHR-
SONDEN IM OBERTAGESONDENFELD BAD ISCHL.

Horizontweise Kartierungen der alpinen Salzlagerstätten durch O. Schaubberger liegen vor. Somit ist es möglich, die Bohrprofile geologisch und petrographisch einzuordnen. Beispielsweise können größere nichtlösliche Einlagerungen (Anhydrite, Tone usw.) im zukünftigen Kavernenraum lokalisiert und Feststellungen getroffen werden, ob die Anlage einer Kaverne grundsätzlich möglich ist.

Mit Hilfe derartiger Diagramme wird die Eignung des zu verlaugenden Gebirgskörpers für dieses Gewinnungsverfahren überprüft. Die Abb. 18 zeigt beispielhaft ein solches Salzgehaltsdiagramm.

5.2 Vorrichtung und Herrichtung

Nach festgestellter Eignung erfolgt die Erweiterung der Kernbohrung mittels eines Stufenmeißels auf 220 mm Durchmesser. Die Anlagenteufe beträgt bis zu 140 m unter dem jeweiligen Streckenniveau. Im oberen Bohrlochabschnitt zementiert man ein Standrohr mit 194 mm Durchmesser ein. Der Ringraum zwischen Standrohr und Bohrlochwand erhält eine Zementierung, wobei ein Spezialzement unter Zugabe von Natriumchlorid und vollgrädiger Sole zur Anwendung gelangt. Im Anschluß daran erfolgt das Einbringen der Außen- und Innenrohrkolonne mit einem Durchmesser von 133 mm bzw. 70 mm. Das Rohrende der Innenrohrkolonne wird tiefer gesetzt. Beide Rohrkolonnen sind beweglich ausgeführt. Das Verrohrungsschema kann aus Abb. 19 entnommen werden.

Der Abstand der beiden Rohrkolonnen zwischen den Verrohrungsenden stellt den für die erste Spülphase freigegebenen Gebirgskörper dar.

Nach durchgeführter Installation des Sondenkopfes, der Wasserzuleitung, der Soleableitung, des Druckluftanschlusses, der Manometer für Luft-, Sole sowie Wasserdru-ckanzeige und der Spannschlösser für die Anhebung der Rohrkolonnen ist die Bohrlochsonde betriebsbereit.

5.3 Aussolung

Die Aussolung gliedert sich in drei Phasen:

- Entwicklungsphase,
- Vollphase,
- Endphase.

Die Entwicklungsphase umfaßt den Bereich vom Beginn der Aussolung bis zum Erreichen der zulässigen horizontalen Aussolungsgrenzen. In diesem Betriebsstadium strebt man möglichst flache Aufsiedewinkel an.

Die Vollphase stellt den anschließenden Aussolungsvorgang bis zum Ansatz der Gewölbebildung dar. Die Aussolung hat so zu erfolgen, daß senkrechte Aufsiedewinkel erzielt werden. Eine Überschreitung der zulässigen horizontalen Aussolungsgrenzen ist zu vermeiden.

In der Endphase wird die Aussolung unter Berücksichtigung einer Gewölbebildung im Kavernenhöchsten durchgeführt.

5.4 Zentralüberwachung, Grädigkeitsmessung

Mit Hilfe der Überwachungsanlagen konnten die wichtigsten Betriebsdaten der Bohrlochsonden, sowohl wasser- als auch soleseitig und die Betriebsdaten der Hauptsole- und Wasserleitungen zentral erfaßt werden.

Die Betriebserfahrungen mit den Zentralüberwachungsanlagen waren sehr zufriedenstellend. Für den praktischen Betrieb ergaben sich folgende Vorteile:

- zentrale Übersicht über Sole- und Wassergebarung bei allen wichtigen produktiven Betriebspunkten und dem Hauptleitungssystem zu jeder Zeit,
- kontinuierliche und objektive Meßdaten, da die Erfassung dieser von der individuellen Messung und Kontrolle durch den Wässerer unabhängig ist,
- Einsparung von Wässerungspersonal.

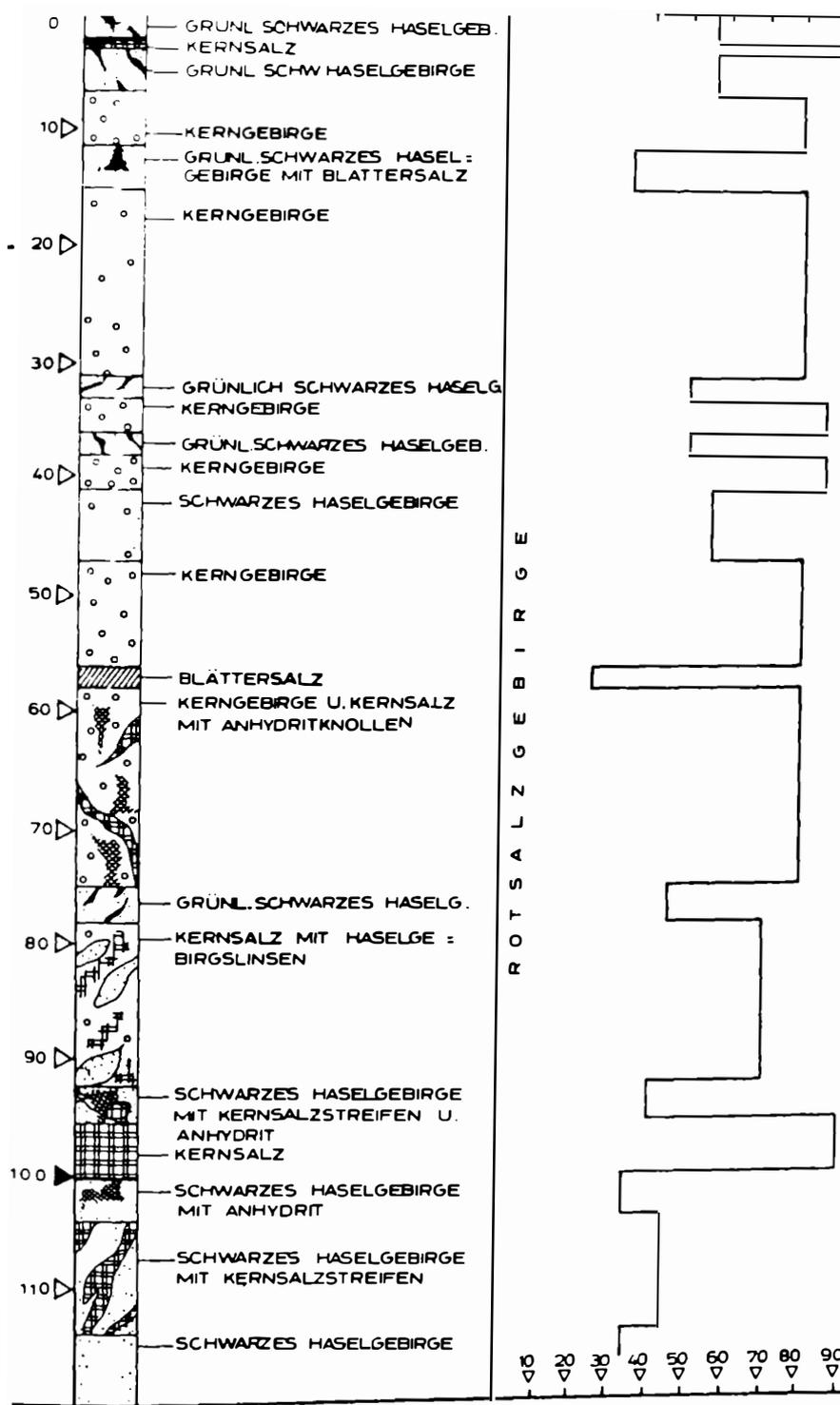
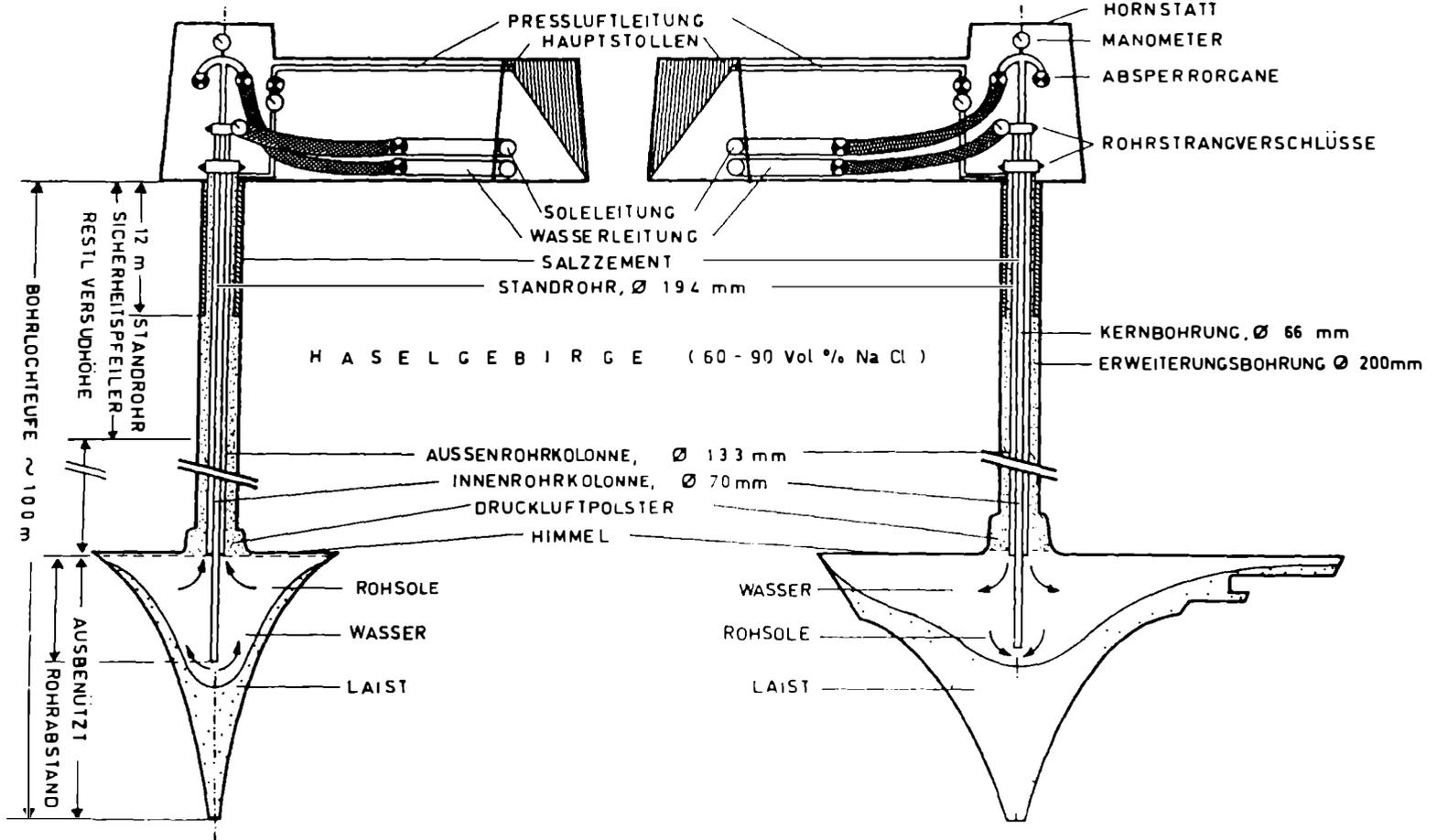


ABB. 18: SALZGEHALTSDIAGRAMM.

UNTERWASSEREINFÜHRUNG

OBERWASSEREINFÜHRUNG :



Mit der Erfassung der wichtigsten Meßdaten, sowohl wasser- als auch soleseitig, konnten Abweichungen vom Sollzustand sofort festgestellt und dieser wiederum in kürzester Zeit hergestellt werden. Die exakte und rasche Anzeige von Sollwertabweichungen gab die Möglichkeit einer schnellen und effizienten Korrektur. Dies ist bei der gegebenen Vielzahl von Abbaubetriebspunkten unumgänglich notwendig.

Die Grädigkeitsmessung im Salzbergbau Altaussee hat sich ebenfalls bestens bewährt. Der geringe Nachteil der Salzverkrustung des U-Rohres wird durch Spülung mit reinem Wasser in definierten Zeitabständen behoben. Da während der Reinigungsspülung die Grädigkeit der, in die Saline Ebensee/Steinkogel abzugebenden Rohsole konventionell bestimmt werden muß, wäre die Errichtung einer By-pass-Schaltung (zweite Grädigkeitsmeßstation) zweckmäßig.

Auch die Grädigkeitsmessung im Salzbergbau Hallstatt hat sich bis dato bestens bewährt.

Durch die Errichtung der Zentralüberwachungsanlagen in den obengenannten Betrieben konnten ca. je 5 " der Belegschaft eingespart werden. Dies ist von entscheidender Bedeutung, da der Personalaufwand ca. 66 % (ohne Fremdleistungen) der Solgestehungskosten beträgt. Es ist somit ein deutlicher Nutzeffekt gegeben.

5.5 Kavernenvermessung

Die echometrische Vermessung der Kavernen führte im allgemeinen zu guten Ergebnissen. Eine sorgfältige Auswertung und Interpretation der Meßergebnisse ist allerdings von großer Bedeutung. Beispielsweise treten bei der Vermessung in Kavernen mit geringen freien Höhen verzerrte Reflexionen des Ultraschalles auf, die eine exakte Distanzbestimmung erschweren. Dies wurde unter anderem bei der Reihensonde WD I/V/VII des Salzbergbaues Hallein festgestellt. Auch bei der Erfassung von Anhydriteinlagerungen bedarf es einer sehr sorgfältigen Messung und Interpretation der Meßergebnisse.

Ferner zeigten die betrieblichen Erfahrungen, daß das Zeitintervall zwischen zwei echometrischen Vermessungen im derzeitigen Ausmaß von zwei Jahren den betrieblichen Anforderungen zur geometrischen Kontrolle des Kavernenraumes genügt.

Vergleiche zwischen echometrischer und konventioneller Vermessung (Theodolit, Kompaß), bezüglich Vermessungsgenauigkeit, wurden im Salzbergbau Altaussee durchgeführt. Es konnte festgestellt werden, daß die Echolog-Vermessung hinsichtlich der benötigten Genauigkeit den herkömmlichen Vermessungsmethoden entspricht.

Dieser Sachverhalt konnte vor allem bei der Bohrlochsonde WD II des Salzbergbaues Hallein festgestellt werden. Nach störungsbedingter Stilllegung der genannten Sonde wurde ein Schacht zur Kaverne abgeteuft und eine Theodolitvermessung durchgeführt, welche die Ergebnisse der echometrischen Vermessung bestätigte. Diesbezügliche Untersuchungen sollten aber noch bei einigen in nächster Zeit fertig ausgesolten Bohrlochsonden durchgeführt werden, um weitere Vergleichsdaten zu erhalten.

Bezüglich der zweijährigen Vermessungsintervalle wurde festgestellt, daß diese bei entsprechender Planung der Aussolung ausreichend sind. International werden meist größere Vermessungsintervalle gehandhabt.

6. Zusammenfassende Analyse der Betriebsergebnisse

Bei der Analyse der Betriebsergebnisse 1967 - 1981 ergeben sich im wesentlichen zwei noch zu lösende Problemkreise:

- Einhaltung flacher Aufsiedewinkel in der Entwicklungsphase,
- Einhaltung vorgegebener Kavernengeometrien.

Die beiden Probleme entstanden durch das Fehlen einer umfassenden Aussolungsplanung vor Betriebsbeginn der Bohrlochsonden und durch mangelnde begleitende Kon-

trollen während des Aussolungsvorganges. Nach Untersuchungen des Verfassers bestand für keine Bohrlochsonde der Österreichischen Salinen AG eine umfassende Aussolungsplanung.

Deshalb soll in dieser Arbeit ein, in seiner Grundgesamtheit für alle alpinen Haselgebirgslagerstätten gültiges Aussolungsmodell erarbeitet werden. Die diesbezüglichen Überlegungen finden sich in Kap. 7.

Dieses Aussolungsmodell sei als erster Schritt in Richtung einer zukünftigen rechnergestützten Betriebsführung von Bohrlochsonden bzw. einer späteren Automatisierung der Bohrlochsologewinnung zu sehen. Als Grundlage dafür können die Daten der bereits vorhandenen Zentralüberwachungsanlagen herangezogen werden. Computerunterstützte Bohrlochsologewinnung aus Reinstsalzlagerstätten gelangt bereits seit einigen Jahren zur Anwendung. Davon konnte sich der Verfasser unter anderem bei dem im Oktober 1982 in Manchester/England abgehaltenen Meeting des "Solution Mining Research Institute, Inc." überzeugen (27).

7. Aussolungsmodell für Bohrlochsonden in alpinen Salzlagerstätten

7.1 Allgemeines

Die vom Verfasser durchgeführten Aufnahmen in den österreichischen Salzbergbauen zeigten, daß die Steuerung des Aussolungsvorganges bei der Bohrlochsologewinnung bislang weitestgehend empirisch betrieben wurde. Hierbei erfolgte die Kontrolle des Aussolungsvorganges hauptsächlich auf der Basis des angetroffenen Ist-Zustandes der Kavernen, unter Nachrechnung der eingeleiteten betrieblichen Maßnahmen. Eine vorplanende Steuerung der Aussolung erfolgte nur in Einzelfällen.

Die in den vorstehenden Abschnitten dargelegten Ausführungen haben verdeutlicht, daß jedoch für eine sichere und wirtschaftliche Führung von Bohrlochsonden eine umfassende Planung des gesamten Aussolungsverlaufes erforderlich ist. Dazu erscheint es zweckmäßig, ein Aussolungsmodell für Bohrlochsonden zu entwickeln, das in seiner Grundgesamtheit alle für den Aussolungsvorgang maßgeblichen Parameter umfaßt und auf die besonderen Verhältnisse der alpinen Salzlagerstätten Anwendung finden kann.

Das Aussolungsmodell hat grundsätzlich die Aufgabe, Planungsdaten bzw. Kontrolldaten in Hinblick auf eine sichere und wirtschaftliche Aussolung zu liefern. Das Aussolungsmodell muß den gesamten Bereich, von mineralogisch-petrographischen Untersuchungen ausgehend, bis zur Festlegung der Spülraten und der ~~Ätz~~Maßvorgaben erfassen.

Im einzelnen müssen folgende Punkte beinhaltet sein:

- MINERALOGISCH-PETROGRAPHISCHE VORUNTERSUCHUNGEN

<u>Kernbohrungen:</u>	Salzgebirgsart, Gesteinstypus, (Salzgehalt);
<u>Laboranalysen:</u>	Salzgehalt, Gehalt und Art der unlöslichen Bestandteile;

- SALZGEHALTSDIAGRAMM

Überprüfung der Eignung für Bohrlochsologewinnung,
teufenmäßige Bestimmung des Aussolungsbeginnes;

- GEOMETRIE DES AUSSOLUNGSKÖRPERS

<u>Sondentypus:</u>	Einzelsonde, Reihensonde;
---------------------	------------------------------

Geometrie: Aufsiedewinkel,
Volumen des Aussoalkörpers,
Entwicklungsphase,
Vollphase,
Endphase;

- ABBAUTECHNISCHE KENNGRÖSSEN

Wertstoffkomponente: Salzinhalt,
Soleausbringen;

Nichtwertstoffkomponente: Auflockerungsfaktor,
Volumen der unlöslichen Rückstände
(Laistvolumen),
Teufe der Laistsohle;

Kavernenentwicklung: freies Volumen,
durchschnittliche freie Höhe,
Deckenfläche (Laugfläche),
Verfüllungsgrad;

- AUSSÖLUNG

Betriebsmethoden,
Sperrmedium,
Spülraten,
Ätzmaß,
Betriebszeit- Aussöldungsdauer.

In den folgenden Kapiteln werden die obengenannten Punkte für eine Modellsonde (Einzelsonde) näher dargestellt.

7.2 Mineralogisch-petrographische Voruntersuchungen, Salzgehaltsdiagramm

Diese Voruntersuchungen dienen zur qualitativen und quantitativen Bestimmung des auszusöhlenden Gebirgskörpers. Für diese Untersuchungen sind Kernbohrungen und Laboranalysen notwendig, um folgende Ergebnisse zu erhalten:

- Salzgebirgsart,
- Gesteinstypus,
- Salzgehalt der Bohrkerne,
- Gehalt und Art der unlöslichen Bestandteile.

Sehr wesentlich für den praktischen Aussöldungsbetrieb ist die Feststellung der Art der unlöslichen Bestandteile. Je nach fazieller und stratigraphischer Ausbildung der alpinen Haselgebirgslagerstätten sind unlösliche Wässerungsrückstände verschiedenartig. Bei äußerst durchlässigen Wässerungsrückständen in Form eines anhydritischen Laistes ist es, wie das Beispiel der Bohrlochsonden des Ober-tagesondenfeldes Bad Ischl zeigt, möglich, Bohrlochsonden in einem Haselgebirge mit niedrigem Salzgehalt ($p = 50 \text{ Vol.}\% - 60 \text{ Vol.}\%$) zu entwickeln. Diese Art des Laistes stellt aber in den bekannten Teilen der alpinen Haselgebirgslagerstätten eher die Ausnahme dar und konnte in dieser extremen Form bis dato nur im Ober-tagesondenfeld Bad Ischl festgestellt werden.

Aus den Ergebnissen der Kernbohrungen und Laboranalysen wird ein Salzgehaltsdiagramm erstellt, welches aus Abb. 18 zu ersehen ist. An Hand dieses Diagrammes kann nun die Überprüfung der Eignung des Gebirges für das Bohrlochsoleverfahren durchgeführt und bei Eignung der Aussöldungsbeginn teufenmäßig bestimmt werden. Auf ein entsprechendes Salzgehaltsdiagramm bauen alle weiteren Schritte des Aussöldungsmodelles auf.

Im Salzgehaltsdiagramm der Abb. 18 kann festgestellt werden, daß der Teufenbereich $T = - 100 \text{ m}$ bis $T = - 115 \text{ m}$ für Bohrlochsolegewinnung ungeeignet ist. Der Bereich $T = - 100 \text{ m}$ bis $T = - 15 \text{ m}$ weist einen durchschnittlichen Salzgehalt $p 71 \text{ Vol.}\%$ auf und eignet sich für Bohrlochsolegewinnung.

7.3 Geometrie des Aussolungskörpers

Wie bereits in Kap. 5 erwähnt, werden in den Salzbergbauen der Österreichischen Salinen AG sowohl Einzelsonden als auch Reihensonden betrieben.

Jeder Aussolvorgang erfolgt in der Entwicklungsphase nach dem Prinzip einer Einzelsonde. Nach der Entwicklungsphase besteht die Möglichkeit, mehrere Einzelsonden zu einer Reihensonde zu vereinigen. Dies erfolgt in den alpinen Salzlagern durch natürliche Verschneidung. Das hydraulische Aufbrechen des Gebirges zwischen zwei Sonden gelangt wegen der Lagerstättengegebenheiten nicht zur Anwendung.

Die Reihensonden haben gegenüber den Einzelsonden prinzipiell zwei wesentliche Vorteile: bessere Lagerstättenausnutzung und größere Leistungsfähigkeit. Nachteilig wirkt sich der Umstand aus, daß gemäß den betrieblichen Erfahrungen Reihensonden aussolungstechnisch schwieriger zu steuern sind. Die Anlage von Reihensonden ist nur dort möglich, wo große ungestörte Abbaufelder zur Verfügung stehen.

Einzelsonden haben wiederum den großen Vorteil, daß auch die Aussolung kleinerer Abbaufelder bzw. Restpfeiler durchführbar ist. Ebenso ist die Aussolung von "inhomogenen" Lagerstättenbereichen mit größeren unlöslichen Einlagerungen mit Einzelsonden leichter durchzuführen.

Wegen der Besonderheiten der alpinen Salzlagern müssen für jeden einzelnen Abbaubereich gesonderte Überlegungen bezüglich der Wahl des Sondentypus angestellt werden.

Die Einzelsonde wird für das in Kap. 7 beschriebene Aussolungsmodell als Hauptverfahren betrachtet, ist aber gleichzeitig auch als Grundmodell für Reihensonden anzusehen.

Geometrisch gesehen gliedert sich eine Bohrlochsonde in drei Abschnitte:

- Kegel (Entwicklungsphase),
- Zylinder (Vollphase),
- Halbkugel (Endphase).

Die Entwicklungsphase umfaßt den Teufenbereich vom Beginn der Aussolung bis zum Erreichen der zulässigen horizontalen Aussolungsgrenzen. Ein möglichst flacher Aufsiedewinkel ist anzustreben, um eine gute Gebirgsausnutzung im Aussolungstiefsten zu erzielen. Der mögliche Aufsiedewinkel in der Entwicklungsphase hängt vor allem vom Salzgehalt bzw. vom Gehalt der unlöslichen Verlaugungsrückstände des Haselgebirges und der daraus resultierenden freien Kavernenhöhe ab. Je höher der Salzgehalt ist, desto flachere Aufsiedewinkel sind möglich.

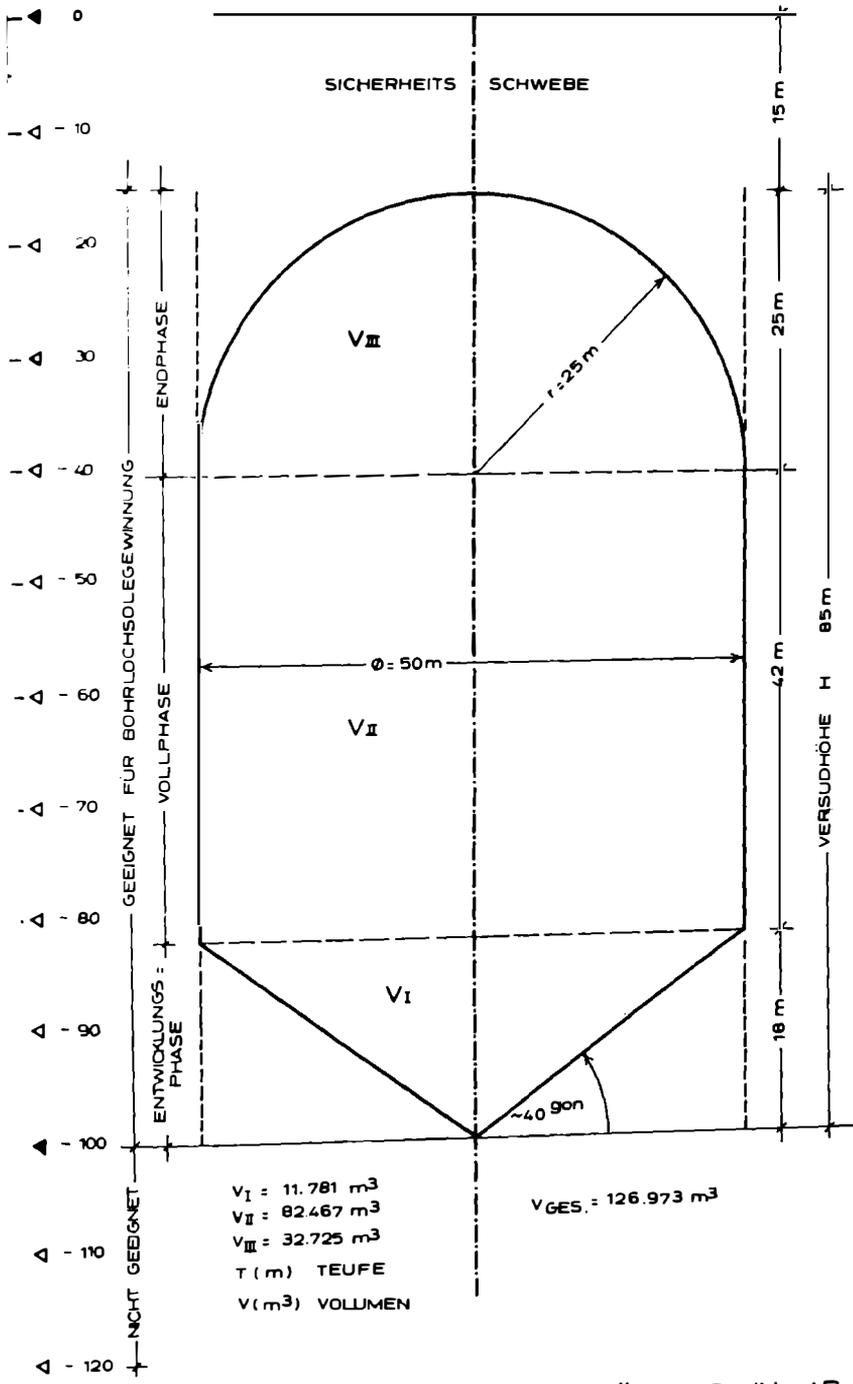
Die Vollphase stellt den anschließenden Teufenbereich bis zum Ansatz der Gewölbbildung dar. Der optimale Aufsiedewinkel in der Vollphase beträgt $\alpha = 100$ gon.

Die Endphase ist jener Teufenbereich, in dem die Gewölbbildung vollzogen wird. In dieser Phase ändern sich die Aufsiedewinkel ständig.

Für die Modellsonde können die geometrischen Verhältnisse aus Abb. 20 entnommen werden. Auf Grund des Salzgehaltes und der freien Kavernenhöhe im untersten Aussolungsbereich wird für die Entwicklungsphase ein Aufsiedewinkel $\alpha \sim 40$ angesetzt. Wie in Kap. 7.4 gezeigt wird, ist es durchaus möglich, diesen flachen Aufsiedewinkel zu erzielen. Die Aussolungstechnik dazu wird in Kap. 7.4 behandelt.

7.4 Aussolungsparameter

Nach Festlegung der geometrischen Verhältnisse erfolgt die Berechnung des Salzinhalt des Aussolungskörpers. Daraus kann unter Zugrundelegung der Grädigkeit der Rohsole ($\rho = 320 \text{ kg/m}^3$) das Soleausbringen ermittelt werden. Man geht dabei so vor, daß man den Aussolungskörper entsprechend den teufenbezogenen Salzgehalten in einzelne Scheiben zerlegt und den Salzinhalt bzw. das Soleausbringen berechnet.



3B. 20. GEOMETRIE DES AUSSOLUNGSKÖRPERS IN ABHÄNGIGKEIT VOM SALZGEHALT.

Es ergibt sich für die Modellsonde mit einer Versudhöhe $H = 85$ m, einem Verlaugungsvolumen $V = 126.973$ m³, und einem durchschnittlichen Salzgehalt $p = 71,4$ Vol.% ein Salzinhalt $P = 199.371$ t und ein praktisches Soleausbringen $Spr = 575.433$ m³.

Alle im Kapitel 2.2 angeführten Kenngrößen werden sodann als Sollwerte für den gesamten Aussolungsprozeß berechnet und etwaige Abweichungen im Zuge der Aussolung analysiert sowie entsprechend korrigiert.

7.5 Kontrollmöglichkeiten

Eine begleitende Kontrolle der Aussolung ist unumgänglich notwendig, um Sollwertabweichungen sofort feststellen und Korrekturmaßnahmen einleiten zu können.

Maßnahmen der begleitenden Kontrolle sind:

- Führung von täglich, monatlich und jährlich zu erstellenden Betriebsdatenblätter,
- echometrische Kavernenvermessungen,
- volumetrische Kavernenvermessungen.

Die echometrischen Kavernenvermessungen, welche in Kap. 5.5 bereits beschrieben wurden, sind in Zweijahresintervallen durchzuführen. Diese Zeitabstände sind ausreichend, wenn der Aussolung eine exakte Planung vorausgegangen ist und eine laufende Kontrolle der Aussolung durchgeführt wird.

Weiters ist die Möglichkeit gegeben, zwischenzeitlich volumetrische Vermessungen durchzuführen. Bei dieser Vermessungsart werden die in der Kaverne befindliche Sole durch Luft ausgepreßt und in die leere Kaverne genau gemessenen Flüssigkeitsmengen (vollgrädige Sole) eingebracht. Das jeweilige Flüssigkeitsniveau wird gemessen und aus der Niveaudifferenz kann die horizontale Fläche der Kaverne berechnet werden.

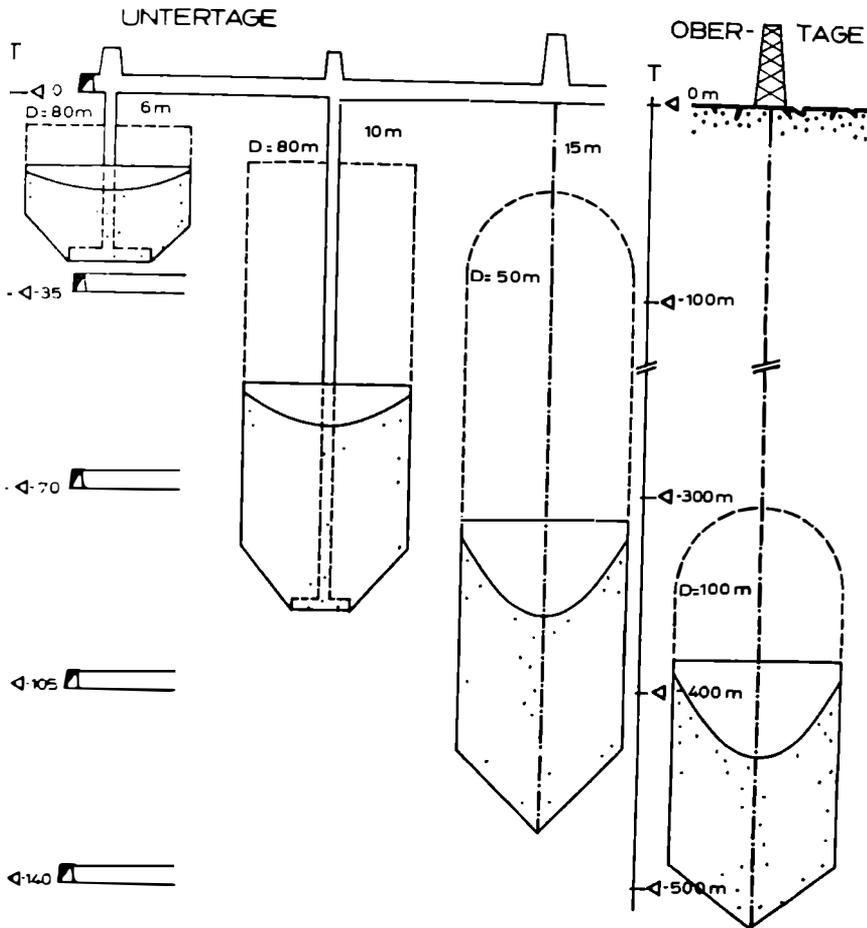
9. Vergleich zwischen dem Bohrlochsoleverfahren und dem Tiefenwerks- bzw. Normalwerksverfahren in Hinblick auf einige wirtschaftliche Parameter

Die Betriebsergebnisse im Zeitraum 1967 - 1984 mit dem Bohrlochsoleverfahren zeigen, daß dieses Verfahren herkömmlichen Normalwerks- und Tiefenwerksverfahren sowohl in leistungsmäßiger als auch in wirtschaftlicher Hinsicht überlegen ist. In Abb. 21 sind die einzelnen Verfahren vergleichend gegenübergestellt.

Die Vorrichtungszeit eines Normalwerkes beträgt $t = x$ (20-22 Monate) und die Vorrichtungskosten belaufen sich auf $K = y$. Mit einem Normalwerk wird eine Abbauhöhe von $H_A = 20$ m - 25 m aufgeschlossen. Die Vorrichtungszeit eines Tiefenwerkes mit einer Abbauhöhe von $H_A = 80$ m beträgt $t = 1,5 x$ und die Vorrichtungskosten belaufen sich auf $K = 1,5 y$. Bezieht man nun die Vorrichtungskosten auf die anzuheffende Solemenge (Soleausbeute), so ist gemäß Abb. 21 zu ersehen, daß die Belastung der Solegestehungspreise durch die Vorrichtung beim Tiefenwerksverfahren wesentlich geringer ist als beim Normalwerksverfahren. Beim Tiefenwerksverfahren entfällt außerdem die Auffahrung und Erhaltung von zwei Zwischenhorizonten. Die beim Normalwerksverfahren gegebenen Sicherheitsschweben der einzelnen Zwischenhorizonte können beim Tiefenwerksverfahren mitverlaugt werden.

Die jährlichen Produktionsraten eines Normalwerkes betragen 20.000 m³ - 30.000 m³, die eines Tiefenwerkes ca. 50.000 m³ - 70.000 m³. Es ist somit auch eine größere Leistungsfähigkeit gegeben.

Im Jahre 1981 betrug der Anteil der aus Normalwerksanlagen gewonnenen Rohsole am Gesamtsoleaufkommen der ÖSAG ($2,4 \cdot 10^6$ m³) nur noch 345.000 m³ (14 %). Die zukünftige Tendenz für das Normalwerksverfahren ist sinkend. Den größten Anteil an der 1981 produzierten Gesamtsolemenge nimmt die Rohsole aus Tiefenwerksanlagen ein. Der Anteil belief sich auf ca. $1.145.000$ m³ (48 %) und die weitere Tendenz ist steigend.



	NORMALWERK	TIEFENWERK	UNTERTAGESONDE	OBERTAGESONDE
ABBAUHÖHE	20 - 25 m	50 - 80 m	100 - 140 m	230 - 300 m
VORRICHTUNGSZEIT	$t = x$	$t = 1,5 x$	$t = 0,2 x$	$t = 0,2 x$
VORRICHT. KOSTEN	$K = y$	$K = 1,5 y$	$K = 0,3 y$	$K = 1,5 y$
SOLEAUSBEUTE	0,2 - 0,4 Mio. m ³	0,7 - 1,0 Mio. m ³	0,6 - 0,8 Mio. m ³	1,5 - 2,0 Mio. m ³
SOLEPROD. / JAHR	0,02 - 0,03 Mio. m ³	0,05 - 0,07 Mio. m ³	0,07 - 0,1 Mio. m ³	0,09 - 0,15 Mio. m ³
BETRIEBSZEIT	10 - 15 Jahre	20 Jahre	8 - 10 Jahre	15 - 18 Jahre
SOLEPRODUKTION DER ÖSAG 1981: ~2,4 Mio. m ³ = 100 %				
PRODUKTION 1981	345.000 m ³	1,145.000 m ³	680.000 m ³	230.000 m ³
PROZENTE	14	48	28	10
TENDENZ	↓	↑	↑↑	↑↑

BB. 21 VERGLEICH DER GEWINNUNGSVERFAHREN FÜR ROHSOLE FÜR DAS JAHR 1981

Den beiden bereits genannten untertägigen Gewinnungsverfahren steht das Bohrlochsoleverfahren gegenüber. Wie aus Abb. 21 ersehen werden kann, ist dieses Verfahren den obgenannten Verfahren sowohl leistungs- als auch kostenmäßig weitaus überlegen. Die schon für das Tiefenwerksverfahren genannten Vorteile gegenüber dem Normalwerksverfahren kommen bei der Bohrlochsolegewinnung in noch größerem Umfange zur Geltung.

Um eine Abbauhöhe $H_A = 100 \text{ m} - 140 \text{ m}$ aufzuschließen, benötigt man nur eine Vorrichtungszeit $t = 0,2 \text{ x}$. Die Vorrichtungskosten einer untertägigen Bohrlochsonde betragen $K = 0,3 \text{ y}$, also nur ein Drittel der Kosten eines Normalwerkes.

Außerdem entfällt die Auffahrung von drei Zwischenhorizonten, und die Erhaltung dieser Horizonte.

Ein wesentlicher Vorteil liegt auch in der raschen Verfügbarkeit von Rohsole, gegeben durch die kurze Vorrichtungszeit und die Möglichkeit, schon nach ca. 1,5 Jahren ab Inbetriebnahme kontinuierlich vollgrädige Rohsole gewinnen zu können.

Ein weiterer entscheidender Vorteil einer Bohrlochsonde besteht in ihrer großen Leistungsfähigkeit. Es können jährliche Produktionsraten von 70.000 m^3 bis 100.000 m^3 erzielt werden. Durch die hohe Abbaugeschwindigkeit bei Bohrlochsonden ist es möglich, das investierte Kapital in kürzester Zeit in Form der Wertstoffkomponente zurückzugewinnen als bei Normal- bzw. Tiefenwerksanlagen. Die Summe aller Vorteile, in Verbindung mit der zentralen Überwachung der untertägigen Bohrlochsonden, äußert sich in wesentlich geringeren Solegestehungskosten gegenüber dem Normalwerks- bzw. Tiefenwerksverfahren.

Im Jahre 1981 konnten ca. 680.000 m^3 Bohrlochsole aus Untertagebohrlochsonden gewonnen werden. Dies entspricht einem Anteil von ca. 28 % an der Gesamtsoleproduktion 1981. Wie die Abb. 21 gemäß den Pfeilrichtungen in der Zeile "Tendenz" zeigt, ist der Anwendungsumfang dieses Gewinnungsverfahrens stark steigend. Die Einführung einer entsprechenden Automatisierung der Bohrlochsolegewinnung auf der Grundlage von Aussolungsprogrammen läßt erwarten, daß die bereits vorhandene Wirtschaftlichkeit dieses Gewinnungsverfahrens noch gesteigert werden kann.

Das Bohrlochsoleverfahren gelangt in Österreich aber auch in vermehrtem Maße obertägig zur Anwendung. Auch für die Obertagesonden zeigt die Abb. 21 die hohe Wirtschaftlichkeit dieses Gewinnungsverfahrens. So betragen beispielsweise die Solegestehungskosten im Obertagesondenfeld Bad Ischl nur ca. 30 % der Gesamtsolegestehungskosten der Österreichischen Salinen AG im Jahre 1980.

Im Jahre 1981 wurden bereits 230.000 m^3 Rohsole, oder ca. 10 % der Gesamtjahresproduktion aus den Obertagesonden gewonnen. Der Anwendungsumfang dieses Gewinnungsverfahrens muß stark steigen. Die Solegestehungskosten des Obertagesondenfeldes Bad Ischl müssen zukünftig durch eine weitere Erhöhung der jährlichen Produktion und durch die Automatisierung der Solegewinnung optimiert werden.

Mittelfristig bis langfristig gesehen, ist nur durch eine verstärkte und verbesserte Anwendung des Bohrlochsoleverfahrens die Solegewinnung in Österreich wirtschaftlich durchzuführen. Eine dem Salzmonopolgesetz entsprechende wirtschaftliche und marktgerechte Versorgung Österreichs mit dem Rohstoff Natriumchlorid erfordert in Zukunft unbedingt die Bereitstellung kostengünstiger Rohsole.

Literatur

- (1) AUGHENBAUGH, B.N. u. PULLEN, M.W.: Directional Hydrofracturing - Fact or Fiction. Third Symposium on Salt - Northern Ohio Geological Society, 1970, Vol. 2, pp. 393-403.
- (2) BAYS, C.A., PETERS, W.C. u. PULLEN, W.: Solution Extraction of Salt Using Wells Connected by Hydraulic Fracturing. Trans. SME/AIME, Vol. 217, 1960, pp. 266-267.
- (3) Bureau of Mines: Salt. Reprint from Bulletin 671, p.3. A Chapter from Mineral Facts and Problems, 1980 Edition, United States Department of the Interior.
- (4) BUTLER, C.A., Jr.: Design of Wells to Supply Salt to Chemical Plants. Petroleum Engineering, 1949, pp. 40-48.
- (5) CALDWELL, J.W. u. STRABALA, J.M.: Application of Modern Well Logging Methods to Salt Solution Cavities. Third Symposium on Salt - Northern Ohio Geological Society, 1970, Vol. 2, pp. 341-352.
- (6) COOK, J.C.: Seismic Delineation of Solution Cavities. Second Symposium on Salt - Northern Ohio Geological Society, Cleveland 1966, Vol. 2, pp. 131-139.
- (7) COOK, J.C.: Yes, We Can Locate Solution Cavity Boundaries. Fourth Symposium on Salt - Northern Ohio Geological Society, 1974, Vol. 2, pp. 33-39.
- (8) DAVIS, J.G. u. SHOCK, D.A.: Solution Mining of Thin Bedded Potash. Trans. SME/AIME, Vol. 247, 1970, pp. 93-96; Mining Engineering, Vol. 22, No 7, 1970, p. 106.
- (9) DREYER, W.: Underground Storage of Oil and Gas in Salt Deposits and Other Non-Hard rocks. Geology of Petroleum Vol. 4. Halsted Press New York, Wiley Ltd. Chichester 1982.
- (10) EVERLING, G.: Ober die Bemessung der Bergfesten und Pfeiler bei den Werksanlagen des Salzbergbaues Hallstatt. Unveröffentlichtes Gutachten, Bergbau-Forschungs GmbH-Essen, 1971.
- (11) EVERLING, G.: Verätzungshöhe im Solebergbau. Unveröffentlichter Untersuchungsbericht des Steinkohlenbergbauvereines Essen für das Salzbergwerk Berchtesgaden, 1965.
- (12) FEDER, G.: Ober die Standsicherheit der Pfeiler und Schweben der Bohrlochwerker des Salzbergbaues Hallstatt. Unveröffentlichtes Gutachten, 1978.
- (13) FEDER, G.: Ober die Standsicherheit der Pfeiler und Schweben der Bohrlochwerker des Salzbergbaues Bad Ischl. Unveröffentlichtes Gutachten, 1979.
- (14) FEDER, G.: Sicherheit der Pfeiler und Schweben des Bohrloch-Salzbergbaues Bad Ischl. Unveröffentlichtes abschließendes Gutachten nach Vorliegen der erbetenen Stellungnahme des mit dem örtlichen Gebirge vertrauten Geologen sowie des Bergbaubetriebes, 1980.
- (15) FRITZSCHE, C.H.: Bergbaukunde - 2. Band. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1962.
- (16) HAMPEL, F.: Standfestigkeitsnachweis des Deckengebirges über den Sonden BJ 1, 2 und 3 im Sondenfeld Bad Ischl. Unveröffentlichte Studie, ÖSAG, 1978.

- (17) HICKS, B.: Special Logging Techniques of Underground Storage and Solution Mining Wells. Fourth Symposium on Salt Northern Ohio Geological Society, 1974, Vol. 2, pp. 93-100.
- (18) HUSBAND, W.H.W. u. OZSAHNIN, S.: The Solution Mining Method of Potash Production. Proceedings Saskatchewan Industrial Exposition and Mineral Symp., 1967, Saskatchewan Dept. of Ind. and Commerce, Regina, pp. 234-237.
- (19) Interstate Oil Compact Commission: Production and Disposal of Oil Field Brines in the United States and Canada. Research Comitee 1960.
- (20) JACOBY, Ch.H.: Effect of Geology on the Hydraulic Fracturing of Salt. Second Symposium on Salt - Northern Ohio Geological Society, Cleveland 1966, Vol. 2, pp. 311-320.
- (21) KELLER, H.: Methods of Joining Two or More Wells for Brine Production. Fourth Symposium on Salt Northern Ohio Geological Society, 1974, Vol. 2, pp. 211-218.
- (22) KOHN, R. u. DELLWIG, L.F.: Salt Deposits of Permian, Triassic and Tertiary Age in W-Germany. In: Sedimentology of Parts of Central Europe, Guidebook, 8th Int. Sediment. Cong. 1971, pp. 303-326.
- (23) MANKER, E.A.: Hydraulic Fracturing in Salt and Potash Formation. Third Symopodium on Salt - Northern Ohio Geological Society, 1970, Vol. 2, pp. 439-444.
- (24) NOLTE, E. u. WIRCZEYKO, E.: Problems Occuring During Sonar Logging of Storage Caverns. Fifth Symposium on Salt, Hamburg 1980, Vol. 2, pp. 77-80.
- (25) PETRASCHECK, W.E.: Lagerstättenlehre. Springer-Verlag, Wien 1961.
- (26) SCHAUBERGER, O.: Ober die Beschaffenheit und das gebirgsmechanische Verhalten des bei der Haselgebirgsverlaugung verbleibenden Rückstandes (Laist). Unveröffentlichtes Gutachten, 1980.
- (27) SCHEEPSTRA, H.K. u. STEENGE, W.D.E.: Modelling of Multi-Component Salt Solution Mining. Meeting Paper, Autumm Meeting 1982 - SMRI, Manchester/England.
- (28) SCHONFELDT, H. u. FAIRHURST, C.: Open Hole Hydraulic Fracturing. Third Symposium on Salt - Northern Ohio Geological Society, 1970, Vol. 2, pp. 404-409.
- (29) SHOCK, D.A.: Use of Hydraulic Fracturing to Make a Horizontal Storage Cavity in Salt. Second Symposium on Salt - Northern Ohio Geological Society, Cleveland 1966, Vol. 2, pp. 406-411.
- (30) SME: SME-Mining Engineering Handbook, Vol. 2, Editor Ivan A. Given AIME, New York 1973.
- (31) SMIRNOV, V.I.: Geologie der Lagerstätten mineralischer Rohstoffe. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1970.
- (32) SPACKELER, G.: Lehrbuch des Kali- und Steinsalzbergbaues 1957, S. 240-263: "Der alpine Salzsolebergbau" von H. Mayerhofer. W. Knapp Verlag, Halle 1957.
- (33) STREIT, P. u. GOMM, H.: Solution Mining Technique in the Brinefield of Schweizerhalle and Ridburg. Meeting Paper. Autumm Meeting 1982 - SMRI, Manchester; England.

- (34) THOMANEK, K.: Salzgewinnung in Österreich. Vortrag, Symposium on Salt - Northern Ohio Geological Society, Hamburg 1980.
- (35) THOMANEK, K.: Salz in Österreich - Unternehmensstrategie der Österreichischen Salinen AG. BHM, 127. Jg. (1982), H. 10, S. 381-389.
- (36) TRUMP, E.N.: Increasing Brine Output from Salt Beds. Chemical and Metallurgical Engineering, 1943, Vol. 43, No. 7.
- (37) TRUMP, E.N.: Mining Soluble Salines by Wells. Trans. AIME, Vol. 129, 1938, pp. 405-422.
- (38) WEBER, H.: Pfeilerbemessung für die Bohrlochwerker im Westfeld des Franzberges des Salzbergbaues Altaussee. Unveröffentlichtes Gutachten, 1971.
- (39) WIRCZEYKO, E.: Derzeitiger Stand geophysikalischer Methoden zur Lagerstättenerforschung. BHM, 109. Jg. (1964), H. 8, S. 266-267.
- (40) WIRCZEYKO, E.: Shape Determination in Gas Storage Caverns. Meeting Paper. Autumn Meeting 1982 - SMRI, Manchester/England.

VERWENDUNG, VORKOMMEN UND EXPERIMENTE ZUR BILDUNG VON ZEOLITHEN

von

Ulrike Wirsching +)

Vortrag vor der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft

am 20. Mai 1985

Einleitung

1756 macht Cronstedt auf ein neues Mineral aufmerksam und gibt ihm den Namen Zeolith. Bereits 1958 entdeckt H. Eichhorn die Eigenschaft des Kationenaustausches. 1945 zeigt R.M. Barrer die Verwendung dehydrierter Zeolithe als Molekularsieve auf. Durch diese Eigenschaften zeichnet sich eine Vielzahl von Verwendungsmöglichkeiten der Zeolithe ab.

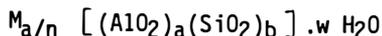
Das große "aber" ist jedoch, daß seit ihrer Entdeckung Zeolithe vor allem als Hohlraumfüllungen vulkanischer Gesteine beschrieben werden. Vereinzelt Hinweise, daß Zeolithe auch in Sedimenten vorkommen (z.B. Murray, Renard, 1891), werden nicht wichtig genommen. Aus diesem Grund sind in den vierziger Jahren keine abbauwürdigen Zeolithvorkommen bekannt, und dieser "Mangel" führt zur Zeolithsynthese. Derzeit kennt man bereits über 150 synthetische Zeolithe, von denen aber nur Zeolith A, X, Y, L, Omega, Zeolon, ZSM-5, F und W von kommerzieller Bedeutung sind.

Ab 1950 wird jedoch die Suche nach abbauwürdigen Zeolithvorkommen sedimentärer Entstehung intensiviert, wodurch viele derartige Vorkommen gefunden werden. Heute schätzt man allein die in Amerika vorhandenen abbauwürdigen Zeolithgesteine auf 10 Trillionen Tonnen. Es sind etwa 40 verschiedene natürliche Zeolithe zur Zeit bekannt, von denen aber nur einige im Hinblick auf Verwendung von Interesse sind: Klinoptilolith, Mordenit, Erionit, Chabasit und Phillipsit.

Definition der Zeolithe

Zeolithe sind wasserhaltige Alumosilikate mit Gerüststruktur, die als Gegenkationen vor allem Na^+ , K^+ bzw. Ca^{2+} enthalten.

Die allgemeine Strukturformel der Zeolithe lautet:



dabei sind M: Gegenkationen, Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , seltener Li^+ , Ba^{2+} , Mg^{2+} ;

n: die Wertigkeit der Gegenkationen;

$b/a \geq 1$; in natürlichen Zeolithen erreicht dieses Verhältnis maximal den Wert von 5.

Somit sind die Zeolithe in chemischer Hinsicht charakterisiert durch:

Gehalt an Gegenkationen, $\text{M}/(\text{M} + \text{Al} + \text{Si})$,

Alkali/Erdalkali-Verhältnis,

Alkali/Alkali-Verhältnis,

Silizium/Aluminium-Verhältnis,

Wassergehalt, $\text{H}_2\text{O}/(\text{Al} + \text{Si})$.

+) Anschrift des Verfassers:

Doz. Dr. Ulrike Wirsching

Technische Universität Graz, Institut für Technische Geologie, Petrographie
und Mineralogie

Rechbauerstraße 12, A-8010 Graz

Diese chemischen Kennwerte der Zeolithe deuten auf eine große Variationsbreite des Chemismus hin und geben darüberhinaus Hinweise, welche Faktoren bei ihrer Bildung - in der Natur oder im Experiment - von Bedeutung sind.

Die Gerüststruktur der Zeolithe ist dadurch gekennzeichnet und ausgezeichnet, daß sie nicht nur Hohlräume sondern vor allem Kanäle aufweist, die die H_2O -Moleküle und die Gegenkationen enthalten.

Aus dieser Struktur resultieren die interessanten und technisch wichtigen Eigenschaften:

- Reversible Dehydratation,
- Ionenaustausch,
- große spezifische Oberfläche.

Die 4. wichtige Eigenschaft, die Adsorptionsfähigkeit dehydrierter Zeolithe und damit die Verwendung der Zeolithe als Molekularsiebe wird bestimmt durch (1) den Durchmesser der Kanäle, (2) die Art und die Lage der Gegenkationen, (3) die negative Ladung des Si-Al-Gerüsts, die wiederum vom Si/Al-Verhältnis des Gerüsts abhängt. Diese Parameter bestimmen die Adsorption im Hinblick auf die Größe und im Hinblick auf die Polarität bzw. Polarisierbarkeit des zu adsorbierenden Moleküls. Es gibt somit eine Trennung durch Siebeffekt und eine Trennung durch Selektivität.

Bei den Alumosilikaten mit Gerüststruktur sind die Zeolithe die größte Mineralgruppe. Man kennt bisher über 35 verschiedene Gerüste. Eine Möglichkeit der Einteilung erfolgt anhand sog. sekundärer Bildungseinheiten, wobei die primären Bildungseinheiten die SiO_4 - und AlO_4 -Tetraeder sind (Meier, 1968).

Verwendung von Zeolithen

Aus der Vielzahl der Verwendungsmöglichkeiten der natürlichen und künstlichen Zeolithe sollen hier nur einige Beispiele angegeben werden, geordnet nach den Eigenschaften, auf denen sie beruhen (vgl. Breck, 1974; Mumpton, 1983; Munson, Sheppard, 1974; Pond, Mumpton, 1984; Townsend, 1980).

Ionenaustausch

- Entfernung von Ammoniumionen aus Abwässern:
Klinoptilolith,
Zeolith F und W;
- Entfernung von Schwermetallionen aus Abwässern:
Klinoptilolith, Chabasit,
Zeolith Na-A;
- Entfernung von radioaktivem Cs^{137} und Sr^{90} :
Klinoptilolith, Mordenit,
in Chabasit und Phillipsit umgewandelte Tuffe,
Zeolith Linde AW-500;
Von den natürlichen Zeolithen zeigt vor allem Klinoptilolith eine große selektive Aufnahme dieser Ionen;
- Als Weichmacher in Waschmitteln:
Faujasit,
Zeolith A (Entfernung von Ca^{2+}),
Zeolith X (Entfernung von Mg^{2+});
In diesem Fall werden vor allem die künstlichen Zeolithe eingesetzt.
Sie ersetzen zu einem hohen Anteil das bisher verwendete Natriumtripolyphosphat, das ein wichtiger Verursacher der Eutrophierung der Gewässer ist. Dieser Einsatz der Zeolithe in Waschmitteln ist ein gutes Beispiel dafür, daß noch andere Faktoren bei der Verwendung eine Rolle spielen. Im Fall der Waschmittel wird nicht nur gefordert, daß die Zeolithe Calcium bzw. Magnesium aufnehmen, sondern daß sie auch eine rein weiße Farbe aufweisen und vor allem als Kristalle mit abgestumpften Ecken und Kanten vorliegen, so daß keine Beschädigung des Gewebes verursacht werden kann.

- Zur Bodenverbesserung:

In diesem Fall werden hauptsächlich natürliche Zeolithe bzw. Gesteine mit hohem Zeolithgehalt eingesetzt, allein oder zusammen mit chemischen Düngemitteln. Sie bewirken eine allmähliche Abgabe von Ammonium und Kalium sowie von Spurenelementen an den Boden.

Adsorption

- Trocknung von Gasen:
Zeolith A, X, Alpha;
- Gewinnung von Sonnenenergie:
Zeolithe (Klinoptilolith, Chabasit) sind zusammen mit Wasserdampf ein ideales Festkörper-Gasadsorptionskühlsystem, da sie nahezu nicht-lineare Adsorptionsisotherme aufweisen, d.h. die Aufnahme bzw. Abgabe von Wasserdampf ist fast unabhängig vom H₂O-Dampfdruck;
- Reinigung von Gasen:
Ca-Chabasit: CO₂, H₂S aus der Luft;
Erionit, Zeolith L, Omega, A CO₂;
Zeolith A : CO, CO₂;
Mordenit, Chabasit, Erionit : Stickoxide;
Klinoptilolith, Mordenit : SO₂;
Welcher Zeolith im einzelnen verwendet werden kann, hängt von den Temperaturbedingungen ab, unter denen die Adsorption zu erfolgen hat und von der Aggressivität des Gases. Allgemein gilt, daß ein Zeolith umso beständiger ist, je höher sein Si/Al-Verhältnis.
- Trennung von Sauerstoff und Stickstoff der Luft:
Klinoptilolith, Mordenit, Chabasit;
- Selektive Adsorption von Kohlenwasserstoffen.

Spezifische Oberfläche

Zeolithe sind gute Katalysatoren bzw. Katalysatorträger.

Eine wichtige Rolle spielen sie bei der Katalyse von Kohlenwasserstoff-Reaktionen. Diese Anwendung stellt inzwischen einen eigenen Forschungs- und Anwendungsbereich innerhalb der Zeolithforschung dar. Weiters werden sie bei der Katalyse anorganischer Reaktionen eingesetzt.

Weitere Verwendungsmöglichkeiten

- Zeolithisierte Tuffe als Bausteine;
Diese Verwendung hat bereits eine jahrtausendalte Geschichte;
- Zeolithisierte Tuffe (Chabasit und Phillipsit bzw. Klinoptilolith) werden als hydraulische Zuschlagstoffe für Zement verwendet (z.B. Rheinländischer Traß);
- Zeolithisierte Tuffe können wie Perlit gebläht und als Leichtzuschlag eingesetzt werden;
- Als Füller in Papier;
In der Viehzucht als Zusatz zu Futter bzw. Medikamenten.

Zukünftige Anwendungsgebiete

- Hydrophobe Adsorber:
Die Adsorption von polaren Molekülen hängt von der Ladung des Gerüsts und damit vom Si/Al-Verhältnis ab. Je größer dieses Verhältnis ist, umso geringer ist die Selektivität für polare Moleküle, wie H₂O.
Al-arme bis -freie Zeolithe können auf zwei Wegen hergestellt werden:
(1) Dealuminisierung von synthetischem Mordenit durch Säurebehandlung.
Das SiO₂/Al₂O₃-Verhältnis steigt von 10 auf 100, die H₂O-Adsorption sinkt dadurch von 12 % auf nahezu 0 Gew.-%, d.h. der Zeolith ist hydrophob.
(2) Synthese von "Zeolithen", die nur aus SiO₂ bestehen, die jedoch wie Zeolithe Kanalsysteme haben, worin bis zu 0,6 nm große Moleküle adsorbiert werden können.

- Gasaufbewahrung:
 - CH₄, Ar, Kr in Cancrinit und Sodalith;
 - H₂ in Cs-A;
 - He in Na-Li-Cs-A.
- Träger aggressiver Chemikalien.

Vorkommen von Zeolithen

Die Zeolithe sind auch von der Art ihres Auftretens her gesehen eine sehr interessante Mineralgruppe, da sie unter sehr verschiedenen Bedingungen entstehen können. Dementsprechend schwierig ist eine Einteilung der Zeolithvorkommen.

Nach Iijima (1980) können die Zeolithvorkommen aufgrund ihrer Entstehung folgendermaßen gegliedert werden:

- A) Zeolithvorkommen, die sich bei erhöhten Temperaturen bilden.
 - 1) Primärmagmatische Bildung,
 - 2) Kontaktmetamorphe Bildung,
 - 3) Hydrothermale Bildung,
 - 4) Diagenetische bis metamorphe Bildung.
- B) Zeolithvorkommen, die sich an oder nahe der Oberfläche bilden.
 - 5) Durch zirkulierende Grundwässer,
 - 6) Durch Verwitterung,
 - 7) Durch Umwandlungsreaktionen in Alkali-reichen Seen.
- C) Zeolithvorkommen, die bei niedrigen Temperaturen entstehen.
 - 8) Im marinen Milieu.
- D) Zeolithe, die in Impakt-Kratern auftreten.

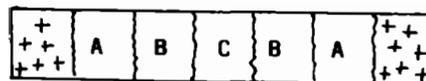
Aus dieser Gliederung geht hervor, daß man die meisten Arten der Zeolithentstehung (bis auf A 1, 2 und D) auf die Reaktion eines Ausgangsmaterials mit einer Lösung bei allerdings sehr unterschiedlichen Temperaturen zurückführen kann. Auch Kluffüllungen gehen letztlich auf eine derartige Reaktion zurück.

Es ergibt sich somit die Frage, welches die wichtigsten Ausgangssubstanzen für eine Zeolithbildung durch Umwandlung sind. Aufgrund der Nautbeobachtung sind es:

- Gesteinsgläser: Rhyolithglas, Phonolithglas, Basaltglas;
- Feldspäte;
- Feldspatvertreter: Nephelin, Leuzit;
- Tonminerale (vor allem schlecht kristallisierte);
- Gele.

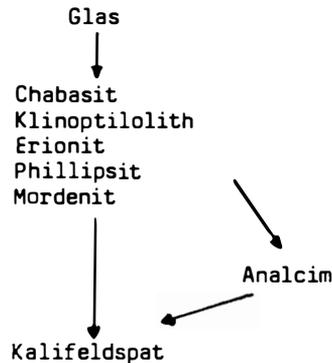
Nach Hay (1978) werden die Zeolithvorkommen, die durch Umwandlung eines abgelagerten Ausgangsmaterials gebildet werden, aufgrund des Milieus oder des hydrologischen Systems, in dem sie entstanden sind, gegliedert:

- 1) Zeolithbildung in Alkali-reichen Seen.
 - Diese Zeolithvorkommen sind durch eine laterale zonare Verteilung charakterisiert:



- Zone A: Alkali-reiche Zeolithe ohne Analcim,
- Zone B: Analcim,
- Zone C: Feldspat.

Die Bildung der lateralen zonaren Verteilung wird auf einen chemischen Gradienten zurückgeführt (Iijima, 1980), wobei folgende schematische Reaktionsabfolge angenommen wird (Surdam, Sheppard, 1978):

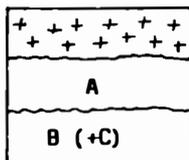


Darüberhinaus beobachtet man einen Zusammenhang zwischen dem Alter der Ablagerungen in den Seen und der Art der auftretenden Zeolithe. Es ist festzustellen, daß die Summe aus Klinoptilolith + Phillipsit + Erionit + Chabasit mit zunehmendem Alter des Vorkommens abnimmt, während der Gehalt an Analcim zunimmt (Hay, 1966).

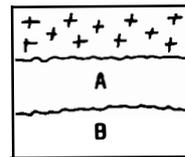
Beispiele für derart entstandene Vorkommen sind Lake Magadi, Kenya; Lake Tecopa, Kalifornien; Big Sandy Formation, Arizona; Bowie, Arizona.

- 2) Zeolithbildung in Alkali-reichen Böden.
In diesem Fall ist eine vertikale zonare Verteilung zu beobachten, wobei über dem frischen Ausgangsmaterial eine Zone liegt, die Alkali-reiche Zeolithe, aber keinen Analcim enthält. Als Beispiel sei Olduvai Gorge, Tanzania, angeführt.
- 3) Zeolithbildung in Tiefsee-Sedimenten.
Diese Vorkommen zeigen keine zonare Verteilung. Es treten vor allem Zeolithe der Zone A auf, wobei am häufigsten Phillipsit oder Klinoptilolith beobachtet werden.
- 4) Zeolithbildung in einem offenen hydrologischen System.
Zeolithvorkommen dieser Entstehungsart sind durch eine vertikale zonare Verteilung charakterisiert, die einem chemischen Gradienten der einwirkenden Lösung zugeschrieben wird. In Abhängigkeit vom Ausgangsmaterial werden verschiedene Mineralabfolgen beobachtet.

a) SiO₂-reich



b) SiO₂-arm



Die Zeolithvorkommen in Italien zwischen Rom und Neapel sowie die im Laacher Vulkangebiet werden der Einwirkung zirkulierender Grundwässer zugeordnet.

- 5) Zeolithbildung durch hydrothermale Umwandlung.
Diese Zeolithvorkommen zeigen eine vertikale zonare Verteilung, die von einem Temperaturgradienten abhängt, wobei mit zunehmender Tiefe, d.h. mit zunehmender Temperatur immer H₂O-ärmere Zeolithe auftreten.

Ein Beispiel einer hydrothermalen Umwandlung eines SiO₂-reichen Ausgangsmaterials in Zeolithe mit zonarer Abfolge ist Wairakei, Neuseeland. Dort findet man mit zunehmender Tiefe, also mit zunehmender Temperatur, Montmorillonit / Mordenit / Wairakit / Albit / Adular (Coombs, et al., 1959).

Ein Beispiel für eine hydrothermale Umwandlung eines SiO₂-armen Ausgangsmaterials ist in Island gegeben (Kristmannsdottir, Tomasson, 1978). Es werden fünf Zonen unterschieden, die durch verschiedene Zeolithe charakterisiert sind. Dabei zeigt sich, daß es ausgesprochene Niedrigtemperatur-Zeolithe gibt, wie z.B. Chabasit und Levyn, solche, die für hohe Temperaturen charakteristisch sind, wie z.B. Wairakit, und viele, die sich über einen mehr oder weniger breiten Temperaturbereich bei mittleren Temperaturen bilden. Darüberhinaus ist auch zu erkennen, daß es Zeolithe gibt, die nahezu Temperatur-unabhängig sind, wie Analcim.

Die chemisch sehr unterschiedlichen Zeolithe, die in einem durch hydrothermale Lösungen entstandenen Vorkommen auftreten, lassen aber vermuten, daß neben einem Temperaturgradienten auch ein chemischer Gradient eine Rolle spielen sollte.

Weitere hydrothermal entstandene Vorkommen sind im Yellowstone Nationalpark, Wyoming; Onikobe, Japan.

6) Zeolithbildung durch Diagenese.

Es wird eine vertikale zonare Verteilung beobachtet, wobei an der Oberfläche unverändertes Ausgangsmaterial vorliegt, mit zunehmender Tiefe eine Zone mit Alkali-reichen Zeolithen (aber ohne Analcim) folgt, dann eine Zone, die durch Analcim charakterisiert ist, und schließlich eine Feldspat-haltige Zone.

Vergleicht man diese verschiedenen Entstehungsarten der Zeolithe, so ist festzustellen, daß es zwischen einigen Entstehungsarten Übergänge geben kann, wodurch eine eindeutige Zuordnung nicht immer möglich ist.

Unter diesen Zeolithvorkommen, die durch Umwandlung entstanden sind, sind auch die technisch wichtigen, abbauwürdigen Vorkommen. Die meisten sind entweder in Alkali-reichen Seen, im offenen hydrologischen System oder durch hydrothermale Umwandlung entstanden.

Experimente zur Bildung von Zeolithen

Aus den bisher beschriebenen Naturbeobachtungen ist abzuleiten, daß

- die mineralogische und chemische Zusammensetzung des Ausgangsmaterials,
- die Temperatur und
- das Alter des Vorkommens

einen Einfluß darauf haben, welcher Zeolith gebildet wird, bzw. welcher Zeolith heute anzufinden ist. Der letzte Faktor deutet darauf hin, daß einige Zeolithe als metastabile Übergangsphasen auftreten können, die sich dann im Laufe der Zeit in stabilere Phasen umwandeln.

Wenn man außerdem berücksichtigt,

- daß aus einem Ausgangsmaterial verschiedene Zeolithe entstehen können,
- daß ein bestimmter Zeolith sich aus sehr unterschiedlichen Ausgangssubstanzen bilden kann,
- daß Umwandlungsprodukt und Ausgangsmaterial einen unterschiedlichen Chemismus aufweisen können,

dann folgt daraus, daß nicht nur die Zusammensetzung der einwirkenden Lösung ein weiterer Faktor sein muß, sondern daß vor allem auch die Umwandlung in einem offenen System, wodurch ein Stofftransport und damit ein Stoffaustausch ermöglicht wird, ein wesentlicher Faktor ist.

Weitere wichtige Beobachtungen in der Natur sind:

- die zonare Verteilung der Zeolithe sowohl in vertikaler als auch horizontaler Richtung und
- das Auftreten unterschiedlicher Umwandlungsstadien innerhalb eines Umwandlungsgebietes.

Diese Beobachtungen weisen darauf hin, daß nicht nur ein Temperaturgradient, sondern auch ein chemischer Gradient die Zeolithbildung beeinflußt, d.h. daß an verschiedenen Stellen die einwirkende Lösung eine unterschiedliche Zusammensetzung hat.

Als Ursache für einen chemischen Gradienten kann man sich mehrere Möglichkeiten überlegen: Einerseits die Veränderung der Lösung durch Eindampfen bei einer Umwandlung in Alkali-reichen Seen, andererseits durch die Umwandlung in einem offenen System, wo die Möglichkeit von Stofftransport, also sowohl von Stoffzufuhr als auch Stoffabfuhr, gegeben ist. Der chemische Gradient bildet sich in diesem Fall dadurch aus, daß die Lösung, die durch das Gestein wandert, sich ständig durch die Reaktion mit dem Gestein und durch die verschiedenen Mineralneubildungen verändert.

Bezieht man die anfangs genannten chemischen Kennwerte der Zeolithe in die Überlegungen mit ein, so ergeben sich theoretisch folgende Zusammenhänge zwischen Art und Zusammensetzung des gebildeten Zeolithes einerseits und den Faktoren, die die Zeolithbildung beeinflussen, andererseits:

CHEMISCHE KENNWERTE DER ZEOLITHE	FAKTOREN BEI DER ZEOLITHBILDUNG
Gehalt an Alkalien und Erdalkalien $M/(M + Al + Si)$	Chemismus und Konzentration der einwirkenden Lösung
Alkali/Erdalkali-Verhältnis	Chemismus der Ausgangssubstanz
Alkali/Alkali-Verhältnis	Chemismus und Konzentration der einwirkenden Lösung
Si/Al-Verhältnis	Chemismus der Ausgangssubstanz
Wassergehalt ($H_2O/(Al + Si)$)	Temperatur

Die Auswirkungen der Reaktionszeit sowie der Einfluß des offenen Systems auf die Art des gebildeten Zeolithes sind rein theoretisch weniger leicht vorauszusagen.

Ziel der Experimente

Das Ziel der experimentellen Untersuchungen ist es, festzustellen, wie sich die einzelnen Faktoren auf die Zeolithbildung auswirken.

Will man die Ergebnisse der Experimente auf die Natur übertragen, so müssen die Versuchsbedingungen möglichst naturnahe sein:

Als Ausgangsmaterialien sind natürliche Substanzen zu verwenden (Gesteinsgläser, Feldspäte, Feldspatvertreter).

Die Versuchstemperaturen liegen zwischen 50° und 250° C.

Die Lösungen sollten wenigstens im Hinblick auf die Konzentration an Alkalien und Erdalkalien natürlichen Lösungen entsprechen. Bei hydrothermalen Lösungen sind 1500 ppm Na^+ , was einer etwa 0,06 n Natriumlösung entspricht, keine Seltenheit. Die Lösungen in alkalischen salinen Seen sind dagegen wesentlich höher konzentriert, die Natriumkonzentration reicht bis zu 100.000 ppm. Man muß jedoch beachten, daß die in den Experimenten verwendeten Alkalihydroxid- bzw. Alkalichlorid-Lösungen sehr einfache Lösungen im Vergleich zu natürlichen Lösungen sind.

Eine Reaktion im geschlossenen System entspricht der Reaktion in einer geschlossenen Bombe über eine bestimmte Zeitspanne.

Eine Umwandlung im offenen System kann dadurch simuliert werden, daß nach einer bestimmten Reaktionszeit die Lösung abfiltriert und durch neue Lösung ersetzt wird.

Um die Auswirkungen eines chemischen Gradienten zu untersuchen, wurden mehrere Bomben sozusagen in Serie geschaltet, d.h. die Reaktionslösung der Bombe I wurde als einwirkende Lösung in der Bombe II verwendet usw. Auf diese Weise kann festgestellt werden, ob und wie eine sich durch die Reaktion mit dem Gestein verändernde Lösung die Zeolithbildung beeinflusst.

Im folgenden soll anhand von Experimenten, die die Zeolithbildung unter dem Einfluß temperierter Lösungen simulieren, der Einfluß der verschiedenen Faktoren gezeigt werden. Die einwirkenden Lösungen waren niedrig konzentriert, so daß sie mit zirkulierenden Grundwässern bzw. mit hydrothermalen Lösungen vergleichbar sind (vgl. Höller, Wirsching, 1978; Höller et al., 1974; Wirsching, 1975, 1976, 1979, 1981).

Ergebnisse der Experimente im geschlossenen System

Die Zeolithbildung bei der experimentellen Umwandlung von Nephelin, Basaltglas, Phonolithglas und Rhyolithglas unter dem Einfluß verschiedener Lösungen bei unterschiedlichen Temperaturen im geschlossenen System ist in Tabelle 1-3 dargestellt.

Es zeigen sich bei einer Umwandlung im geschlossenen System folgende Ergebnisse:

1. Die Zusammensetzung des Ausgangsmaterials beeinflusst die Geschwindigkeit der Zeolithbildung: je höher der SiO_2 -Gehalt, umso längere Reaktionszeiten sind für die Zeolithbildung bei gegebenen Bedingungen notwendig (vgl. Tab. 2 und Tab. 3). Dies gilt jedoch nur für schwach konzentrierte einwirkende Lösungen.
2. Das Ausgangsmaterial beeinflusst, welcher Zeolith im Hinblick auf das Si/Al-Verhältnis gebildet wird:
Thomsonit (Si/Al etwa 1) bildet sich nur aus Nephelin,
Mordenit (Si/Al etwa 5) bildet sich nur aus Rhyolithglas,
Chabasit (Si/Al 1,6 - 3, gelegentlich darüber) und Phillipsit (Si/Al 1,3 - 2,2 und darüber) sind am häufigsten als Umwandlungsprodukt von Basaltglas und Phonolithglas zu beobachten.
3. Das Ausgangsmaterial kann auch einen Einfluß darauf haben, welcher Zeolith im Hinblick auf die Gegenkationen gebildet wird. Dies gilt vor allem dann, wenn es sich um z.B. Na-reiche Substanzen wie Nephelin aber auch Basalt- oder Phonolithglas handelt. In diesem Fall reicht der Na-Gehalt des Ausgangsmaterials aus, um selbst unter der Einwirkung Na-freier Lösungen die Bildung von nur oder überwiegend Analcim zu verursachen.
4. Bei Alkali- bzw. Erdalkali-reichen Ausgangssubstanzen ist daher auch das Mengenverhältnis Ausgangssubstanz/Lösung als Faktor zu berücksichtigen.
5. Die einwirkenden Lösungen beeinflussen die Zeolithbildung im Hinblick auf den Alkali- bzw. Erdalkaligehalt. Dieser Einfluß ist aber im geschlossenen System bei der Einwirkung schwach konzentrierter Lösungen nicht sehr groß, wie die Bildung von Chabasit und Phillipsit aus Basaltglas und Phonolithglas bei der Reaktion mit verschiedenen Lösungen zeigt. Man muß jedoch auch bedenken, daß gerade diese Zeilithe in ihren Gegenkationen sehr variabel sind.
6. Aus Punkt 2-5 folgt, daß die Konzentration der Gegenkationen im reagierenden System bestimmt, welcher Zeolith im Hinblick auf die Gegenkationen gebildet wird, unabhängig davon, woher diese kommen, ob aus der Ausgangssubstanz oder der einwirkenden Lösung.

Tab. 1. Zeolithneubildung bei der experimentellen hydrothermalen Umwandlung von **Nephelin** im geschlossenen System (Reaktionszeit 80 Tage).

Temp.	0,01 n H ₂ SO ₄	H ₂ O	0,01 n NaOH	0,01 n KOH	0,01 n CaCl ₂
150°C	A(Gl)	A	A		A,Th
200°C	A(Gl)	A,Gl	A	A	A,Th
250°C	A,Gl	A,Gl	A	A	A,Gl

A Analcim Na₁₆[(AlO₂)₁₆(SiO₂)₃₂] · 16 H₂O

Th Thomsonit Na₄Ca₈[(AlO₂)₂₀(SiO₂)₂₀] · 24 H₂O

Gl Glimmermineral

keine Mineralneubildung

Mengenmäßig überwiegende Minerale sind fett gedruckt.

Tab. 2. Zeolithneubildung bei der experimentellen hydrothermalen Umwandlung von **Basaltglas** und **Phonolithglas** im geschlossenen System.

Temp.	Zeit (Tage)	Basaltglas			Phonolithglas			
		H ₂ O	0,01 n NaOH	0,01 n KOH	0,01 n CaCl ₂	H ₂ O	0,01 n NaOH	0,01 n KOH
50°C	8							
	20							
	80			Ch				
100°C	8							
	20			-			-	
	80		(Ch)	Ch			Ch,Ph	
150°C	8			Ch				
	20		Ph,A	Ch			-	
	80	Ch(Ph)A	(Ph)A	(Ch)A	Ph,A		Ph,A	Ch
200°C	3	Ch,Ph,A						
	8	A	A	A			Ph,A	Ch
	20	A	A	A		Ch,Ph,A	Ph,A	Ch,Ph,A
	80	A	A	A	A(Gl)		A(Fsp,Q?)	A(Fsp,Q)
250°C	8	A	A	A			A(Fsp)	
	20	A	A	A			A(Fsp,Q)	
	80	A	A	A	A(Gl)		A(Fsp,Q?)	A(Fsp,Q)

A Analcim Na₁₆[(AlO₂)₁₆(SiO₂)₃₂] · 16 H₂O

Ch Chabasit (Ca,Na₂,K₂)[(AlO₂)₄(SiO₂)₈] · 13 H₂O

Ph Phillipsit (Ca,K₂,Na₂)₅[(AlO₂)₁₀(SiO₂)₂₂] · 20 H₂O

keine Mineralneubildung

Fsp Alkalifeldspat

Q Quarz

Gl Glimmermineral

Mengenmäßig überwiegende Minerale sind fett gedruckt.

Spuren eines Minerals stehen in ().

Tab. 3. Zeolithneubildung bei der experimentellen hydrothermalen Umwandlung von **Rhyolithglas** im geschlossenen System (Reaktionszeit 80 Tage).

Temp.	0,01 n NaOH	0,01 n CaCl ₂
100°C		
150°C	Ph, M, Fsp, Q	
200°C	?	
250°C	M, A, Fsp, Q	Fsp, Q

A	Analcim Na ₁₆ [(AlO ₂) ₁₆ (SiO ₂) ₃₂]. 16 H ₂ O
M	Mordenit Na ₈ [(AlO ₂) ₈ (SiO ₂) ₄₀]. 24 H ₂ O
Ph	Phillipsit (Ca, K ₂ , Na ₂) ₅ [(AlO ₂) ₁₀ (SiO ₂) ₂₂]. 20 H ₂ O
Fsp	Alkalifeldspat Q: Quarz

keine Mineralneubildung

? nicht identifizierbare Neubildung

Mengenmäßig überwiegende Minerale sind fett gedruckt.

- Die Temperatur bestimmt den Zeolith im Hinblick auf den H₂O-Gehalt: H₂O-reiche Zeolithe, wie z.B. Thomsonit und Chabasit bilden sich bei niedrigen Temperaturen. H₂O-arme Zeolithe, wie Analcim, sind die bevorzugten Neubildungen bei hohen Temperaturen. Phillipsit und Mordenit sind vor allem für einen mittleren Temperaturbereich charakteristisch.
- Die Reaktionszeit spielt vor allem bei niedrigen bis mittleren Temperaturen eine Rolle, wobei nach kurzen Zeiten H₂O-reiche Zeolithe (vor allem Chabasit) als Übergangsphasen bei relativ hohen Temperaturen gebildet werden, die sich dann bei längeren Reaktionszeiten in H₂O-ärmere Zeolithe umwandeln. Wie schnell diese Umwandlung vor sich geht, hängt von der Temperatur und der Konzentration der Lösung ab: je höher Temperatur und Konzentration sind, umso schneller erfolgt die Umwandlung.
- Das Lösungsverhalten der Ausgangssubstanz ist ein weiterer Faktor. Die Bildung von Phillipsit aus Rhyolithglas bei mittleren Temperaturen neben Mordenit, Feldspat und Quarz kann als Hinweis gelten, daß vor allem bei SiO₂-reichen Ausgangssubstanzen auch das Lösungsverhalten (inkongruente Auflösung) einen Einfluß auf die Art der gebildeten Zeolithe haben kann.
- Analcim erweist sich in Obereinstimmung mit der Naturbeobachtung als ein Zeolith, der nahezu unabhängig vom Ausgangsmaterial (Si/Al) ist und ebenso unabhängig von der Temperatur. Voraussetzung für seine Bildung ist lediglich eine gewisse Mindestkonzentration an Natrium, d.h. eine gewisse Höhe des Na⁺/H⁺-Verhältnisses und des Na⁺/Gegenkationen-Verhältnisses im reagierenden System.

Ergebnisse der Experimente im offenen System

Der Einfluß des offenen Systems auf die Zeolithbildung geht aus Tabelle 4 und Tabelle 5 hervor. Tab. 4 zeigt den Einfluß, den das offene System an einer be-

Tab. 4. Zeolithneubildung bei der experimentellen hydrothermalen Umwandlung von **Nephelin**, **Basaltglas** und **Rhyolithglas** unter der Einwirkung von 0,01 n CaCl₂-Lösung im offenen System.

Temp.	Zeit (Tage)	Nephelin	Basaltglas	Rhyolithglas
100 ^o C	20	-		
	40	(G)		
	60	(G)		
	80	G		
	100	G		
	120	G		
	140	G		
	160	G		
	180	G	(Le)	
	200	G	Le	
150 ^o C	20	A,Th	A,Ph	
	40	A,Th	A,Ph	
	60	A,Th	A,Ph	
	80	A,Th	A,Ph	
	100	A,Th "Ne"	Ph	
	120	Th	Ph	
	140	Th	Ph	
	160	Th	Ph	
	180	Th	Ph	(Mo)
	200	Th	Ph	(Mo)
200 ^o C	8	A,Th	(Ph)A	
	16	A,Th	A	-
	24	A,Th	A	(Mo)
	32	A,Th	A	(Mo)
	40	A,Th "Ne"	A/W	(Mo)
	48	A,Th	A/W,Sc	(Mo)
	56	(A)Th	A/W,Sc	(Mo)
	64	(A)Th	A/W,Sc	(Mo,Ep)
	72	(A)Th(Gl)	W,Sc	(Mo,Ep)
	80	Th(Gl)	W,Sc	Mo,Ep
	88	Th(Gl)	W,Sc	Mo,Ep
	96	Th(Gl)	W,Sc	Mo,Ep
	104	Th(Gl)	W,Sc	Mo,Ep
	112	Th(Gl)	W,Sc	Mo,Ep
	120	Th(Gl)	W(Sc)	Mo,Ep
	128	Th(Gl)	W	
250 ^o C	8	A,Th	A	
	16	A,Th,Gl	A	-
	24	A,Th,Gl	A/W	(H)
	32	A,Th,Gl "Ne"	A/W	H
	40	A,Th,Gl	W	H
	48	A/W,Th,X,Gl	W	H
	56	A/W X,Gl	W(An)	H
	64	W X,Gl	W(An)	H,W
	72	X,Gl	W(An)	H,W,Mo
	80	X,Gl	W(An)	H,W,Mo
	88	X,Gl	W,An	H,W,Mo
	96	X,Gl	W,An	W,Mo

Legende zu Tab. 4.

A	Analcim	$\text{Na}_{16}[(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{32}] \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$
Ep	Epistilbit	$\text{Ca}_3[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{18}] \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$
G	Gismondin	$\text{Ca}_4[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_8] \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$
H	Heulandit	$\text{Ca}_4[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{28}] \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$
Le	Levyn	$\text{Ca}_3[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$
P	Phillipsit	$(\text{Ca}, \text{K}_2, \text{Na}_2)_5[(\text{AlO}_2)_{10}(\text{SiO}_2)_{22}] \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$
Sc	Skolezit	$\text{Ca}_8[(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{24}] \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$
Th	Thomsonit	$\text{Na}_4\text{Ca}_8[(\text{AlO}_2)_{20}(\text{SiO}_2)_{20}] \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$
W	Wairakit	$\text{Ca}_8[(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{32}] \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$
An	Anorthit	
X	hexagonaler Anorthit	
Gl	Glimmermineral	
Mo	Montmorillonit	
	keine Mineralneubildung	

Mengenmäßig überwiegende Minerale sind fett gedruckt.

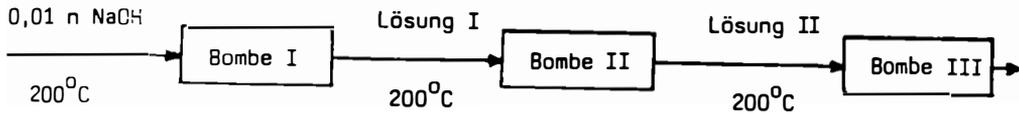
Spuren eines Minerals stehen in ().

stimmten Stelle im Gestein (repräsentiert durch den Inhalt einer Bombe) hat, wo es eine Stoffzufuhr und eine Stoffabfuhr verursacht. In Tab. 5 ist gezeigt, wie sich das offene System innerhalb eines größeren Bereiches auswirkt, wo es nicht nur Stoffzufuhr und -abfuhr verursacht, sondern auch die Ausbildung eines chemischen Gradienten ermöglicht, da die weiter wandernden Reaktionslösungen eine andere chemische Zusammensetzung haben als die ursprünglich einwirkende Lösung.

a) Ergebnisse der experimentellen Umwandlung in einem offenen System mit Stoffzufuhr und -abfuhr.

1. Eine Umwandlung im offenen System beschleunigt die Umwandlung in Zeolithe.
2. Eine vollständige Umwandlung des Ausgangsmaterials ist in einem offenen System leichter möglich als im geschlossenen System.
3. Durch die Lösungszufuhr und -abfuhr können auch schwach konzentrierte Alkali- bzw. Erdalkali-haltige Lösungen die Art des gebildeten Zeolithes im Hinblick auf die Gegenkationen bestimmen, während sie im geschlossenen System kaum Einfluß haben. Das heißt, aus einem Ausgangsmaterial mit Natriumvormacht kann z.B. ein reiner Ca-Zeolith entstehen.
4. Durch die Lösungszufuhr und -abfuhr können im Laufe der Reaktion verschiedene Zeolithe mit unterschiedlichem Alkali/Erdalkali- bzw. Alkali/Alkali-Verhältnis gebildet werden.
5. Die Lösungszufuhr und -abfuhr verhindert bei der Einwirkung Alkali- bzw. Erdalkali-freier Lösungen die Bildung von Zeolithen von dem Zeitpunkt an, an dem die Alkalien bzw. Erdalkalien des Ausgangsmaterials abtransportiert sind (Wirsching, 1979).
6. Die Lösungszufuhr und -abfuhr führt bei der Einwirkung alkalischer bis neutraler Alkali- bzw. Erdalkali-haltiger Lösungen nicht nur zur Bildung von Zeolithen mit unterschiedlichem Alkali- bzw. Erdalkaligehalt, sondern

Tab. 5. Zeolithneubildung bei der experimentellen hydrothermalen Umwandlung von Rhyolithglas im offenen System mit Lösungstransport.



Zeit
(Tage)

4			
8	Ph		
12	Ph(A)		
16	Ph,M(A)		
20	Ph,M,A(Fsp)		
24	M,A,Fsp		(M,Fsp)
28	M,A,Fsp		M,Fsp
32	(M)A,Fsp	M,Fsp	M,Fsp
36	(M)A,Fsp	M(A)Fsp	M,Fsp
40	A,Fsp	M,A,Fsp	M,Fsp
44	A,Fsp	M,A,Fsp	M,Fsp
48	A,Fsp	M,A,Fsp	

A	Analcim $\text{Na}_{16}[(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{32}] \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$
M	Mordenit $\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{40}] \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$
Ph	Phillipsit $(\text{Ca},\text{Na}_2,\text{K}_2)_5[(\text{AlO}_2)_{10}(\text{SiO}_2)_{22}] \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$
Fsp	Alkalifeldspat

keine Mineralneubildung

Mengenmäßig überwiegende Minerale sind fett gedruckt.

Spuren eines Minerals stehen in ().

sie hat auch einen Einfluß auf das Si/Al-Verhältnis des gebildeten Zeolithes. Mit zunehmender Zahl der Lösungswechsel kommt es zu einem Abtransport von Silizium, wodurch im Laufe der Reaktion Zeolithe mit abnehmendem Si/Al-Verhältnis gebildet werden (vgl. Tab. 4, Rhyolithglas).

- Bei einer Umwandlung im offenen System kann man durch den Einfluß von Zufuhr und Abfuhr nicht unbedingt von der Art des gebildeten Zeolithes auf das Ausgangsmaterial rückschließen. Dies gilt vor allem für Silizium-reiche Ausgangssubstanzen.
- Die Zeit zwischen den Lösungswechseln ist ein weiterer Faktor, da die Veränderung des Chemismus im reagierenden System durch Zufuhr und Abfuhr davon abhängt, wie schnell die Lösung ausgetauscht wird. Auf die Natur übertragen bedeutet das den Einfluß der Durchströmungsgeschwindigkeit und damit den Einfluß der Wegsamkeit.
- Die Temperatur ist bei einer Umwandlung im offenen System von gleich grosser Bedeutung wie im geschlossenen System:
Dies geht sehr deutlich aus der Abfolge Gismondin / Thomsonit / Wairakit

bei der Umwandlung von Nephelin mit steigender Temperatur hervor. Es zeigt sich außerdem, daß Wairakit ein Zeolith ist, der nur bei hohen Temperaturen entsteht, während sich Gismondin und Levyn nur bei niedrigen Temperaturen bilden.

10. Die Reaktionszeit ist im offenen System von sehr großer Bedeutung, da am Anfang der Reaktion ganz andere Zeolithe entstehen als nach langen Reaktionszeiten. Der Einfluß ist besonders stark bei Silizium-reichen Ausgangssubstanzen.
 11. Das Lösungsverhalten der Ausgangssubstanz ist vor allem bei Silizium-reichen Ausgangssubstanzen unter der Einwirkung alkalischer Lösungen ein wichtiger Faktor, da vorübergehend SiO_2 -ärmere Zeolithe entstehen können als man aufgrund des Si/Al-Verhältnisses des Ausgangsmaterials erwartet (z.B. Bildung von Phillipsit aus Rhyolithglas, Tab. 5, Reaktion in Bombe I). Ursache dafür ist die Beobachtung von Mariner und Surdam (1970), wonach unter der Einwirkung von alkalischen Lösungen auf Rhyolithglas das Si/Al-Verhältnis, das in Lösung geht, kleiner ist als das der Ausgangssubstanz. Dies führt zur bevorzugten und schnelleren Bildung von Phillipsit im Vergleich zu Mordenit am Anfang der Umwandlung von Rhyolithglas.
- b) Ergebnisse der experimentellen Umwandlung im offenen System mit Lösungstransport (Tab. 5).
12. Ein chemischer Gradient, der durch ein offenes System verursacht wird, bewirkt unterschiedliche Umwandlungsstadien in aufeinanderfolgenden Bomben (d.h. in benachbarten Gesteinsbereichen) nach einer bestimmten Reaktionszeit. Ursache dafür ist, daß das chemische Gefälle zwischen Reaktionslösung und Rhyolithglas geringer ist als zwischen NaOH-Lösung und Glas, was zu einer langsameren Umwandlung führt.
 13. Der chemische Gradient beeinflusst die Art des gebildeten Zeolithes im Hinblick auf Art und Gehalt der Gegenkationen, aber auch im Hinblick auf das Si/Al-Verhältnis.
Vergleicht man die Mineralneubildungen in drei aufeinanderfolgenden Bomben, so läßt sich aus der unterschiedlichen Bildung von Analcim und Mordenit ein unterschiedlicher Natriumgehalt in den Lösungen ableiten: In der Bombe I wird das zugeführte Natrium zur Umwandlung von Mordenit (Na-ärmer) in Analcim (Na-reicher) verwendet. Erst wenn in der Bombe I nur mehr Analcim vorliegt, beginnt die Bildung von Analcim in der Bombe II.
Der Beginn der Neubildung mit Mordenit und Alkalifeldspat in Bombe II und III läßt sich dahingehend deuten, daß durch die Reaktion mit dem Rhyolithglas die Lösung Silizium aufnimmt, was zusammen mit dem im Vergleich zur 0,01 n NaOH-Lösung kleineren Na-Gehalt der Reaktionslösungen (niedrigerer pH-Wert) die Bildung von Mordenit fördert. Gefördert wird die Mordenitbildung zusätzlich dadurch, daß die Reaktionslösungen mit den niedrigeren pH-Werten ein anderes Lösungsverhalten des Glases verursachen, wobei nach Mariner und Surdam (1970) mehr Silizium in Lösung gehen müßte als mit 0,01 n NaOH.
 14. Ein chemischer Gradient führt zu einer zonalen Abfolge von Zeolithen.

Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse

Der Einfluß der verschiedenen Faktoren auf die Zeolithbildung unter dem Einfluß temperierter Lösungen (mit relativ niedrigen Konzentrationen) kann anhand der Experimente folgendermaßen zusammengefaßt werden.

A) Umwandlung im geschlossenen System.

- Das Si/Al-Verhältnis des gebildeten Zeolithes wird beeinflusst durch:
- Si/Al-Verhältnis der Ausgangssubstanz,

- Lösungsverhalten der Ausgangssubstanz, das selbst abhängt von der Alkalinität der einwirkenden Lösung, der Reaktionszeit.

Der Alkali- bzw. Erdalkali-Gehalt des gebildeten Zeolithes hängt ab von:

- Alkali- bzw. Erdalkaligehalt im reagierenden System, der selbst abhängt von Alkali- bzw. Erdalkaligehalt der Ausgangssubstanz, Alkali- bzw. Erdalkaligehalt der einwirkenden Lösung, Mengenverhältnis Festsubstanz/Lösung.

Der H₂O-Gehalt des gebildeten Zeolithes wird bestimmt durch:

- Temperatur,
- Reaktionszeit (Bildung von H₂O-reichen Zeolithen als Obergangsphasen bei relativ hohen Temperaturen).

Aufgrund der experimentellen Ergebnisse ergibt sich folgende Reihenfolge der Wirksamkeit der einzelnen Faktoren:

Ausgangsmaterial, Temperatur, pH-Wert im reagierenden System und Reaktionszeit sind etwa von gleich großer Bedeutung, während der Chemismus der relativ niedrig konzentrierten einwirkenden Lösungen von geringerer Bedeutung ist. Dies gilt vor allem für Ausgangssubstanzen, deren Alkali- und Erdalkaligehalt selbst für eine Zeolithbildung ausreicht.

B) Umwandlung im offenen System.

Bei einer Umwandlung im offenen System sind zusätzlich folgende Faktoren wirksam.

Das Si/Al-Verhältnis des gebildeten Zeolithes wird zusätzlich beeinflusst durch:

- Stofftransport im offenen System,
- Umwandlungsstadium,
- chemischer Gradient in der einwirkenden Lösung.

Der Alkali- bzw. Erdalkaligehalt des gebildeten Zeolithes hängt zusätzlich ab von:

- Stoffzufuhr und -abfuhr im offenen System,
- Umwandlungsstadium,
- chemischer Gradient in der einwirkenden Lösung.

Vergleicht man die Wirksamkeit der Faktoren im geschlossenen und offenen System, so ist der Einfluß der Temperatur in beiden Systemen von gleich großer Bedeutung. Die Wirksamkeit der Reaktionszeit wird im offenen System größer, da große Unterschiede zwischen der Zeolithbildung zu Beginn und am Ende der Umwandlung sein können, vor allem bei SiO₂-reichen Ausgangssubstanzen. Ebenso nimmt der Einfluß der einwirkenden Lösung im offenen System durch die Möglichkeit von Stoffzufuhr und -abfuhr zu. Der Einfluß des Ausgangsmaterials wird durch das offene System stark verringert. Durch den Stofftransport kann der gebildete Zeolith sowohl im Alkali- bzw. Erdalkaligehalt als auch im Si/Al-Verhältnis vollständig verschieden vom Ausgangsmaterial sein.

Vorteile einer experimentellen Untersuchung

Die Vorteile einer experimentellen Untersuchung liegen darin, daß

- der Einfluß der einzelnen Faktoren bei Konstanzhaltung aller anderen untersucht werden kann;
- durch Kombination der Ergebnisse eine Reihenfolge der Wirksamkeit der einzelnen Faktoren auf die Art des gebildeten Zeolithes abgeleitet werden kann;
- die Bildung von Obergangsphasen in Abhängigkeit von der Reaktionszeit verfolgt werden kann, die selbst wieder von Faktoren wie Lösungszusammensetzung und Temperatur beeinflusst wird;

- der Einfluß der Faktoren auf die Morphologie der gebildeten Zeolithe beobachtet werden kann;
- die experimentellen Ergebnisse auf eine Herstellung von Zeolithen aus natürlichen und künstlichen Si-Al-haltigen Substanzen angewendet werden können (Höllner, Wirsching, 1985).

Literatur

- BRECK, D.W. (1974): Zeolite molecular sieves. John Wiley & Sons, New York.
- COOMBS, D.S., ELLIS, A.J., FYVE, W.S & TAYLOR, A.M. (1959): The zeolite facies, with comments on the interpretation of hydrothermal syntheses. *Geochim. Cosmochim. Acta* 17, 53-107.
- HAY, R.L. (1966): Zeolites and zeolite reactions in sedimentary rocks. Spec. Paper, No 85, Geological Society of America, New York.
- HAY, R.L. (1978): Geological occurrence of zeolites. In: L.B. SAND, F.A. MUMPTON, eds.: Natural zeolites. Pergamon Press, Oxford, 135-143.
- HÖLLER, H. & WIRSCHING, U. (1978): Experiments on the formation of zeolites by hydrothermal alteration of volcanic glasses. In: L.B. SAND, F.A. Mumpton, eds.: Natural zeolites. Pergamon Press, Oxford, 329-336.
- HÖLLER, H. & WIRSCHING, U. (1985): Zeolite formation from fly ash. *Fortschr. Miner.* 63, 1, 21-43.
- HÖLLER, H., WIRSCHING, U. & FAKHURI, M. (1974): Experimente zur Zeolithbildung durch hydrothermale Umwandlung. *Contr. Mineral. and Petro.* 46, 49-60.
- IIJIMA, A. (1980): Geology of natural zeolites and zeolitic rocks. In: L.V. REES, ed.: Proceedings of the fifth international conference on zeolites. Heyden, London, 103-118.
- KRISTMANNSDOTTIR, H. & TOMASSON, J. (1978): Zeolite zones in geothermal areas in Iceland. In: L.B. SAND and F.A. MUMPTON eds.: Natural zeolites. Pergamon Press, Oxford, 277-284.
- MARINER, R.H. & SURDAM, R.C. (1970): Alkalinity and formation of zeolites in saline, alkaline lakes. *Science* 170, 977-980.
- MEIER, W.M. (1968): Zeolites structure. In: Molecular Sieves. Society of Chemical Industry, London, 10-27.
- MUMPTON, F.A. (1983): Commercial utilization of natural zeolites. In: St.J. LEFOND, ed.: Industrial Minerals and Rocks, 5th edition. Society of Mining Engineers, New York, 1418-1426.
- MUNSON, R.A. & SHEPPARD, R.A. (1974): Natural zeolites: Their properties, occurrences, and uses. *Minerals Sci. Eng.* 6, 19-34.
- MURRAY, J. & RENARD, A.F. (1891): Report on deep-sea deposits. Report on the scientific results of the voyage of H.M.S. Challenger during the years 1873-1876. London.
- POND, W.G. & F.A. MUMPTON, eds. (1984): Zeo-Agriculture. Westview Press, Boulder, Colorado.
- SURDAM, R.C. & SHEPPARD, R.A. (1978): Zeolites in saline, alkaline-lake deposits. In: L.B. SAND, F.A. MUMPTON, eds.: Natural zeolites. Pergamon Press, Oxford, 145-174.

- TOWNSEND, R.P. ed. (1980): Properties and applications of zeolites. Special Publication No 33. The Chemical Society, London.
- WIRSCHING, U. (1975): Experimente zum Einfluß des Gesteinsglas-Chemismus auf die Zeolithbildung durch hydrothermale Umwandlung. Contrib. Mineral. Petrol. 49, 117-124.
- WIRSCHING, U. (1976): Experiments on hydrothermal alteration processes of rhyolitic glass in closed and "open" system. N.Jb.Mineral.Mh. 1976, 5, 203-213.
- WIRSCHING, U. (1979): Experiments on the formation of hydrothermal alteration products of nepheline. N.Jb.Mineral.Abh. 134, 2, 193-207.
- WIRSCHING, U. (1981): Experiments on the hydrothermal formation of calcium zeolites. Clays and Clay Minerals 29, 3, 171-183.

EDEL- UND SCHMUCKSTEINE IN ÖSTERREICH

von

G. Niedermayr +)

Vortrag vor der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft,
gemeinsam mit den Freunden des Naturhistorischen Museums, der Österreichischen
Geologischen Gesellschaft und der Österreichischen Paläontologischen Gesellschaft
am 10. Oktober 1985

Österreich ist ein nicht besonders reich mit Bodenschätzen gesegnetes Land. Seine vielen kleinen und kleinsten, wirtschaftlich meist unbedeutenden Mineralvorkommen haben aber ihre wissenschaftliche Bedeutung und Attraktivität in vielen Fällen bis heute erhalten. Dazu gehören auch jene Mineralien und Gesteine, die für Schmuckzwecke Verwendung finden bzw. Verwendung gefunden haben.

Der bedeutendste und wohl auch bekannteste Edelstein Österreichs ist der Smaragd, der heute bereits von drei verschiedenen Lokalitäten in den Hohen Tauern nachgewiesen ist (Habachtal Ost- und Westseite, Scheelitbergbau Felbertal). Für Schmuckzwecke geeignetes Material kommt aber bisher nur aus dem Vorkommen in der Leckbachrinne, einem tiefen Einschnitt am Kamm Habachtal-Hollersbachtal zwischen den Gipfelaufbauten von Breitkopf im Norden und des Graukogels im Süden.

Sehr unwahrscheinlich ist, daß das Vorkommen schon zu römischer Zeit bekannt war. Die erste wissenschaftliche Erwähnung des Vorkommens stammt aus dem Jahre 1797. Der im hochalpinen Gelände liegende Bergbau (etwa 2.200 m Seehöhe!) wurde vom Wiener Juwelier Samuel Goldschmidt mit wechselhaftem Erfolg ab 1860 betrieben. Goldschmidt ließ in 2.180 Meter Seehöhe Stollen in den Hang des Graukogels anlegen und errichtete ein Berghaus als Knappenunterkunft. Schon 1861 war die Ausbeute so günstig, daß man einige Stücke zur Industrieausstellung nach London schickte.

Am 20.5.1896 erwarb die "Emerald Mines Ltd." in London das Eigentumsrecht und weitere Stollen wurden angelegt. Zeitweise waren im Smaragdbergbau bis zu 30 Knappen beschäftigt; die Ausbeute war sehr unterschiedlich. Infolge Verschuldung der Gesellschaft kaufte 1913 die Gemeinde Bramberg das Bergwerk. Von da an wechselten die Smaragdgruben mehrfach den Besitzer. Seit 1964 ist der Rechtsanwalt Dr. C. Gaab aus München Alleinbesitzer des Bergbaues.

Aufgrund der ungünstigen Lage des Vorkommens in hochalpinen Regionen und der dadurch starken Abhängigkeit von Witterungseinflüssen hat sich ein geregelter Bergbaubetrieb bis heute nie über einen längeren Zeitraum halten können. Wohl aber hat so mancher Sammler einen besonderen Fund getätigt, der dann wieder Anlaß für viele war, die Fundstelle aufzusuchen. Die Stollen sind heute ohne Gefährdung nicht begehbar und - da in Privatbesitz für die Allgemeinheit auch nicht zugänglich.

Biotit-, Chlorit-, Aktinolith-, Tremolith- und Talkschiefer sind die wichtigsten Smaragd-Trärgesteine. Die Smaragde verdanken ihre Entstehung Stoffumsetzungen zwischen den chemisch stark unterschiedlich zusammengesetzten Gesteinen dieses

+) Anschrift des Verfassers:
Dr. Gerhard Niedermayr
Naturhistorisches Museum Wien, Mineralogisch-Petrographische Abteilung
Burgring 7, A-1014 Wien

Bereiches während verschiedener Metamorphoseakte. Sie liegen als Porphyroblasten vor, die im Zuge dieser Metamorphosephasen gebildet wurden (und sind damit z.B. ähnlich entstanden, wie die Granate in den Granatglimmerschiefern unserer Alpen). Im Mikroskop können aufgrund des zonaren Aufbaues verschiedene Wachstumsphasen der Smaragde rekonstruiert werden.

Obwohl die Smaragdführung des Vorkommens in der Leckbachrinne nicht unerheblich ist, sind hinsichtlich Farbe und Einschlüßfreiheit gute Schleifqualitäten eher selten. Risse, Einschlüsse von Biotit, Hornblendenädelchen, Apatit und von anderen Mineralien sowie Flüssigkeitsfahnen mindern den Wert der Habachtaler Smaragde erheblich. Nach GRUNDMANN (1981) sind in den Beryllen etwa 30 verschiedene Mineralarten als Einschlüsse festzustellen. Neben den grün gefärbten Smaragden sind aus dem Vorkommen auch noch blaugrauer (Aquamarin) und grauer bis trübweiser Beryll bekannt. Vor allem in letzter Zeit wurden Stufen gefunden, die auf einem Stück sowohl intensiv gefärbte Smaragde als auch hellblaue Aquamarine zeigen (selten auch in einem Kristall). Da die grüne Farbe der Habachtaler Berylle auf den Einbau von Chrom (bis etwa 0,15 Gew.-%) in das Beryll-Gitter zurückzuführen ist, bedeutet dies, daß das Chrom-Angebot während der beryllbildenden Metamorphoseakte in den Beryll-Trägergesteinen lokal sehr unterschiedlich war.

Daß auch eine so intensiv abgesuchte Fundstelle für mineralogische Neuigkeiten sorgen kann, haben die prachtvollen Funde von Phenakit gezeigt, die erst vor wenigen Jahren im Obertagebereich der Smaragdlagerstätte festgestellt wurden. Die Phenakite aus diesem Vorkommen zählen zu den größten dieser Mineralart. Sie treten sowohl im Talk als auch in den, in den Talkschiefern eingelagerten Linsen von Phlogopit-Chloritfels auf. Die Kristalle erreichen bis zu 10 cm Größe und weisen, abweichend von den übrigen Phenakiten der Alpen, eher linsenförmig-rhomboedrischen bis dicktafelig-plumpen Habitus auf. Im allgemeinen sind die Kristalle farblos-klar durchsichtig, teils auch durch Einschlüsse milchig getrübt und selten hellorange gefärbt. Geschliffene Steine in bester Qualität sind bis zu einem Gewicht von 55 Karat bekannt (vgl. NIEDERMAYR 1978).

Zeitweise Bedeutung hatte die Suche auf Granat in den Alpen. Bekannt sind die beiden Vorkommen von der Granatenwand im Ötztal und vom Roßbruggen im Zillertal in Tirol. Weniger bekannt ist, daß auch in Kärnten, im Lucknergraben unter der Millstätter Alpe, ein Granatbergbau betrieben wurde. Von etwa 1880-1910 wurde hier Granat im Stollenbau gewonnen, das granathältige Gestein in speziellen Mühlen zerkleinert und in Siebsätzen die Granatkristalle anschließend nach Größe sortiert. Das schleiffähige Granatgut kam, zusammen mit den Granaten, die in Tirol gewonnen wurden, nach Böhmen, wurde meist erst hier geschliffen und kam von Böhmen aus als "Böhmischer Schmuckgranat" in den Handel. Das bedeutet, daß ein kleiner Teil der sogenannten "Böhmischen Granaten", die ja zum Pyrop zu stellen sind und daher Mg-reiche Granate sind, Almandine sein müßten. In den letzten Jahren wurden auch Hessonite vom Arzberg bei Spitz verschliffen und ergaben zwar kleine, aber z.T. vollkommen einschlußfreie, rotbraune Steine.

Granatkristalle der Alpen können bisweilen beachtliche Größe erreichen; so sind aus dem Pusygraben in der Lölling in Kärnten bis zu 12 cm große Granat-Porphyroblasten bekannt. Aus einem großen Granatkristall wurde auch jene Dose gefertigt, die in der Edelstein-Sammlung des Naturhistorischen Museums in Wien - unter der Fundortbezeichnung "Stubalpe" - aufbewahrt wird.

Granat ist auch einer der Hauptbestandteile der Eklogite, die in mehr oder weniger großen Knollen in manchen Serpentiniten des Waldviertels eingelagert sind. Auch daraus wurden im 18. Jahrhundert Dosen angefertigt.

Vor allem in den Westalpen, bis zu einem gewissen Grad aber auch in den Ostalpen, wurden verschiedene Quarzvarietäten für Schmuckzwecke gesucht und teils auch bergmännisch gewonnen. So wurden die Rauchquarze eines Fundes aus den dreißiger Jahren in der Gegend des Breilkopfes im Habachtal, ihrer ungewöhnlichen Farb-tiefe und Reinheit wegen vollständig für Schmuckzwecke verarbeitet. Der gesamte Fund wog etwa 400 bis 500 Kilogramm; die schwerste Stufe hatte ein Gewicht von

52 Kilogramm. Noch heute ist auf der Ostseite des Schafkogels im Hollersbachtal ein handgeschrägter Stollen zu sehen, der vermutlich für die Gewinnung von Rauchquarz angeschlagen worden ist.

Kleine Quarze und Quarzbruchstücke, Bergkristalle, Rauchquarz und Amethyst, werden auch heute noch von Sammlern verarbeitet (meist facettiert); Habachtal, Felbertal und Rauris-Gestein in Salzburg sowie das Zillertal sind als Fundorte für qualitativ gute, schleifwürdige Quarze zu nennen. Die vermutlich größten Quarze der Alpen, aus einer großen Kluft von der Eiskögele-Nordwand im Stubachtal, wurden aber nicht verschliffen; der gesamte Fund - im Gewicht von 1622 Kilogramm - ist heute im Haus der Natur in Salzburg zu bewundern. Bisweilen werden auch kleine Quarzkristalle und Quarzgruppen zu Schmuck verarbeitet. Besonders hervorzuheben sind hier die Zepteramethyste - Amethyst in normalrhomboedrischem Habitus, der als jüngere Quarzgeneration auf Bergkristall in Tessiner Habitus auf sitzt.

Quarz wird aber nicht nur in den Alpen gefunden. Auch in der Böhmisches Masse kommen sowohl Bergkristall als auch Rauchquarz und Amethyst vor. Die Amethyste aus den Quarzgängen im Maissauer Granit, zwischen Maissau und Eggenburg, zum Teil in typischer Bänderung mit trübweißem Quarz wechsellagernd, wurden schon im 18. Jahrhundert zu Schmuckzwecken verarbeitet. Versuche in neuerer Zeit, das Material kommerziell zu verwerten, scheiterten an der Rissigkeit der Amethystmassen.

Kryptokristalline Quarze, wie Achate, Chalcedone und Jaspis, wie sie anderswo weit verbreitet sind, sind in Österreich sehr selten. Der blaue Chalcedon aus der ehemaligen Sideritlagerstätte des Hüttenberger Erzberges in Kärnten ist ab und zu als Schmuckmaterial anzutreffen. Rotbraune bis orange gefleckte Jaspise treten in bis mehrere Dezimeter mächtigen Gängen in mitteltriadischen Vulkaniten der Karawanken auf und geben anpoliert ein hübsches Schmuckmaterial.

Für Schmuckzwecke verwertbare Opale finden sich fast ausschließlich in der Böhmisches Masse und sind hier an Serpentinestöcke gebunden. Am bekanntesten und attraktivsten ist der Dendritenopal von Dobersberg am Kamp anzusehen. Hier sind in einem milchweißen Opal schwarze, dendritenartige Manganhydroxide eingelagert; anpoliert ergibt dieser Opal ein ausgezeichnetes Schmuckmaterial. Weiters kommen an anderen Stellen des Waldviertels auch schwarze, hell- bis dunkelbraune, grüne und wachsgelbe Opale vor - sie werden gelegentlich von Sammlern zu Schmuck verarbeitet. Feueropal aus dem Trass von Gossendorf in der Steiermark ist hier nur der Vollständigkeit halber zu erwähnen - er besitzt keine praktische Bedeutung.

Gutes Schleifmaterial haben die Olivine vom Totenkopf im Stubachtal und aus den "Olivinbomben" im Tuff von Kapfenstein im Burgenland geliefert. Das gleiche gilt für die Diopside vom Schwarzenstein im Zillertal. Adular, teils mit Mondsteineffekt, aus den Zillertaler Alpen und aus dem Großvenediger Massiv, Epidot von der Knappenwand sowie für Fluorite und Apatite aus alpinen Klüften.

Bisweilen sind auch andere Mineralarten aus österreichischen Vorkommen von Sammlern verschliffen worden, wie z.B. Sphalerit, Datolith, Titanit, Cinnabarit, Calcit, Cordierit, etc.

Der himmelblaue Lazulith, der in Quarzgängen im Fresnitzgraben bei Krieglach in der Steiermark vorkommt, war um 1800 ein Modestein; der Wiener Händler Weiß hatte "diesem Steine den Grund seines Aufkommens zu danken", wie in alten Schriften zu lesen ist.

Liebhaber verarbeiteten auch heimischen Rhodonit, der zart rot gefärbt und durch Manganoxyd oft kontrastreich schwarz gefleckt ist. Als Fundorte sind Dürnstein bei Friesach in der Steiermark, der Plankogel bei Hüttenberg in Kärnten und die Schloßalm bei Hofgastein in Salzburg zu nennen.

Nephrit wird auf sekundärer Lagerstätte in den Murschottern gefunden und wurde offenbar schon in prähistorischer Zeit verarbeitet, wie entsprechende Beilfunde

aus der Steiermark beweisen. Das primäre Vorkommen war lange Zeit nicht bekannt (MEIXNER 1968). Erst in jüngster Zeit konnten ähnliche Nephrite aus dem Ultra-mafittit-Körper der östlichen Hafnergruppe bei Zederhaus im Lungau, Salzburg, beobachtet werden (NIEDERMAYR et al. 1985).

Serpentinite werden nicht nur für Dekorsteine, Platten, Portalverkleidungen und Grabsteine verwendet, sondern es werden daraus auch verschiedene Ziergegenstände und Schmuck erzeugt. Dafür geeignetes Rohmaterial wird z.B. im Dorfertal in Osttirol, an der Südseite des Großvenediger-Massives, und in Bernstein im Burgenland gewonnen. Der sogenannte "Edelserpentin" von Bernstein - im Handel auch unter der Bezeichnung "Burgenländische Jade" angeboten - wird allerdings nicht von Serpentinmineralien aufgebaut, sondern von Chlorit (Pennin). Nichtsdestoweniger ist das Material sehr apart und wird z.T. auch zu Broschen, Ringen und Anhängern verarbeitet. In dünnen Platten geschnitten ist es z.T. durchscheinend, mit charakteristischen, dendritenförmigen Einschlüssen von Eisen-Hydroxiden.

Neben Serpentiniten werden natürlich auch andere Gesteine in Österreich zu Dekorzwecken verarbeitet. In erster Linie sind dazu die Jurakalke von Adnet zu rechnen, die durch ihre Äderung, Färbung und ihre Fossilreste anpoliert auch ein ausgezeichnetes Schmuckmaterial darstellen. Dabei sei hier betont, daß generell jedes polierfähige und rißfreie Gestein auch für die Schmuckherstellung, wie z.B. für Broschen, Amreifen, Ringe, Anhänger und Ketten, geeignet ist - die schöpferische Kraft des Künstlers wird sich in jedem Fall besondere Farbnuancen und -unterschiede, charakteristische Zeichnungen und ähnliche Eigenschaften des Materials zu Nutzen machen können. Dies haben z.B. die modernen Arbeiten tschechoslowakischer Schmuckschaffender gezeigt (vgl. KOURIMSKI 1983, BREZINOVA 1983).

Besonders für die Schmuckherstellung geeignet sind natürlich auch verschiedene Sinterbildungen. So finden sich oberhalb von Maria Buch bei Judenburg in der Steiermark in Tertiärschichten Kalksinter, die einen schön gezeichneten Lagenbau in Weiß, Gelb und Braun aufweisen; sie tragen im Handel den Namen "Steirischer Onyx" und es werden daraus die verschiedensten Ziergegenstände, aber auch Reifen, Anhänger und Cabochons für Ringe hergestellt. Als "Erzbergit" werden Sinter aus alternierenden Lagen von Aragonit und Calcit bezeichnet, die am Steirischen Erzberg bei Eisenerz in teils mächtigen Gängen im sideritischen Derberz auftreten. Sie ähneln im geschliffenen Zustand manchen "Karlsbader Sprudelsteinen" und ergeben ebenfalls ein ausgezeichnetes Schmuckmaterial. Als "Zeiringit" wurden vor 150 Jahren, durch feinste Einlagerungen von Aurichalcit schön blau gefärbte, Aragonitsinter aus dem ehemaligen Silberbergbau Oberzeiring benannt. Sie wurden in jüngster Zeit, als im gleichen Grubengebäude nach Baryt geschnitten wurde, wieder angetroffen und verschliffen unter dem irreführenden Namen "Steirischer Türkis" gehandelt.

Auf Mineralienbörsen finden sich heutzutage sehr häufig, durch Limonitimpregnationen sehr unterschiedlich eingefärbte, trotzdem aber bestimmten regelmäßigen Mustern folgende Ruinenmergel - im Handel als Paesina-Landschaftsmarmor bezeichnet - aus Italien, die zu Steinbildern und Schmuck verarbeitet werden. Ähnliche Vorkommen von Ruinenmergel sind auch in Österreich bekannt und werden lokal für Schmuckzwecke verwendet. So findet sich Ruinenmergel in der unmittelbaren Umgebung von Wien bei Klosterneuburg und am Bisamberg sowie am Sonntagsberg bei Böhlerwerk in Niederösterreich.

Ein in der zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts sehr beliebtes Schmuckmaterial war der sogenannte "Bleiberger Muschelmarmor", eine durch das Farbenspiel ihrer Schalenreste (überwiegend von einer bestimmten Ammonitenart) auffallende Luma-chelle. Das Gestein wurde im St. Oswald-Stollen bei Bleiberg in Kärnten im Zuge des hier umgehenden Bleierzbergbaues gefunden und seinerzeit in größerer Menge auch zu Schmuckzwecken verarbeitet und teuer verkauft (WULFEN 1793).

Vom 14. bis ins 16. Jahrhundert bestand im oberösterreichisch-steirischen Grenzbereich in Gosau-Schichten ein ziemlich umfangreicher Bergbau zur Gewinnung von Gagat, ein beliebtes Rohmaterial zur Herstellung von Trauerschmuck (FRET 1956).

In neuerer Zeit wurden auch bis brotlaibgroße Knollen eines fossilen Harzes in Kreideschichten bei Golling, Salzburg, gefunden, die z.T. ebenfalls für Schmuckzwecke verarbeitbar waren. Der Kopalit aus den Flyschsandsteinen des Höbersbachgrabens bei Gablitz in Niederösterreich, in der unmittelbaren Nähe von Wien, ist dagegen viel zu rissig, obwohl die meist transparenten Stücke eine schöne hellgelbe bis rötlichbraune Färbung besitzen.

Unser Streifzug durch die österreichischen Bundesländer, vom Burgenland bis nach Tirol, hat gezeigt, daß auch in Österreich im Laufe der Jahrhunderte mit wechselnder Intensität und mit wechselndem Erfolg Edel- und Schmucksteine gesucht, gewonnen und verarbeitet worden sind. Viele dieser Materialien, Mineralien und Gesteine, werden heute meist nur von Sammlern gelegentlich verarbeitet, doch zeigt sich gerade dabei, wie ein oft unscheinbares Naturprodukt durch die gestaltende Hand des Schleifers und Juweliers vorteilhaft zur Geltung gebracht werden kann. Klar ist auch, daß diese Zusammenstellung nur einen Teil, wenn auch zweifellos die wichtigsten Mineralien und Gesteine, jener Materialien umfaßt, die in Österreich für Schmuckzwecke gewonnen worden sind oder auch heute noch verarbeitet werden.

Literatur

- BREZINOVA, D. (1983): Die Edelsteine der ČSSR im modernen Schmuckgewerbe. Veröffentl. Naturhist.Mus.Wien, N.F. 21, 28-32.
- FREH, W. (1956): Alte Gagatbergbaue in den nördlichen Ostalpen. - Mitt.-Bl.Abt.Mineral.Landesmus.Joanneum Graz 1/1956, 1-14.
- GRUNDMANN, G. (1981): Die Einschlüsse der Berylle und Phenakite des Smaragd-vorkommens im Habachtal (Land Salzburg, Österreich). - Karinthin 84, 227-237.
- KOUŘIMSKÝ, J. (1983): Die Edelsteine der Tschechoslowakei. Veröffentl. Naturhist.Mus.Wien, N.F. 21, 3-24.
- MEIXNER, H. (1968): Schmuck- und Edelsteine aus Österreich. - Katalog zur Ausstellung "Perlen, edle Steine und echter Schmuck", Handelskammer Linz, 43-46.
- NIEDERMAYR, G. (1978): Phenakit in Edelsteinqualität aus dem Habachtal, Salzburg. - Z.Dt.Gemmol.Ges. 27, 205-207.
- NIEDERMAYR, G., W. POSTL und F. WALTER (1985): Neue Mineralfunde aus Österreich XXXIV. - Carinthia II, 175./95., 235-252, Nr. 603
- WULFEN, F.X. von (1793): Abhandlungen vom Kärnthenschen pfauenschweifigen Helmintholith oder dem sogenannten opalisirenden Muschel-marmor. - Erlangen: J.K. Palm, 124 S., 13 Taf.

FLUIDE PHASEN UND PLATIN-MINERALISATION IM BUSHVELD KOMPLEX, SODAFRIKA

von

C.G. Ballhaus +)

Vortrag vor der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft

am 14. Oktober 1985

Das Merensky Reef im Bushveld Komplex, Südafrika, wird allgemein als ein klassisches Beispiel für hochtemperierte magmatische Sulfid- und Platinmineralisation in geschichteten gabbroiden Intrusionen angesehen. Es herrscht weithin Übereinstimmung, daß die Metallanreicherungen im Reef auf frühe Sulfid-Entmischung und nachfolgende Absaigerung zurückzuführen sind (Campbell et al., 1983; Barnes und Naldrett, 1985). Im Zuge einer petrographischen Neubearbeitung mit Schwerpunkt auf den Verwachsungsverhältnissen der Sulfide mit Silikaten wurden Hinweise auf eine späte in-situ Sulfidentmischung gefunden, die frühere Hypothesen zur Entstehung des Merensky Reef und seiner Mineralisation in Frage stellen.

Die Sulfidphasen des Merensky Reef (Magnetkies, Pentlandit, Kupferkies, gelegentlich auch Pyrit und Sulfarsenide) sind ausschließlich beschränkt auf die Interkumulus-Positionen des basalen pyroxenitischen Orthokumulates. Fast alle Sulfid-Aggregate sind in charakteristischer Weise mit sehr chlorreichem Phlogopit und Biotit, Aktinolith, Chlorit, Talk und gelegentlich Quarz und Calcit verwachsen. Innerhalb dieser Assoziation gibt es eine deutliche Altersabfolge: Biotit und Phlogopit sind idiomorph gegen Sulfide und werden als primäre Phasen gedeutet; alle anderen sind sekundäre deuterische Alterationsphasen, hervorgegangen aus Orthopyroxen und Plagioklas. Sekundäre Umbildungsphasen umgeben alle Sulfide in Form diffuser Alterationssäume. In Abwesenheit von Sulfiden sind primäre und sekundäre Hydrosilikate im Merensky Reef selten und der Erhaltungszustand von Pyroxen und Plagioklas gut.

Quarz, eine akzessorische spätmagmatische Phase immer gebunden an Glimmer, enthält eine komplexe Abfolge von Flüssigkeitseinschlüssen des Systems $H_2O-NaCl-CO_2-CH_4$, die bisher nicht bekannt war aus dem Merensky Reef. Nach optischen, texturrellen und mikrothermometrischen Gesichtspunkten lassen sich die Flüssigkeitseinschlüsse in folgende Gruppen gliedern (Ballhaus und Stumpf, 1986):

1. $H_2O-NaCl-CO_2$ Einschlüsse; sehr variable Zusammensetzung von fast reinen NaCl Einschlüssen mit weniger als 10 Volumen Prozent H_2O und Spuren von Kohlendioxid über CO_2 Einschlüsse mit bis zu 20 Vo.% $H_2O-NaCl$ mit einem Halit-Tochterkristall, bis zu wasserreichen Einschlüssen mit etwa 5 bis 35 % NaCl-equiv.
2. Komplexe Einschlüsse mit bis zu 7 verschiedenen festen Phasen und hohem Gehalten an zweiwertigen Kationen; die festen Phasen beinhalten sowohl Tochterkristalle als auch "accidental solids" (Roedder, 1984), die im festen Zustand eingeschlossen wurden ("heterogeneous trapping", Weisbrod, 1981).
3. Reine Methan-Einschlüsse ohne nachweisbare Gehalte an CO_2 oder anderen Komponenten.

+) Anschrift des Verfassers:
Dipl.Geol. C.G. Ballhaus
Institut für Mineralogie und Petrologie
Montanuniversität, A-8700 Leoben

Die Klassifikation der Flüssigkeitseinschlüsse und ihre Altersbeziehungen untereinander erfolgte nach textuellen und mikrothermometrischen Kriterien. Während wasserreiche und methanreiche Einschlüsse an verheilte Risse im Quarz gebunden sind, neigen hoch saline Einschlüsse, CO₂-reiche Einschlüsse mit hohen Gehalten an NaCl, und solche mit "accidental solids" zu isoliertem Auftreten. Isolierte Einschlüsse werden als primär gedeutet. Die Koexistenz des Wirtsminerals Quarz mit Biotit erlaubt eine Fixierung der maximalen Einschlußtemperatur primärer Einschlüsse bei etwa 720 ± 20° C (Hewitt und Wones, 1984), die chemische Variabilität der H₂O-NaCl-CO₂ Einschlüsse läßt den Schluß zu, daß das System zum Zeitpunkt der Quarz-Kristallisation nur noch beschränkt mischbar war. Die Solvus-Zusammensetzungen, die die Mischbarkeit des Systems charakterisieren, sind NaCl-H₂O-CO₂ mit etwa 30 Vol.% H₂O und weniger als 5 Vol.% CO₂, sowie CO₂-reiche Einschlüsse mit etwa 20 Vol.% H₂O und einem relativ großen NaCl Tochterkristall. Die volumetrischen Abschätzungen dieser Grenzzusammensetzungen stehen im Einklang mit thermodynamisch errechneten Mischlücken des Systems H₂O-NaCl-CO₂ (Bowers und Helgeson, 1983).

Die enge räumliche Koexistenz von Interkumulus-Sulfiden und Platinoiden mit Biotit-Quarz, sekundären Hydrosilikaten und hochsalinen Flüssigkeitseinschlüssen legt genetische Zusammenhänge nahe, die mit herkömmlichen Modellen zur Sulfid-entmischung in geschichteten Intrusionen nicht erklärbar wären.

Nach Shima und Naldrett (1975) liegt Schwefel in mafischen Magmen gelöst vor in der Form



wobei das Gleichgewicht kontrolliert wird vom Sauerstoff-Partialdruck, der Schwefelfugazität und dem Eisengehalt der Schmelze. Bisher ist wenig bekannt, ob und in welcher Weise andere volatile Verbindungen wie H₂O in dieses Gleichgewicht eingreifen. Nach Burnham (1979) und Holloway (1981) könnte bei niedrigen Sauerstoff-Fugazitäten und in der Gegenwart von gelöstem Wasser H₂S eine wichtige Schwefel-Verbindung auch in hochtemperierten magmatischen Milieus darstellen. H₂S wäre zu Hydrolyse-Reaktionen mit der Schmelze befähigt, etwa in der folgenden Form:



Die Löslichkeit von H₂S in der Schmelze ist gegenüber der von Wasser jedoch deutlich geringer und könnte abhängig sein vom Gesamtgehalt gelöster volatiler Verbindungen. Wenn Schwefelsättigung erreicht wird, entmischt H₂S, und eine Sulfid-schmelze könnte sich analog folgender Reaktion bilden:



Wasser, das bei dieser Reaktion frei wird, wird mit der Schmelze homogenisiert, da die Löslichkeit von H₂O gegenüber der von H₂S erheblich höher ist. Der Austausch von H₂S und H₂O innerhalb der Schmelzstruktur könnte solange kontinuierlich ablaufen, wie die Silikatschmelze an Wasser untersättigt ist. Eine fluide Phase ist zu diesem Zeitpunkt dominiert von H₂S.

Wenn bei fortschreitender Reaktion die Sättigungsgrenze der Schmelze an H₂O erreicht ist, kann eine separate fluide Phase entmischen, die aufgrund der Verteilungskoeffizienten reich an Chlor und möglicherweise auch Edelmetall-Chlor-Komplexen ist. Wenn Abkühlung es zuläßt, werden Hydrosilikate kristallisieren, insbesondere dort, wo ein hohes Angebot an Schwefel besteht. Dieses Konzept könnte die so häufige, bisher nicht verstandene Assoziation von Hydrosilikaten und deutischer Alteration mit Sulfidmineralien im Merensky Reef erklären.

Das Modell erfordert in-situ Kristallisation der Sulfide, um die textuellen Besonderheiten zu würdigen. Nach Vermaak und Hendriks (1976) beträgt der Durchschnittsgehalt des Reefs an Sulfidmineralien jedoch etwa 2,5 Volumenprozent, ein

Gehalt, der nach experimentellen Untersuchungen eine sehr frühe Entmischung der Sulfidschmelze erfordern würde (Buchanan und Nolan, 1979). Sehr wahrscheinlich war das Reef im frühen Kumulusstadium untersättigt an Schwefel, was das Fehlen magmatischer Sulfidtröpfchen im Kumulus-Orthopyroxen erklärt. Ein Großteil des Schwefels muß im Laufe der Kristallisationsgeschichte durch Diffusion und/oder Kumulat-Kompaktion zugeführt worden sein. Davon zeugen disseminierte und in diskordanten "pipes" vorliegende Sulfide in den anorthositischen Sequenzen stratigraphisch direkt unterhalb des Merensky Reefs.

Dem Nachweis Cl-reicher fluider Phasen im Interkumulus-Stadium des Merensky Reefs könnte eine große Bedeutung für das Verteilungsschema der Edelmetalle im Reef zukommen: Mehr als 70 Volumenprozent aller Platingruppen-Mineralien sind am direkten Kontakt Sulfid/Silikat konzentriert, und ein nur geringfügiger Anteil kommt als extrem feinkörnige Einschlüsse im Sulfid vor. Für dieses unausgewogene Verteilungsschema gab es auf der Grundlage bestehender Mineralisationskonzepte bisher keine plausible Erklärung. Möglicherweise ging ein Großteil der Edelmetall-Cl-Komplexe ein, anstatt in die Sulfidschmelze zu fraktionieren. Durch Kondensationsreaktionen des Fluids brachen die Komplexbindungen auf, und die Platingruppen-elemente werden bevorzugt an den Peripherien von Sulfidkörnern oder -tropfen gefällt.

Literatur

- BALLHAUS, C.G. und STUMPFL, E.F. (1986): Sulfide und platinum mineralization in the Merensky Reef: Evidence from hydrous silicates and fluid inclusions. Zur Veröff. eingereicht bei Contrib. Mineral. Petrol.
- BARNES, S.J. und NALDRETT, A.J. (1985): Geochemistry of the J-M (Howland) Reef of the Stillwater Complex, Minneapolis Adit, Area. I. Sulfide chemistry and sulfide-olivine equilibrium. Econ. Geol. 80, 627-645.
- BOWERS, T.S. und HELGESON, H.C. (1983): Calculation of the thermodynamic and geochemical consequences of nonideal mixing in the system H₂O-CO₂-NaCl on phase relations in geologic systems: Equation of state for H₂O-CO₂-NaCl fluids at high pressures and temperatures. Geochim. Cosmochim. Acta 47, 1247-1275.
- BUCHANAN, D.L. und NOLAN, J. (1979): Solubility of sulfur and sulfide immiscibility in synthetic tholeiitic melts and their relevance to Bushveld-Complex rocks. Canad. Miner. 17, 483-494.
- BURNHAM, C.W. (1979): The importance of volatile constituents. In: The Evolution of the Igneous Rocks: Fiftieth Anniversary Perspectives (Yoder, H.S., ed.). Princeton University Press.
- CAMPBELL, I.H., NALDRETT, A.J. und BARNES, S.J. (1983): A model for the origin of the platinum-rich sulfide horizons in the Bushveld and Stillwater Complexes. J. Petrol. 24, 133-165.
- HEWITT, D.A. und WONES, D.R. (1984): Experimental phase relations of the micas. In: Micas (Bailey S.W., ed.). Reviews in Mineralogy, vol. 13, Mineral. Soc. Amer., Virginia.
- HOLLOWAY, J.R. (1981): Volatile interactions in magmas. In: Thermodynamics of minerals and melts (Newton, Navrotsky & Wood, eds.). Advances in Physical Geochemistry, Vol. 1, Springer, N.Y.

- ROEDDER, E. (1984): Fluid inclusions. Reviews in Mineralogy, Vol. 12, Mineral. Soc. Amer., Blacksburg.
- SHIMA, H. und NALDRETT, A.J. (1975): Solubility of sulfur in an ultramafic melt and the relevance of the system Fe-S-O. Econ. Geol. 70, 960-967.
- VERMAAK, C.F. und HENDRIKS, L.P. (1976): A review of the mineralogy of the Merensky Reef, with specific reference to new data on the precious metal mineralogy. Econ. Geol. 71, 1244-1269.
- WEISBROD, A. (1981): Fluid inclusions in shallow intrusives. In: Short Course in Fluid Inclusions: Applications to Petrology (Hollister & Crawford, eds.). Mineral. Assoc. Canada, Calgary.

TECHNOLOGIE DER SALZERZEUGUNG

von

G. Hattinger +)

Vortrag vor der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft

am 18. November 1985

"Technologie der Salzerzeugung" darunter verstehen wir die zur Gewinnung von Salz (Natriumchlorid) durch Versieden von Solen angewandten technologischen Verfahren.

Der Begriff des Versiedens bedarf keiner wesentlichen Erklärung, wenn wir von physikalischen und technologischen Feinheiten absehen.

Für "Sole" ist jedoch eine kurze Definition angebracht. "Sole" ist eine salzhaltige wässrige Lösung, die entweder aus natürlichen Solequellen stammt, oder durch Auslaugung von Steinsalzlagerstätten bzw. von salzführenden Gebirgsschichten, bei uns in Österreich "Haselgebirge", von über oder unter Tage gewonnen wird. Solen enthalten neben dem Hauptbestandteil NaCl eine größere Anzahl von Nebensalzen wie Chloride, Sulfate, Bikarbonate der Alkalien und Erdalkalien. Auch Verbindungen von Metallen (Eisen, Mangan), sowie auch Verunreinigen durch organische und bituminöse Bestandteile.

Der geologische Ursprung der Solequellen oder der Salzlagerstätten, aus welchen die Sole gewonnen wird, bestimmt in der Regel den Grundcharakter der Solen. Bei uns in Österreich ist der Nebensalzgehalt von Lagerstätte zu Lagerstätte unterschiedlich, je nachdem welche Gebirgsart zur Aussolung kommt.

Die zur Gewinnung von Salz aus Solen verschiedenen Sättigungsgrades angewandten Verfahren können wir bis in frühe Kulturstufen der Menschheit verfolgen.

Die älteste uns bekannte Technik der Gewinnung von Salz aus Sole ist jene der "Briquetage". Diese Technik, bei der Tongefäße auf Tonstützen über einem offenen Feuer als Salzgewinnungstiegel zur Verwendung kamen, ist bereits in der Eisenzeit nachweisbar und wahrscheinlich älter. Ähnliche Anlagen finden sich heute noch im Mangaland, nordwestl. und westl. des Tschad-Sees.

Die vor- und frühgeschichtlichen Spuren der "Briquetage-Technik" stammen aus dem Saalegebiet, aus Lothringen, von der französischen und belgischen Atlantikküste und von der Schwarzmeerküste.

Bei dieser Technik fiel das Salz in Form kleiner "Salzkuchen" an, in welchen auch die Nebensalze mit enthalten waren und an den Gewinnungsstätten blieb eine große Zahl von zerschlagenen Tongefäßen und Tonstützen, welche den Archäologen anfangs gewissen Kummer bei der Klärung des ursprünglichen Verwendungszweckes machten, zurück.

Wenn wir von der Meersalzgewinnung z.B. im mediterranen Raum absehen, wissen wir wenig über die Technologieentwicklung in den folgenden Jahrhunderten bis ins Mittelalter, obwohl Salzgewinnung aus Sole urkundlich bereits 582 n.u.Ztr. z.B. in Reichenhall nachgewiesen ist.

Es ist anzunehmen, daß die Gewinnung von Salz aus Sole in Tontöpfen und später in kleinen Kesseln aus Kupfer bis in das 10. und 11. Jahrhundert hinein betrieben wurde. Letztere sind uns besonders aus England bekannt geworden. Wann es

+) Anschrift des Verfassers:
HR Dipl.Ing. G. Hattinger
Österreichische Salinen AG
A-4820 Bad Ischl

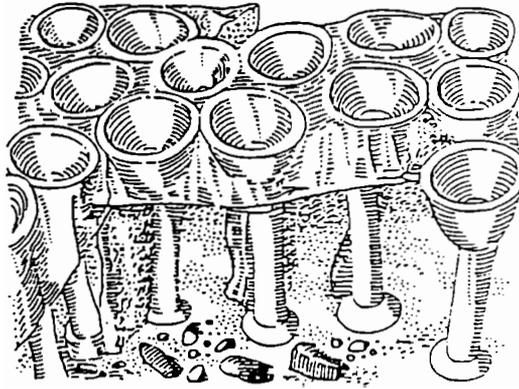


Abb. 1: Urzeitliche Salzsiedeanlage aus Tontiegeln bei offenem Feuer
(aus Lit. 2)



Die Schmelze von A. Die Röhre B. Das Becken C. Die Schmelze der Kl. Die Becken E.
Die Pfanne F. Holzjunge G. Dampf H. Röhre L. Schmelze K. Röhre M.
Sand N. Sauber M. Gefäß von Holz O. Die Röhre P.

Abb. 2: Salzsiedeanlage nach Georgius Agricola (1557)

erstmalig zur Verwendung von größeren Pfannen aus Eisen mit mehreren Quadratmetern Bodenfläche kam, darüber liegen uns keine genauen Angaben vor. Es muß angemerkt werden, daß es für das Mittelalter eine größere Anzahl von Studien gibt, in welchen die herrschaftlichen Rechte, die rechtliche und soziale Stellung der Salzsieder und von deren Beschäftigten gibt, aber wenig beschreibende Aussagen über die angewandten Technologien erfolgen. Es muß aber angenommen werden, daß die Salzgewinnung in Mitteleuropa und auch bei uns in Österreich in dieser Zeit einen nennenswerten Aufschwung genommen hat.

In dem knapp 100 Jahre nach der Erfindung der Buchdruckerkunst im Jahre 1556 in lateinischer (De Re Metallica Libri XII) und 1557 bereits in deutscher Ausgabe (Vom Bergwerck XII Bücher) erschienenen Werk von Georgius Agricola, wird die Salzgewinnung jedoch bereits mehr oder minder genau beschrieben.

Dieses Werk kann kaum unerwähnt bleiben, wenn man sich mit der Geschichte und Technologie des Montanwesens befaßt. Es ist begrüßenswert, daß es innerhalb der letzten Jahrzehnte bereits mehrmals eine Neuauflage in Faksimilie erfahren durfte. Zuletzt im Jahre 1985 im Verlag Glückauf GmbH., Essen, mit einem begleitenden Text von Prof. W. Treue, Göttingen "Georgius Agricola - eine biographische Skizze über Leben und Werk Agricolas, sowie über bergwirtschaftliche und soziale Hintergründe seiner Zeit".

Knapp 50 Jahre später erschien im Jahre 1603 bereits die "Haligraphia" von Johann Thölde. Das Werk wurde in Eisleben gedruckt. Thölde befaßt sich ausschließlich mit dem Salz, mit der Frage nach der chemischen Natur des Salzes, mit Methoden der Bestimmung des Salzes in Solen, auch die Konstruktion von Siedepfannen wird eingehend beschrieben.

Die Versiedung von Quellsolen, aus welcher damals der größte Teil der binnenländischen Salzproduktion stammte, wenn man von der im alpinen Raum unter Tage in Schöpfungsbau und Sinkwerken gewonnenen Sole absieht, erforderte wegen des zum Teil geringen Salzgehaltes besonders große Brennstoffmengen. Die zum Versieden gelangende Sole hatte nur in den wenigsten Fällen einen NaCl-Gehalt über 16 %. Die meisten Salinen mußten mit einer Sole mit einem Salzgehalt von unter 10 % auskommen.

Es waren damals zwei Verfahren bekannt, um den Salzgehalt der zum Versieden kommenden Sole zu erhöhen:

- das Anreichern der mindergrädigen Sole mit Festsalz
- die Erhöhung des Salzgehaltes durch "Gradieren".

Zum Anreichern der Sole mit Festsalz wurden Abfallsalz und salzhaltige Abfälle aus dem Siedebetrieb, wie z.B. salzdurchsetztes Material von abgetragenen Siedeherden verwendet. Dies führte wohl zu einer gewissen Erhöhung des Salzgehaltes, andererseits aber auch zu einer starken Verunreinigung der Sole mit allen ihren Nachteilen für die Salzgewinnung.

Beim "Gradieren" wurde durch Verdunsten von Wasser aus der Sole vor deren Einsatz im Siedeprozess, eine Salzanreicherung erzielt. Die älteste uns bekannte Gradier-Methode ist die Tröpfelgradierung über Strohbüschel. Es wurde dabei die beim Herabtropfen von Sole über Strohbüschel erzielte Oberflächenvergrößerung zur Verdunstung genutzt. Es soll damit eine Erhöhung des Salzgehaltes um bis zu 100 % erzielt worden sein. Eine wesentliche Verbesserung brachte die später angewandte Dorngradierung, welche bis in das 19. Jahrhundert erfolgte. Zur Verwendung kamen Zweige des Schwarzdorns.

Neben der Salzanreicherung erfolgte beim Gradieren auch eine Verminderung der Nebensalze der Sole, besonders von Gips. Diese als "Dornsteine" bezeichneten Krusten, welche sich an den Schwarzdornzweigen absetzten, enthielten neben Karbonaten des Kalziums, Magnesiums und Eisens bis zu 97 % davon. Nachteilig wirkten sich jedoch auch Salzverluste durch Verwehung der Sole beim Herabtropfen über die Schwarzdornzweige aus.

Die Gradierwerke mit ihren über 10 m hohen Holzgerüsten zur Aufnahme der Schwarzdornzweige, oft bis zu 100 m lang, bestimmten vielfach das Bild der Salinenorte, in welchen Quell- oder Brunnsolen zur Versiedung gelangte.

Heute finden wir Gradierwerke noch im Dienste des Kurbetriebes. Bei uns im alpinen Raum jedoch nicht mit Schwarzdorn bestückt, sondern mit Tannen- oder Fichtenreisig. Es wird hier der für den ursprünglichen Zweck der Gradierung nachteilige Verwehungseffekt ausgenutzt, welcher sich beim Herunterrieseln von Sole über das Reisig ergibt. In der die Gradieranlage umgebenden Luft feinst verteilte Soletröpfchen werden vom Kurgast eingeatmet wie in einem Soleinhalatorium.

Die Technologie der Siedesalzgewinnung entwickelte sich im Laufe der Jahrhunderte weiter. Besonders im alpinen Raum, in dem weitgehend gesättigte Sole zur Verarbeitung kam und die Salzgewinnung nicht so sehr auf eine große Anzahl von "Pfännchen" aufgesplittert war, wie z.B. in Nord- und Mitteldeutschland, findet man bereits einen Trend zu größeren Pfannen.

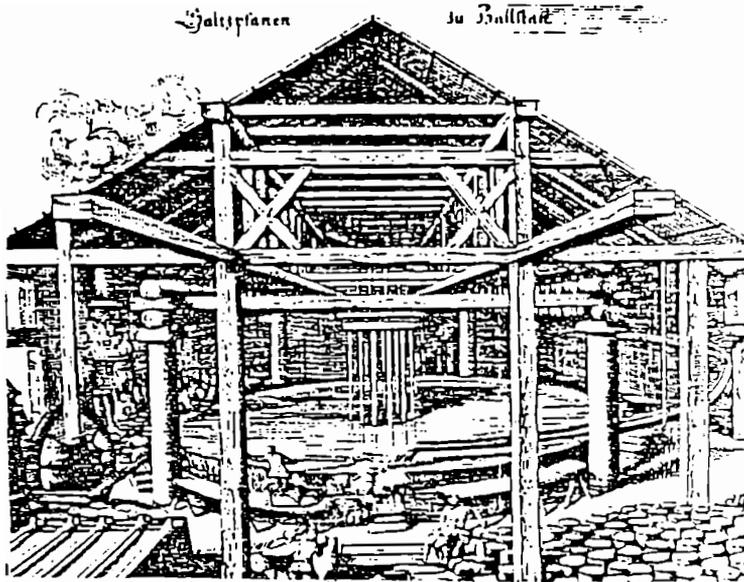


Abb. 3: Sudpfannen in Hallstatt (Stich von Mattheus Merian, 1649)

Pfannen aus schmiedeeisernen Blechen wurden seit dem 14./15. Jahrhundert in verschiedenen Größen hergestellt. Schon im 16. und 17. Jahrhundert gab es in Hallstatt, Ebensee und Hall i. Tirol Rundpfannen mit einer Fläche von mehr als 200 m². Die Pfannbleche wurden mittels Stuckarbeit zusammengefügt, die Dichtung der Fugen erfolgte mit Kalkbrod, einem Gemisch von Kalk, Sole und Werk. Die zunehmende Größe der Pfannen, welche ursprünglich an eisernen Haken aufgehängt waren, machte die Auflage der Pfanne auf einer großen Anzahl von sogenannten Pfannstehern erforderlich. Diese waren anfänglich aus Kalkstein. Trotz Ummantelung mit Lehm wurden sie jedoch totgebrannt und verloren so ihre Tragfähigkeit. Erst im 18. Jahrhundert ersetzte man diese durch solche aus Ziegeln und später im 19. Jahrhundert wurden die Pfannstehern, welche das Gewicht der mit Sole gefüllten Pfanne zu tragen hatten, durch Pfannstehern aus Gußeisen ersetzt.

In dem im Jahre 1896 erschienenen Werk von Carl Baltz, Edlem von Baltzberg "Siedesalz - Erzeugung von ihren Anfängen bis auf ihren gegenwärtigen Stand" wird auf die Nachteile der Rundpfannen hingewiesen, welche noch bis Anfang des 19. Jahrhunderts in Betrieb und mit einer zentralen, einfachen Rostfeuerung aus-

gestattet waren. Als Brennstoff wurde mit wenigen Ausnahmen bis Ende des 18. Jahrhunderts, bei uns im Salzkammergut bis Ende des 19. Jahrhunderts, Holz verwendet. Durch den Übergang von den Rundpfannen zu viereckigen Pfannen und von normalen Rostfeuerungen auf Pultfeuerungen konnte der Brennholzverbrauch für die Erzeugung von einer Tonne Salz im Zeitraum 1750-1850 von rd. 3,3 rm auf rd. 2,2 rm gesenkt werden. Durch den Übergang zur Pultfeuerung konnten auch die Verunreinigungen beim Trocknen des zu "Füderln" geformten Salzes durch die zum Trocknen verwendeten Rauchgase vermindert werden.

Bei uns in Österreich kamen noch bis in die Mitte des 19. Jahrhunderts rd. 80.000 t, das waren etwa 80 % der Salzproduktion als Fuder- oder Füderlsalz zum Verkauf. Fuder oder Füderln waren in Formen aus Holz durch Einstampfen geformt und in den Dörren der Pfannen durch die abziehenden Rauchgase getrocknete Salzstöckel mit einem Gewicht zwischen 16 kg und 24 kg. Für den Transport von Salz per Fuhrwerk oder Zille war dies eine sehr geeignete Form.

Der Bedarf an Salz nahm Ende des 18. Jahrhunderts alleine durch den Anstieg der Bevölkerungszahl nicht unwesentlich zu und auch durch den damit verbundenen Verbrauch von Salz zu gewerblichen Zwecken.

Durch die Entdeckung der großen Steinsalzlagerstätten im 19. Jahrhundert und deren, durch den Stand der damaligen Bergbautechnik erst möglich gewordenen Abbau, verloren die Salinen ihre Vorrangstellung bei der Salzgewinnung. Die Einführung von dem Stand der Technik entsprechenden Verfahren wurde als unabdingbare Notwendigkeit angesehen, die vom Produkt her gegebene Eigenständigkeit ging verloren.

Die Versorgung der sich entwickelnden anorganischen Grundstoffindustrie, der Soda- und Chlorgewinnung mit dem Rohstoff Salz erfolgt abgesehen von Österreich in der Hauptsache aus den Steinsalzlagern. Ohne Nutzungsmöglichkeit derselben wäre deren Entwicklung im bisherigen Ausmaß gar nicht möglich gewesen.

Ganz allgemein fand anfangs des 19. Jahrhunderts in den Technologien die reine Empirie allmählich ihr Ende. Nach der Erfindung der Dampfmaschine durch J. Watt Ende des 18. Jahrhunderts folgte die Entwicklung einer exakten Wärmelehre, die Aufstellung einer genauen Temperaturskala, die Darlegung des thermodynamischen Kreisprozesses durch CARNOT (1824), die Entdeckung des mechanischen Wärmeäquivalents durch Joule experimentell und durch R. Mayer durch theoretische Überlegungen im Jahre 1842 als 1. Hauptsatz der Wärmelehre. Die wesentliche Ergänzung dieses Satzes erfolgte 1851 durch den 2. Hauptsatz der Wärmelehre, welcher zum Begriff der Entropie führte. In der 2. Hälfte des 19. Jahrhunderts folgten der Generator W.v. Siemens, die Dampfturbine Parsons und De Laval's, sowie die Erfindung des Otto- und Dieselmotors.

Sole und Salz widersetzten sich jedoch anfangs neuen Technologien. Verkrustungen in den zum Einsatz kommenden Apparaturen machten deren störungsfreien Betrieb unmöglich. Korrosion, besonders im erhöhten Temperaturbereich führte zu frühem Unbrauchbarwerden der apparativen Einrichtungen. Daher konnte sich auch die Technologie der Gewinnung von Salz in Pfannen bei Erzielung eines ausreichenden Mechanisierungsgrades bis über die Mitte des 20. Jahrhunderts neben den modernen Technologien der Gewinnung von Salz in Vacuum-Drei-, Vier- oder Fünffacheffektanlagen oder in Thermokompressionsanlagen halten.

Ab dann mußten jedoch die Pfannenanlagen trotz Modernisierung von genieteten zu geschweißten Unterkesselpfannen, Einsatz mechanischer Salzaustragevorrichtungen und von Zentrifugen zur Salztrocknung nach und nach stillgelegt werden. Der niedere wärmewirtschaftliche Wirkungsgrad und eine verhältnismäßig hohe Lohnbelastung der Produkteinheiten waren die Hauptursache dafür. Bei uns in Österreich wurden die letzten mit Kohle beheizten Pfannen im Jahre 1965 stillgelegt (Saline Bad Ischl und Hallstatt) und die mit Heizöl befeuerten Unterkesselpfannen der Saline Bad Aussee im Jahre 1983. Der Produktionsanteil der Pfannen betrug in Österreich 1965 13 %, im Jahre 1983 lag dieser bereits unter 2 %.

Mit der Betriebseinstellung der Pfannensaline Bad Aussee fand eine über Jahrhunderte angewandte, dem Stand der Technik jedoch laufend angepaßte, wärmewirt-

schaftlich jedoch nicht mehr vertretbar gewesene Technologie ihr Ende. Damit verschwand auch das charakteristische Korn des Pfannensalzes vom Markt.

Der Pfannenprozeß war eher ein Verdunstungs- als ein Siedeprozeß. Die verhältnismäßig ruhige Soleoberfläche war Träger der Kristallkeimbildung. Es kam dabei über Dendritenbildung zur Ausbildung von Kristallaggregaten, in welchen die Einzelkristalle in charakteristischer Weise miteinander verwachsen sind. Beim Natriumchlorid bilden sich typische "Hohlpyramiden" aus, deren Form stark von der Soletemperatur und der Verdunstungsgeschwindigkeit abhängt.

Tab. 1: Sole- und Salzgewinnung in Österreich 1950 - 1984

	Salz m ³ /Jahr	Salz t/Jahr	Beschäftigte	Anzahl der Betriebe
1950	790.000	92.000	1.710	11
1960	1,038.000	132.000	1.396	11
1970	1,747.000	265.000	844	7
1980	2,294.000	420.000	578	7
1981	2,313.000	464.000	575	7
1982	2,119.000	435.000	576	7
1983	1,811.000	359.000	532	7
1984	2,038.000	417.000	489	6

Hier ist es angebracht, auch auf die mögliche Beeinflussung der NaCl-Kristallisation durch Fremdstoffe (z.B. Fremdionen, Feststoffe und höhermolekulare organische Substanzen) hinzuweisen. Pb-(II)-Ionen führen zu größeren NaCl-Würfeln, Hexacyanferrat (II)-Ionen führen zu einem dendritischen Wachstum. Letzteres verhindert in geringsten Mengen dem Salz zugesetzt auch das Zusammenbacken des Salzes. Ohne diesen Zusatz wäre die lose Lagerung von bis zu 70.000 t Salz, wie sie z.B. in der Saline Ebensee erfolgt, nicht möglich. Das Salz würde bei längerer Lagerung so zusammenbacken, daß es nur mittels Abbauhammer oder durch Auflockerungsschießen wieder versackungs- oder verladefähig gemacht werden könnte.

Ziel der auf den grundlegenden Erkenntnissen der Wärmelehre, des Verdampfungs- und Kondensationsprozesses, sowie des Wärmeüberganges entwickelten Verfahrens war die Senkung des Wärmebedarfes für die energieaufwendige Salzgewinnung aus Solen, bei welcher zur Gewinnung von 1 t Salz rd. 3 t Wasser verdampfen müssen. Es mußte daher nach einem Verfahren gesucht werden, welches ermöglicht, den Wärmeinhalt des bei der Salzgewinnung aus der Sole verdampften Wassers wieder für diese zu nutzen und nicht mehr ungenützt an die Umwelt abzugeben, wie dies bei der Gewinnung von Pfannensalz seit Jahrhunderten erfolgte.

Das zuerst zur Betriebsreife entwickelte Verfahren, welches dies ermöglichte, war das Vakuum-Mehrfacheffekt-Verfahren (Drei-, Vier- oder Fünffacheffekt). Bei diesem Verfahren wird die Senkung der Siedetemperatur von Flüssigkeiten bei steigendem Vakuum gegenüber jener bei atmosphärischen Druck in drei bis fünf hintereinander geschalteten Apparaten (Verdampfer) ausgenutzt und das im vorgeschalteten Apparat aus der Sole verdampfte Wasser als Heizdampf im nachgeschalteten, jeweils unter größerem Vakuum stehenden Apparat, zur Verdampfung genützt. In

Österreich stand das Vakuum-Verfahren als Dreifach-Effektverfahren bereits seit den ersten Jahren dieses Jahrhunderts in Verwendung. Die Produktion erreichte jedoch nur rd. 10 % der gesamten Salzerzeugung der damaligen alpinen Salinen. Bei Einstellung der Salzproduktion in Vakuumanlagen in Österreich im Jahre 1967 betrug deren Produktionskapazität rd. 16 % der damaligen Produktion von 190.000 t.

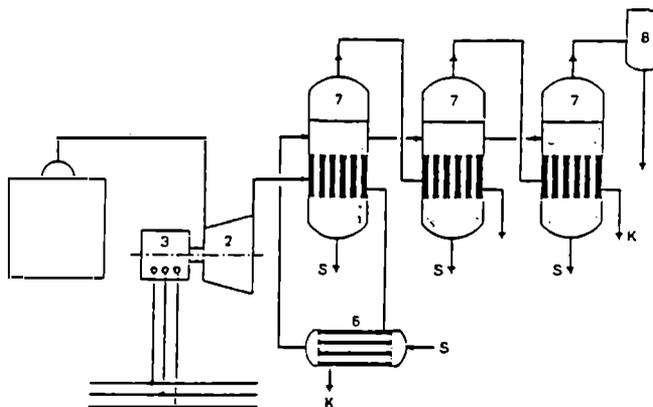


Abb. 4: Mehrfacheffektanlage mit vorgeschalteter Dampfturbinen-Generatorgruppe (aus Lit. 9). 1 - Dampfkessel, 2 - Turbine, 3 - Generator, 6 - Vorwärmer, 7 - Verdampfer, 8 - Kondensator.

Gegenüber dem Pfannenbetrieb betrug die Einsparung an Wärmeenergie rd. 40 %. Die restliche Salzproduktion erfolgte damals bereits überwiegend mit Thermokompressionsanlagen.

Die gänzliche Einstellung der Anwendung der Vakuumtechnologie für die Salzgewinnung bei uns in Österreich besagt jedoch keinesfalls, daß diese Technologie auch in anderen Ländern nicht mehr angewandt wird und als eine veraltete Technologie angesehen werden muß. Die Anwendung der Vakuumtechnologie für die Gewinnung von Salz setzt das Vorhandensein von nieder gespannten, bereits abgearbeiteten Dampf voraus. Dies ist in größeren Chemieanlagen oder in der Nähe von kalorischen Kraftwerken fast immer gegeben. Die überwiegende Menge des derzeit in Westeuropa und auch z.B. in den USA aus Sole gewonnenen Salzes kommt aus Vakuumanlagen.

Im standortbedingten Fall des Inselbetriebes von Salinenanlagen bei uns in Österreich, ohne Zugriffsmöglichkeit auf nieder gespannten Dampf, ist das Verfahren der Thermokompression gegenüber dem Vakuumverfahren jedoch wirtschaftlicher. Dieses in Österreich zur Salzgewinnung aus Sole nunmehr ausschließlich und auch in anderen thermischen Industriezweigen angewandte Thermokompressions-Verfahren wurde bereits in der Mitte des 19. Jahrhunderts von einem Österreicher erfunden und in der Saline Ebensee praktisch versucht. Im Jahre 1855 erschien im Verlag von Friedrich Manz, Wien, eine 43 Seiten umfassende Schrift mit einer Figurentafel unter folgendem Titel:

"Theoretisch-praktische Abhandlung über ein für alle Gattungen von Flüssigkeiten anwendbares neues Abdampfverfahren mittels einer und derselben Wärmemenge, welche zu diesem Behufe durch Wasserkraft in ununterbrochenen Kreislauf versetzt wird.

Mit spezieller Rücksicht auf den Salzsiedeprozess dargestellt von Peter Rittinger, k.k. Sectionsrath (Oberbergrath) in Wien."

In dieser Schrift sind die theoretischen Grundlagen des Verfahrens bereits niedergelegt.

Die Versuche in der Saline Ebensee scheiterten damals jedoch an den in der Eindampfapparatur auftretenden Inkrustationen, weil ein Verfahren zur Entfernung von Härtebildnern aus der Sole noch nicht bekannt war.

Peter Rittinger, aus Mähren gebürtig, ersann diese Erfindung während seiner Tätigkeit als Sektionsrat für das Kunst- und Aufbereitungsfach im Ministerium für Landeskultur und Bergwesen in Wien. Er war nach Beendigung seiner Studien in Olmütz, an der Universität Wien und an der Bergakademie Chemnitz zuerst als Pochwerksdirektor in Chemnitz tätig und später bis zu seiner Berufung an das Ministerium in Wien als Leiter des Bergoberamtes in Joachimstal. Rittinger entwickelte während seiner praktischen Tätigkeit auch Erzaufbereitungsanlagen. Im Jahre 1867 erschien in Berlin ein von ihm verfaßtes Buch "Lehrbuch der Aufbereitungskunde in ihrer neuesten Entwicklung und Ausbildung", das lange als Standardwerk der Aufbereitungskunde angesehen wurde. Im Jahre 1863 wurde Rittinger in den erblichen Ritterstand erhoben und ihm dadurch für seine Leistungen gebührende Anerkennung erwiesen.

Was ist nun die Grundidee des Thermokompressionsverfahrens? Es wird dabei das aus der Sole verdampfte Wasser in Form von Dampf niedrigen Druckes von einem Kompressor aus dem zur Gewinnung von Salz dienenden Verdampferapparat abgesaugt. Der abgesaugte Dampf wird in diesem Kompressor so weit verdichtet, daß er wieder als Heizdampf in die Heizkammer des Verdampferapparates zurückgedrückt werden kann. Dort wird durch Kondensation die im Dampf enthaltene Wärme wieder abgegeben und dadurch neuerlich Wasser aus der Sole verdampft. Die Wärme befindet sich im Kreislauf und wird im Kompressor von einem niederen energetischen Niveau auf ein höheres energetisches Niveau "gepumpt" - daher auch die Bezeichnung "Wärmepumpenverfahren". Seit der Energiekrise vor 11 Jahren ist das Wort "Wärmepumpe" in vieler Munde. Grundsätzlich liegt auch einer Heizungswärmepumpe, welche Wärme z.B. einem Abwasser oder dem Boden entnimmt, dasselbe Prinzip zugrunde. Es handelt sich dabei jedoch um einen geschlossenen Kreislauf des Wärmeträgers, während man es bei der Anwendung dieses Prinzips in der industriellen Verdampfungs-technik mit einem "offenen" Kreislauf zu tun hat.

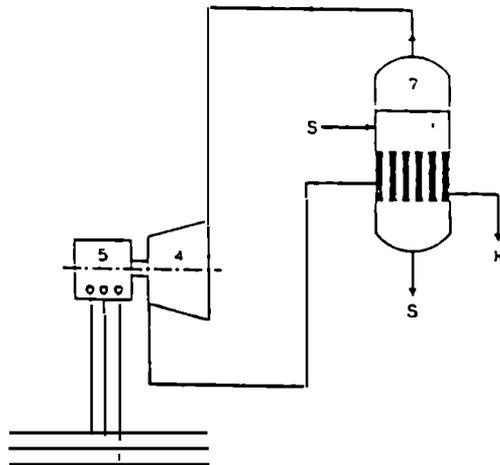


Abb. 5: Thermokompressionsanlage mit elektrisch angetriebenem Dampfkompessor (aus Lit. 9). 4 - Kompressor, 5 - Elektromotor, 7 - Verdampfer, S - Sole-Salz, K - Kondensat

Die Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens ist umso größer, je geringer der Temperatur- und Druckniveaunterschied zwischen dem aus dem Verdampfer abgesaugten Dampf und dem als Heizdampf in den Verdampfer zurückgedrückten Dampf gehalten werden kann. In der Salinentchnik beträgt dieser 23°C oder 1,7 bar.

Unter dieser Vorstellung ergibt sich für die derzeit in der Saline Ebensee in Betrieb stehende Thermokompressionsanlage eine Leistungsziffer ϵ prakt. = 18 und ein Gütegrad von 0,94 bezogen auf die Carnot'sche Heizzahl. Das heißt vereinfacht, daß mit der Wärmeenergie von 1 kWh-Antriebsenergie 18 x mehr Wasser aus der Sole verdampft werden kann, als bei direkter Nutzung von elektrischer Energie zur Verdampfung.

Die Voraussetzung für die Erzielung eines so hohen wärmewirtschaftlichen Effektes sind neben einem hohen Entwicklungsstand der eingesetzten Apparate und Maschinen, vor allem saubere Wärmeübergangsflächen in den Heizkammern der Verdampferapparate. Dies setzt eine Reinigung der zur Verdampfung kommenden Rohsole voraus. Das ist die Entfernung der in der Rohsole gelösten Härtebildner, vor allem der Sulfate des Calciums, Magnesiums und Strontiums.

Das Solereinigungsverfahren ist dem Grunde nach ein einfacher Fällungs- und Aussalzungsprozeß, welcher in zwei hintereinander geschalteten Prozessen erfolgt. Im Prozeß I erfolgt die Fällung des Mg^{++} mit Atzkalk als $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und Aussalzung von Gips ($\text{CaSO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$) durch Zugabe von Mutterlauge als Na_2SO_4 -Träger, sowie die Kaustifizierung von im Überschuß beigegebenen Atzkalk mit Na_2SO_4 zu NaOH . Die erwähnte Mutterlauge ist die im Eindampfungsprozeß anfallende Restlauge, deren weitere Eindampfung prozeßbedingt nicht mehr erfolgen kann und abgestoßen werden muß.

Nach Sedimentation des ausgefällten $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und von Gips im Reaktor wird diese "halb gereinigte Sole" in einen zweiten Reaktor umgepumpt. Dort erfolgt die Umsetzung der NaOH durch Einleiten von Rauchgas von der Dampfkesselanlage der Saline als CO_2 -Träger und Fällung der in der Sole noch gelösten Ca-Ionen als CaCO_3 . Das auf diesem Wege nicht ausgefällte Calcium muß durch Zusatz von Soda ausgefällt werden. Die Verwendung der Mutterlauge als Na_2SO_4 - und der Rauchgase als CO_2 -Träger ist ein klassischer Recycling-Fall, welcher aber schon seit der Entwicklung dieses Verfahrens durch die Saline Schweizerhalle bei Basel um 1900 praktisch angewandt wird und nicht erst, seitdem "Recycling" mehr oder minder Eingang in die Umgangssprache gefunden hat.

Der bei der Solereinigung anfallende Schlamm ist anorganischer Natur und in seiner Zusammensetzung ($\text{CaSO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , CaO -Rückstand und Ton) vom Nebensalzgehalt der Rohsole abhängig.

Trotzdem stellt er der Menge nach ein Problem dar, weil bezogen auf 1 t Salz rd. 50 kg Schlamm anfallen. Bei einer Produktion von 400.000 t Salz/a sind das rd. 20.000 t Schlamm, welche entsorgt werden müssen.

Der Betrieb von modernen Vakuum-Mehrfacheffekt-Anlagen erfordert natürlich ebenso wie jener von Thermokompressionsanlagen eine ausreichende Solereinigung.

Der Effekt dieser Solereinigung ist jedoch nicht nur ein wärmewirtschaftlicher. Es wird dadurch auch die Erzeugung von Salz mit hohem chemischen Reinheitsgrad, wie er beispielsweise für dessen Einsatz in Chloralkali-Elektrolysen erforderlich ist, bis hin zu chem. reinem Salz in ÖAB-Qualität als Ausgangsmaterial für physiologische Kochsalzlösungen möglich.

Beim Pfannenbetrieb war es einfacher, dort setzte sich der ausfallende Gips im Unterkessel und am Pfannenboden ab. Der Pfannenbetrieb wurde alle 2-3 Wochen unterbrochen und der Gips vermengt mit Salz als "Pfannstein" abgeklopft. Das Magnesium ging größtenteils ins Salz, wodurch auch die wesentlich höhere Hygroskopizität des Pfannensalzes gegenüber dem im Verdampferanlagen erzeugten Salz erklärt werden kann.

Die Salinenteknologie erstreckt sich jedoch nicht nur auf Fragen der Wärmetechnik und der anorganisch chemischen Technik im Bereich der Solereinigung.

Besondere Beachtung bedarf die Auswahl der Konstruktionsmaterialien und die trotz Solereinigung immer wieder auftretenden Verkrustungen von Apparateflächen.

Es haben sich im Apparatebau die Materialien Monel, ein Ni-Cu-Werkstoff, sowie Cu-Ni-Fe-Werkstoffe und auch Titan durchgesetzt. Im niederen Temperaturbereich finden austenitische Stähle, Gummierungen oder Kunststoffe Verwendung.

Die mit dem Einsatz hochwertiger Werkstoffe verbundenen hohen Investitionskosten werden kompensiert durch eine hohe Verfügbarkeit der Anlagen, welche durchwegs kontinuierlich betrieben werden. 350 Vollbetriebstage einer modernen Salinenanlage pro Jahr sind heute im praktischen Betrieb durchaus erreichbar.

Die Nachbehandlung des im Wege der Verdampfung des Wassers aus Sole gewonnenen Salzes ist weniger spezifisch. Wir finden eine solche bei anderen anorganischen kristallinen Produkten auch.

Es sind dies folgende Verfahrensschritte:

- Zentrifugieren des aus den Verdampfern ausgeschleusten Salzes in kontinuierlich arbeitenden Zentrifugen. Von dem in Form eines Salz-Sole-Breies aufgegebenen Salz wird in der Zentrifuge die Sole abgeschleudert und in den Prozeß zurückgeführt. Zur Erzeugung hochreinen Salzes wird dieses in der Zentrifuge gleichzeitig mit Kondensat gewaschen. Das zentrifugierte Salz kann so wie es ist, mit geringer Restfeuchtigkeit abgegeben werden. Sämtliches an Chloralkali-Elektrolysen abgegebenes Salz wird so ausgeliefert, und das sind rd. 40 % der Salzproduktion der Salinen in Österreich.
- Für die meisten übrigen Verwendungszwecke, vor allem als Speisesalz, wird das zentrifugierte Salz noch thermisch nachgetrocknet und klassiert, mit Zusätzen vermischt, wie z.B. jodiert, verpackt oder versackt. Für andere Verwendungszwecke wird Salz auch verpreßt und kompaktiert.
Es ist eine nicht unbedeutende Anzahl verfahrenstechnischer Maschinen, über welche das Salz noch läuft bis es z.B. im Salzstreuer auf dem Tisch steht oder auf einem Salzstangerl klebt.

Ein Blick in die Literatur über die Salz- und Salinentechnologie läßt uns auch Namen bedeutender Persönlichkeiten aus dem deutschsprachigen Geistesleben finden, deren einige erwähnt werden sollen. Alexander v. Humboldt verfaßte eine Arbeit mit dem Titel "Versuch über einige physikalische und chemische Grundsätze der Salzwerkskunde", er beschrieb übrigens auch die heute in moderner Ausstattung noch in Betrieb stehenden Meersalzsalinen von Araya, Venezuela. Novalis hat sich hauptberuflich mit dem Salzwesen beschäftigt und war in der sächsischen Salinen-direktion tätig. J.W. v. Goethe hatte mit C.Chr.Fr. Glenck, der in Deutschland und der Schweiz bedeutende Salzlagerstätten erbohrte, engen Kontakt. Er widmete 1828 anlässlich der Eröffnung der Saline Stottenheim C.Chr.Fr. Glenck sogar ein Festgedicht.

J.W. v. Goethe pries das Salz auch mit folgenden Zeilen:
Über alles preis' ich den gekörnten Schnee,
die erst' und letzte Würze jedes Wohlgeschmacks,
das reine Salz, dem jede Tafel huldigt.

Wenn wir an die Saliera von Benvenuto Cellini denken, welche sich in Wien als kostbares Kleinod im Kunsthistorischen Museum befindet, und wir uns nicht nur von der heute notwendigen Technologie zur Erzeugung von Salz beeindruckend lassen, wird es uns sicher gelingen, auch heute noch mit den Worten Goethes einen Bezug zum Salz herzustellen.

Literatur

- EMONS, Hans-Heinz, WALTER, Hans-Henning: Mit dem Salz durch die Jahrtausende (Geschichte des weißen Goldes von der Urzeit bis zur Gegenwart). VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1. Aufl., Leipzig, 1984.
- EMONS, Hans-Heinz, WALTER, Hans-Henning: Zur historischen Entwicklung der Technologie der Siedesalzerzeugung seit dem 16. Jahrhundert. Mitteilung aus der Bergakademie Freiberg, Sektion Chemie, Wissenschaftsbereich Anorganische Chemie, Chem.Techn., 37, H. 8, 1985.
- FOHRER, F.A.: Salzbergbau und Salinenkunde. Druck und Verlag von Friedrich Vieweg u. Sohn, Braunschweig, 1900.
- HATTINGER, G.: Die Sole- und Salzgewinnung Österreichs in der Gegenwart. Kulturzeitschrift Oberösterreich, H.2, Oberösterr. Landesverlag Linz, 1984.
- HUMBOLDT, Alexander von: Südamerikanische Reise. Herausgeb. u. bearb. von K.L. Walter Schomburg, Safari Verlag Berlin, 1967.
- MATL, G.: Die "Wärmepumpe" im industriellen Einsatz bei der Saline Ebensee. VDI-Berichte 1984, 109-121.
- MOLLER, F.v., RANICKI, Marcel Reich: Betrifft Goethe (Rede und Gegenrede, 1832/1982). Artemis Verlag Zürich und München, 1982.
- SCHMID, M.: Technologie der Steinsalzaufbereitung und Siedesalzerzeugung. Verlag von Wilhelm Knapp, Halle (Saale), 1951.
- SCHMOLL, E.: Besondere Aspekte beim Bau von Großverdampferanlagen für die NaCl-Gewinnung. Escher Wyss-Mitteilungen, 47, 34-41; 1974.
- WALTER, Hans-Henning: Zur Entwicklung der Siedesalzgewinnung in Deutschland von 1500 bis 1900 unter besonderer Berücksichtigung chemisch-technologischer Probleme. Dissertation, Bergakademie Freiberg, 1985.

FRANZ XAVER FREIHERR VON WULFEN - 200 JAHRE WULFENIT

von

E. Schroll +)

Vortrag vor der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft
am 16. Dezember 1985

1. Vorwort

Vor zweihundert Jahren - 1785 - erschien in der "Johann Paul'schen Kraußischen Buchhandlung" in Wien ein Buch mit dem Titel: "Xaviers Wulfens Abhandlung vom kärnthnerischen Bleispat". Darin wurde erstmals dieses Mineral vom Fundort Bleiberg in Kärnten als eigene Mineralart herausgestellt, Mineralstufen beschrieben und bildlich dargestellt.

Wenn auch die mineralchemische und kristallographische Bearbeitung erst nach dem Tode Wulfens erfolgt ist, so verdient doch dieses mineralogische Kabinetstück Wulfens, seiner Zeit vorausgreifend, verdiente Beachtung und Würdigung.

Man muß sich vergegenwärtigen, daß die Lebenszeit des Freiherrn von Wulfen (1728-1805) vom Triumph des Hauses Österreichs über die Türken bis zu den Niederlagen in den Kriegen mit Napoleon, vom gläubigen Barock bis in die Aufklärung und bis zu den Folgen der Französischen Revolution geprägt war. Die durch sprachliche und soziale Unterschiede geförderte, für Europa so unheilvolle Entwicklung zu Nationalstaaten war noch nicht wirksam geworden.

Im Jahrhundert Wulfens wurden die Grundlagen zur Entwicklung der modernen Naturwissenschaften gelegt: der höheren Mathematik durch LEIBNITZ, der Physik durch NEWTON und relativ spät die Wende in der Chemie mit der Schaffung eines neuen Elementbegriffes durch LAVOISIER. Bis 1800 waren erst 30 chemische Elemente des Periodischen Systems, davon seit dem Altertum 7 Metalle, Schwefel und Kohlenstoff bekannt. Die Erforschung der Natur erfolgte nach den Ideen von LINNE. So sehr diese deskriptive Vorgangsweise der morphologischen Erfassung in der Botanik und Zoologie erfolgreich gewesen war, mußte die Anwendung dieser Prinzipien in der Mineralogie scheitern. Wulfen, der selbst ein bedeutenderer Erforscher des Pflanzen- und Tierreiches als des Mineralreiches gewesen ist, hat die Schwäche des Linne'schen Systems zweifellos erkannt und auch in seinen mineralogischen Abhandlungen zum Ausdruck gebracht.

2. Zur Persönlichkeit Wulfens

Franz Xaver Freiherr von Wulfen ist adeliger Herkunft. Sein Vater war Sproß einer ursprünglich in Schwedisch-Pommern ansässigen Familie, deren Nachfahren sich dann in Bayern sesshaft gemacht haben. In den Diensten der Kaiserlichen Armee erreichte er den Rang eines Feldmarschall-Leutnants. Seine Mutter stammte aus magyarischem Geschlecht der Mariassy von Markus und Batisfalva.

Er war am 5. November 1728 in Belgrad geboren worden und verstarb, 77 Jahre alt, am 17. März 1805 in Klagenfurt. Sein Lebensweg führte von Kaschau über Wien,

+) Anschrift des Verfassers:
HR Prof. Dr. Erich Schroll
GTI, BVFA-Arsenal,
P.O.B. 8, A-1031 Wien

Graz, Raab, Neusohl, Görz, Laibach nach Klagenfurt. Wissenschaftliche, vor allem botanische Ausflüge unternahm er nach Wien und Umgebung, in die Steiermark, Kärnten, Tirol und in die damals zum Kaisertum Österreich gehörenden Landschaften der Krain, Triests und Istriens. Er reiste nach Venedig und mehrmals nach Holland.

Im Alter von 17 Jahren trat er in den Orden der Gesellschaft Jesu ein. Studierte Theologie, Poetik, Rhetorik, Philosophie und höhere Mathematik. Das Interesse für die Naturwissenschaften vermittelte ihm ein Arzt während der Zeit seines Studiums in Wien. Die Kenntnis mehrerer lebender Sprachen kam ihm dabei sehr zu nutze.

Entsprechend der Ordenssitte war er bis 1768 an mehreren Orten, zuletzt in Klagenfurt im Lehramt tätig. Er widmete sich dann der Seelsorge, und daneben seinen naturwissenschaftlichen Studien. Seine Hoffnung, in fremden Kontinenten als Missionar tätig werden zu können, wurde 1773 durch die Aufhebung des Ordens zunichte gemacht. Er blieb bis ins hohe Alter rüstig und fähig, Bergtouren zu unternehmen. Er scheute sich nicht, im Alter von 72 Jahren an einer Besteigung des Großglockners teilzunehmen. (Einen Oberblick über die Biographie zeitgenössischer Naturwissenschaftler dieser Region gibt eine Schrift MEIXNER's, 1951.)

Dem "Biographischen Lexikon" von WURZBACH (1889) ist zu entnehmen:

"Wulfen war nach seiner äußeren Erscheinung von hoher Statur und hatte einen starken kraftvollen Körper, der ihn zu oft mühevollen und höchst anstrengenden Gebirgstouren befähigte. Er war auch bis in sein hohes Alter ein nicht zu ermüdender Fußgänger, ein flinker und kühner Bergsteiger, der die höchsten Alpen und Gletscher Oberkärnthens zu einer Zeit besuchte, als auf ihnen noch keine komfortabel ausgestatteten Unterkunftshütten standen wie heutzutage. In seinem geistlichen Kleide mit der ersten Miene eines Denkers und Forschers bot er eine imposante Erscheinung, mit seinen heiteren Augen alsbald Jeden gewinnend, der mit ihm in nähere Berührung kam. Sein Wissen und Rechtschaffenheit, sein tadelloser Wandel und seine priesterliche Demuth, seine große Wohltätigkeit ließen ihn als einen Diener des Herrn erscheinen, wie deren zu den Ausnahmen zählen."

HACQUET (1784) schrieb in seiner "Hacquets mineralogisch-botanischen Lustreise, von dem Berg Terglou in Krain zu dem Berg Glockner in Tyrol", deren zweite Auflage 1984 erschienen ist, über Wulfen:

"In dem ganzen Orte" - gemeint ist Klagenfurt -, "war für mich nichts merkwürdiges, als der obenangeführte genaue Beobachter Herr Abt Wulfen. Dies war das erstemal, daß ich das Vergnügen hatte, ihn persönlich kennenzulernen. Ich bekam bei ihm seltene kärntnerische Pflanzen zu sehen, die er seit vielen Jahren gesammelt hatte, sie alle genau beschrieben, und die meisten nach der Natur abbilden ließ. ... Nun fängt auch der erwähnte Abt sich auf das Steinreich zu verlegen, nur wünsche ich ihm mehr Gemächlichkeit und eine gute Bibliothek dazu."

Wulfen entging auch nicht den Unbilden seiner Zeit. So verlor er 1777 beim Brande Klagenfurts seine Wohnung und die französischen Besatzungstruppen raubten einen Teil seines berühmten Herbariums.

Sein wissenschaftliches Lebenswerk umfaßt hauptsächlich botanische Schriften, sein Hauptwerk 'Flora norica phanerogama' wurde erst nach seinem Tode 1858 herausgegeben.

Wulfen war "Mitglied vieler gelehrter Gesellschaften" und über die Grenzen Österreichs als Naturforscher anerkannt. Er wurde durch Benennung von Pflanzenarten, wie *Sempervivum Wulfenia* oder *Wulfenia carinthiaca* geehrt. Seine Leistungen als Mineraloge wurden 1841 durch den Mineralnamen Wulfenit gewürdigt. Heute erinnert nur indirekt der Name eines Expreßzuges Wulfenia an die blaue Blume, die in den kärntnerischen Alpen blüht und die Wulfen beschrieben hat. Wer kennt heute schon einen Franz Xaver Freiherrn von Wulfen?

3. Beitrag WULFEN's zur Mineralogie

Wulfen hat zwei Abhandlungen erdwissenschaftlichen Inhalts verfaßt:

"Abhandlungen vom kärnthnerischen Bleispat" Wien 1785, ins Latein übersetzt
"Tractatus de minera plumbi spatosa carinthiaca ex german.
transtulit J. Eyerel" Wien 1791

"Abhandlung vom kärnthnerischen pfauenschweifigen Hemintholith, oder dem
sogenannten opalisierenden Muschelmarmor." Nürnberg 1790, bzw. Erlangen 1793.

Älter als die Wulfen'schen Abhandlungen vom kärnthnerischen Bleispat sind Mineralbeschreibungen Ignatius Ritter von BORN (1772) und andere, die halb einer chemischen - soweit dies damals möglich gewesen ist -, halb einer morphologischen Beschreibung nach dem Beispiel von LINNE folgte. Aus Kärnten wird als "Plumbum spatosum" nur "P.sp.califormum induratum opacum album, amorphum e Villach Carinthiae" beschrieben, bzw. "P.sp. flavescens efferescens, Carinthiae" aufgezählt.

Professor SCOPOLI (1772) beschrieb den kärnthnerischen Schwerspat als: "ongeschwefelte, ungestaltete, gelblichte, versteinerte Bleyerde; sie ist ocker-gelblicht, kiesig, enthält im Zentner 27 bis 30 Pfund Bley; vom Silber nur eine Spur, welche der gelbe Kies in sich hat."

Wulfen hat seine Ansammlungsstufen aus Bleiberg vor sich. Er erkennt, daß nicht das "Außerliche", sondern "das sich auf seinen innerlichen Bau, oder wie man sonst sich auszudrücken pflegt, auf seine Zusammensetzung, und sein innerliches Gefüge bezieht" von entscheidender Bedeutung sein muß. Die Hilfsmittel sind bescheiden: Schmiedekohle, Brennglas, Lötrohr, Borax, Salpetersalz. Der Nachweis von Blei ist eindeutig. Kein Knoblauchgeruch von Arsen, wohl auch kein Nachweis von Schwefel. Wulfen schickt sein Probenmaterial seinem Freund HANNSTADT zur Überprüfung. Dieser versetzt "die pulverisierten Bleispat" mit Scheidewasser, und erwärmt das Glas am warmen Ofen. "Nach etlich und zwanzig Stunden sah wirklich das Scheidewasser schon grünlichgelb gefärbt aus, zum untrüglichen Beweis, daß es doch nicht ohne alle Auflösung zugegangen sey." Ferner: "Endlich goß ich tropfenweise in die Auflösung Oleum tartari per deliquium bis zu Sättigung, wodurch das Erz gefällt, und ein schneeweißes Magisterium plumbi niedergeschlagen wurde. Bis hierher Herr von Hannstadt." WULFEN schließt den allgemeinen Teil seiner Abhandlung mit dem folgenden Satz: "Der übrigens hievon mehreres zu wissen verlangen trägt, den verweisen wir an die so gelehrte, als gründliche chemische Untersuchung des kärnthnerischen gelben Bleispates unseres unvergleichlichen Herrn Bergraths, meines schätzbaren Freundes, Herrn von Jaquin, welcher mit unermüdetem Fleiße mehr als hundert Versuche mit demselben selbst gemacht hat, aus denen wir dann ersehen, daß das Bley des kärnthnerischen gelben Bleispates weder mit Schwefel noch mit Arsenik vererzet, sondern bloß mit einer seither noch unbekanntem, aber gewiß nicht Gyps- oder kalkhaltigen Erde innigst verbunden sei." Daß es sich dabei um das Bleisalz der Molybdänsäure handelt, ist erst nach Wulfens Tod erkannt worden.

In der Abhandlung Wulfen's werden ferner 60 Mineralstufen aus Bleiberg beschrieben, von denen 46 auf 27 kolorierten Bildtafeln dargestellt sind. Es werden die wichtigsten Trachttypen des Wulfenites aus Bleiberg gezeigt, blättrige bis tafelige und pyramidale Kristalle. Daneben auch typische Erzstufen mit Bleiglanz, Blende, Schwerspat, den Wulfen als "hahnenkammartigen blättrigen schweren Gypspat" bezeichnet, Flußspat, und d.s. "wasserklare, durchsichtige würfelichte Gypspatkristalle". Über die Mineralstufen, die Wulfen beschrieben hat, wäre sicherlich noch vieles zu berichten. Außerdem sollte die angeblich ans Joanneum in Graz gelangte Originalsammlung von einem Fachmineralogen durchgesehen werden.

Auf die zweite Abhandlung sei nur in Kürze hingewiesen. Der "opalisierende Muschelmarmor", der in Bleiberg im "St. Oswalds Stollen in inneren Bleyberg, in einer Seigerteufe von 45. Lachter" gefunden worden ist - der Fundort ist heute

längst nicht mehr zugänglich - ist von Sammlern begehrt. Wulfen nennt ihn: "Den allerverächtlichsten Stein von der Welt; einen Stein, der im eigentlichen Verstande kaum den Namen eines Steines verdient, auch nie (bey Mineralogen wenigstens) unter Steinen seinen Platz haben wird." Wulfen bringt keine bildliche Darstellung von ihm. Der größere Teil des Buches ist der Beschreibung und bildlichen Darstellung von Fossilien gewidmet, die Wulfen aufgesammelt hat.

Es wäre wünschenswert, daß die beiden Abhandlungen Nachdrucke erführen, um die beiden Bücher Wulfens Mineralogen, Sammlern und Bibliophilen zugänglicher zu machen.

4. Die Geschichte der wissenschaftlichen Erforschung des Mineralen Wulfenit.

Wie schon MEIXNER (1950) und HUBER und HUBER (1980) vermerkt haben, ist die erste gesicherte Erwähnung dieses Mineralen unter der Bezeichnung "Plubum spatosum falvo pellucidum, Annaberg, Austr. 1772) durch Ignaz von Born erfolgt.

Es bleibt zu vermerken, daß WULFEN diese Zeile in der Liste der "Plumba spatosa" übersehen hat oder vielmehr auf Grund der Mängel des LINNE'schen Systems auch nicht erkennen konnte.

Dies erhebt die grundsätzliche Frage, ab wann ein Mineralname zu Recht besteht. Zweifellos hat das Material von Aufsammlungen dieses Minerals in Bleiberg zur endgültigen Definition wesentlich beigetragen. Für die Namensgebung und Bestimmbarkeit ist die Kenntnis der chemischen Formel und des Kristallsystems bzw. der Kristallstruktur erforderlich.

In der Tabelle 1 sind ältere Bezeichnungen für den Wulfenit zusammengestellt und in einer weiteren Tabelle 2 ein Abriß der Geschichte der Erforschung dieser Mineralart gegeben.

Tabelle 1: Ältere Mineralnamen für Wulfenit

Kärntnerischer Bleispat
Gelbes Bleierz
Gelbbleierz
Bleigelb
Xanthinspat
Pyramidaler Blei-Baryt
Pyramidal lead spare
Molybdängesäuertes Blei
Bleimolybdat
Molybdänbleispat
Yellow leadspare
Molybdate lead ore
Molybdate of lead
Plomb molybdati

V a r i e t ä t e n

Chrommolybdatierz
Chrommolybdatbleispat
Eosit
Achrematit
Chillagit

Tabelle 2: Geschichte des Mineralen Wulfenit

1772	Erstbeschreibung als Plumbum spatosum flavo pellucidum aus Annaberg, Österreich	Ignaz von Born
1781	Minera plumbi spatosa carinthiae	Nicolaus Joseph von Jacquin
1778	Entdeckung der Molybdänsäure	C.W. Scheele
1781,1785	Kärntnerischer Bleispath (Bleiverbindung einer Mineralsäure)	Franz Xaver Freiherr v. Wulfen
1781	Darstellung des Elementes Molybdän	P.J. Hjelm
1792	Erstanalyse: 59,2 PbO, 34,3 % MoO ₃	M.H. Klaproth
1801	Kristallographie	R.J. Haiüy
1821	Kristallographie	F. Mohs
1835	Hemimorphie	G.F. Naumann
1841	Endgültige Namensgebung: Wulfenit	Wilhelm v. Haidinger
1852	Mineralsynthese (aus der Schmelze)	N.S. Manross
1920	Kristallstruktur $a_0 = 5,42$, $c_0 = 12,10 \text{ \AA}$, $Z = 4$	P.G. Dickinson
1926		L. Vegard
1943		L.G. Sillen et al.

4.1 Geochemie und Minerogenese

Die Hypothese einer hydrothermalen Entstehungsweise des Wulfenites ist trotz seiner Bindung an Oxidationszone von Erzlagerstätten lange Zeit in Erwägung gezogen worden, da nach dem primären Molybdänerz meist erfolglos gesucht worden war.

HEGEMANN (1945), SIEGL (1947) und SCHROLL (1949) wiesen auf den geochemischen Nachweis erhöhter Molybdängehalte in den bituminösen Sedimentschichten der Trias (Oolithbank, vor allem Dolomite und auch Öllschiefer) hin, die als Quelle des Molybdäns angesehen worden sind. Der Nachweis des Vorkommens von Molybdänglanz in Bleiberg-Kreuth und Mezica läßt den Wulfenit umso mehr als ein Mineral der Oxidationszone erscheinen.

Es ist zu bezweifeln, ob der in der Literatur immer wieder erwähnte "Jordisit", der als Mineralnamen für "amorphes" Molybdänsulfid verwendet wird, überhaupt existiert. Die röntgendiffraktometrische Untersuchung zeigt Molybdänit (Molybdänglanz). Dasselbe ist bei auflichtmikroskopischen Untersuchungen der Fall. Auch elektronenmikroskopische Untersuchungen von Ilsemannit, einem schlecht-kristallisierten Molybdänoxid $\text{Mo}_3\text{O}_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, brachten keinen Hinweis auf die Existenz des Jordisits (SCHROLL 1984).

Für die Bildung von Wulfenit muß Molybdat verfügbar sein. Der Verfasser hat eine oxydierte Erzstufe untersucht, die neben Bleiglanz, Molybdänglanz und Wulfenit auch Molybdit (Molybdänsäure $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) enthielt. Die graue dichte Substanz, die den Molybdänglanz umhüllte, wurde röntgendiffraktometrisch identifiziert. Die Bildung des Ilsemannit dürfte eher auf reduktive Prozesse zurückzuführen sein. Molybdat läßt sich leicht reduzieren, etwa durch H_2S , das bei der Oxydation von Sulfiden frei wird. Die Vergesellschaftung mit Eisensulfiden in Ilsemannitproben würde dies möglich sein lassen.

Zur Frage nach der Herkunft des Molybdäns ist zu bemerken, daß auch die sulfidischen Blei- und Zink-Erze geringe Spuren (max. 17 ppm Mo) enthalten können. Die Molybdänglanzbildungen sind jedoch stets jünger als die Blei-Zink-Vererzung. In Bleiberg kommen die Molybdänsulfidmineralisationen in der Regel erzfern und selbständig in unvererzten bituminösen Karbonatgesteinen vor.

Tonige Sedimente, wie die Carditaschiefer oder die Tonfraktion der Oolithbank zeigen Molybdängehalte im geochemischen Durchschnitt (um 1 ppm Mo). Höhere Konzentrationen, die HEGEMANN (1949) vor allem in Mezica nachgewiesen hat, dürften auf lokale Anreicherungen zurückzuführen sein.

Für die Herkunft des Molybdäns über den sedimentären Kreislauf spricht auch die weitgehende Abtrennung des Wolframs und Rheniums in den Proben der Molybdänite und Wulfenite. Beide Molybdänminerale enthalten nur geringe Spuren (größenordnungsgemäß unter 10 ppm W und um 1 ppm Re).

Nach dem gegenwärtigen Wissenstand spricht nichts gegen die entwickelten genetischen Vorstellungen.

Nachbemerkung

Ist nun die wissenschaftliche Erforschung des Mineralen Wulfenit, die Wulfen begonnen hat, damit abgeschlossen?

Leider nein oder besser, freuen wir uns vielmehr, daß noch einige Fragen offen geblieben sind, wie:

- Noch sind die letzten Zweifel an der Hemimorphie des Bleimolybdates nicht zerstreut. Zeigt es piezoelektrische Eigenschaften?
- Die Synthese des Wulfenites aus wässrigen Lösungen, wobei makroskopische Kristalle entstehen, bleibt durchzuführen.
- Der Chemismus der Verwitterungslösungen ist zu untersuchen, wobei kein Zweifel besteht, daß sich Wulfenit rezent bildet (SCHROLL 1949).
- Der Chemismus der Wulfenite ist neu zu untersuchen, wobei der kristallchemische Einbau der Neben- und Spurenelemente abzuklären ist.
- Auch dann, wenn es als gesichert gelten darf (HABERLANDT und SCHROLL 1950), daß das Chrom das wichtigste Element ist, das die Mineralfarbe bestimmt, bleibt diese Frage für andere Elemente offen.
- Zu klären ist ferner die Bindung des Molybdäns im Sedimentgestein, und nicht zuletzt an das Bitumen, die Lösungsprozesse und eine mögliche mikrobiellerle Mitwirkung.
- Schließlich ist die Geochemie der Molybdäniden, d.h. Mo, W, Re, aber auch von Cr, V, As u.a. im Gestein und bei der Verwitterung und Bildung der Oxidationszone überhaupt nicht oder nur unzureichend untersucht.
- und viele weitere Fragestellungen.

Literatur

- BORN, I.R., v.: Lithophylacium Bornianum. Wolfgang Gerle, Prag 1772 (Band 1) und 1775 (Band 2).
- CESARO, G.: Bull.de L'Acad. Roy de Belg., 327 (1905).
- DICKINSON, P.G.: Journ. Amer.Chem.Soc. 4, 85-93 (1920).
- HABERLANDT, H., SCHROLL, E.: Färbung und Fluoreszenz des Wulfenits im Zusammenhang mit dem Gehalt an Chrom und anderen Spurenelementen. Experientia (Basel) 6, 89 (1950).
- HADINGER, W.: Handbuch der bestimmenden Mineralogie. Braumüller Vlg., 504, Wien (1845).
- HACQUET: Hacquet's mineralogisch-botanische Lustreise von dem Berg Terglou in Krain, zu dem Berg Glockner in Tyrol im Jahre 1779 und 81. 2. Aufl. Wien, Kraus'sche Verlagsbuchhandlung Wien (1784).
- HAUY, R.J.: Traité de Mineralogie (1801)
Übersetzung aus dem Französischen (KARSTENS, D.L.G. und WEISS, CHR.S.) Lehrbuch der Mineralogie, 3. Teil, 583-618 Reclam, Paris-Leipzig (1806).
- HEGEMANN, F.: Die Herkunft des Mo, V, As und Cr in Wulfeniten. Heidelberger Beitr. Min.Petr. 1, 690-715 (1945).
- HUBER, S., HUBER, P.: Wulfenit aus Annaberg, N.Ö. Die Eisenblüte 1/2, 20-25 (1980).
- KLAPROTH, M.H.: Beiträge zur chemischen Kenntniss der Mineralkörper, 265 (1796).
- MANNROSS, M.S.: Ann.Chem.Pharm. 82, 358 (1852)
- MEIXNER, H.: Über "Kärntner" Mineralnamen. Der Karinthin 8, 153-160 (1950).
- MEIXNER, H.: Geschichte der mineralogischen Erforschung Kärntens. Carinthia II, 141, 16-35, Klagenfurt (1951).
- MOHS, F.: Grundriß der Mineralogie. Dresden (1821)
- NAUMANN, C.F.: Poggendorfs Annalen 34, 373 (1835)
- SCHROLL, E.: Wulfenite von Nassereith/Dirstentritt (Tirol) und Bleiberg (Kärnten). Tschermaks Min.Petr.Mitt. 1, 325-341 (1949).
- SCHROLL, E.: Über Anreicherung von Mo und V in der Hutzone der Blei-Zink-Lagerstätte Bleiberg-Kreuth. Verh.Geol.Bundesanst. Wien, 138-157 (1949).
- SCHROLL, E.: Beiträge zur Geochemie und Genesis der Blei-Zink-Lagerstätten Bleiberg-Kreuth/Kärnten. Dissertation, Universität Wien (1950).
- SCHROLL, E.: Mineralisation der Blei-Zink-Lagerstätte Bleiberg-Kreuth (Kärnten). Aufschluß 35, 339-350 (1984).
- SCOPOLI, J.A.: Principia mineralogiae systematicae et practicae. Wolfgang Gerle, Prag (1772).
- SIEGL, W.: Zur Wulfenitbildung in manchen Blei-Zink-Lagerstätten. Berg-hüttenm. Mh. 92, 49-52 (1947).
- SILLEN, L.G., NYLANDER, A.L.: Ark.Kemi 17 A (1943).

- TRAUBE, H.: **Ober die Xtzfiguren einiger Minerale. Jb.Min.Beilagebd. 10, 454-469 (1896).**
- VEGARD, L.: **Skrifter utg. a.d. Norske Vidensk. Akad.Oslo I.Mat.nat.Kl. 11 (1925).**
- WULFEN, F.X.: **Abhandlungen vom Kärntnerischen Bleyspat. Kraus'sche Verlagsbuchhandlung, Wien (1775).**
- WULFEN, F.X.: **Abhandlung vom Kärntnerischen pfauenschweifigen Hemintholith oder dem sogenannten Muschelmarmor, Vlg. J.K. Palm, Erlangen (1793).**
- WURZBACH, C.: **Biographisches Lexikon, 57, Wien (1889).**

WASSERSTOFF IN GEOCHEMIE UND MINERALOGIE

von

J. Zemann +)

Vortrag vor der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft

am 20. Jänner 1986

Der Wasserstoff ist ein in vieler Hinsicht sehr bemerkenswertes Element. In der Natur kommt er - ebenso wie die meisten anderen Elemente - in mehreren Abarten mit verschiedenen Atomgewichten (Isotopen) vor. Ganz überwiegend dominiert der Wasserstoff mit dem Atomgewicht 1 (Hydrogenium, $H = {}^1H$). Das Isotop mit dem Atomgewicht 2 (Deuterium, $D = {}^2H$) ist sehr viel seltener; es kommen etwa 15 D-Atome auf 100.000 H-Atome. Da das Deuterium die gleiche Elektronenhülle wie der Wasserstoff hat, ist es diesem chemisch äußerst ähnlich. Die stark unterschiedlichen Massen der Atomkerne bewirken jedoch ein zum Teil unterschiedliches Verhalten: so schmilzt das "schwere Wasser" D_2O erst bei $3,8\text{ }^\circ\text{C}$ und es siedet erst bei $101,4\text{ }^\circ\text{C}$. Diese und ähnliche Differenzen bewirken, daß es in der Natur zu kleinen Änderungen des D:H-Verhältnisses kommt: zum Beispiel verschiebt sich beim Verdunsten des Isotopenverhältnis meßbar. Daraus hat sich ein interessanter Zweig der Geochemie entwickelt, auf den aber hier nicht weiter eingegangen werden kann. Ein drittes, noch schwereres Isotop des Wasserstoffs (Tritium, $T = {}^3H$) ist radioaktiv mit einer Halbwertszeit von ca. 12,5 Jahren. Es ist extrem selten und bildet sich in den oberen Schichten der Atmosphäre durch Kernprozesse. Auch beim Tritium muß diese kurze Erwähnung genügen.

Nach dem heutigen Stand des Wissens ist der Wasserstoff das bei weitem häufigste Element im Kosmos und durch aufbauende Kernreaktionen die wichtigste Energiequelle. Mit Ausnahme des Heliums spielen demgegenüber alle anderen Elemente nur eine untergeordnete bis verschwindende Rolle. Diese Erkenntnis stützt sich vor allem auf die Spektralanalyse der Fixsterne und besonders der Sonne. Der Wasserstoff ist aber auch an der Zusammensetzung der interstellaren Materie, der Kometen und der äußeren Planeten stark beteiligt, und selbst an der Zusammensetzung einer zahlenmäßig zwar kleinen, aber wissenschaftlich höchst wichtigen Gruppe von Meteoriten - den "kohligen Chondriten" -, hat er sehr nennenswerten Anteil. Extrem arm an Wasserstoff sind hingegen die uns zugänglichen Mondgesteine und der Großteil der Meteorite.

Für die Erde ist der Wasserstoff ein besonders charakteristisches Element. Er bildet in Verbindung mit dem Sauerstoff als Wasser, H_2O , die Wasserhülle oder Hydrosphäre, die unter anderem eine wesentliche Voraussetzung für die Entwicklung des Lebens auf unserem Planeten ist.

Die Abschätzung des durchschnittlichen H-Gehaltes der Erde ist nur sehr grob und zum Teil spekulativ möglich. Die Hydrosphäre enthält in der Form von Wasser zwar die fast unvorstellbar große Masse von 150×10^{15} t H. Wäre die Erde aber sonst vollkommen trocken, so resultierte daraus ein durchschnittlicher H-Gehalt von nur 0,0025 Gew.-% (= 25 ppm oder Gramm pro Tonne). Der Gehalt der Erdkruste an H_2O und OH in den Mineralien und ihren Fluideinschlüssen, welcher etwa einem analytischen H_2O -Gehalt von 0,5 bis 1,0 % entspricht, erhöht den H-Gehalt der Gesamterde auf $\sim 0,003$ Gew.-%, falls Mantel und Kern völlig trocken wären. Da die

+) Anschrift des Verfassers:

Prof. Dr. Josef Zemann

Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien

Dr. Karl Lueger-Ring 1, A-1010 Wien

Hydrosphäre und die Lithosphäre nur ca. 0,02 bzw. 0,42 Gew.-% der Erdmasse ausmachen, sind für die durchschnittliche Konzentration des Wasserstoffs (ebenso wie für die der anderen Elemente) die Gehalte im Erdmantel (ca. zwei Drittel der Erdmasse) und im Erdkern (ca. ein Drittel der Erdmasse) entscheidend. Vorstellungen über ihren Chemismus erhalten wir aus der Zusammensetzung der Meteorite - über den oberen Erdmantel auch über Gesteinsproben, die durch geologische Vorgänge von dort an die Erdoberfläche gelangt sind. Beispiele für letztere sind die manchmal Diamant-führenden Kimberlite. Da die Kimberlite und bisweilen auch andere aus dem oberen Erdmantel stammende Gesteine OH-haltige Mineralien führen, wie etwa den Phlogopit, ist der Erdmantel mit Sicherheit nicht völlig frei von Wasserstoff. Unter den uns zugänglichen Gesteinsproben aus dem Erdmantel sind allerdings solche, die Mineralien mit einem wesentlichen OH-Gehalt führen, recht untergeordnet. Es enthalten jedoch auch die nach den Lehrbuchformeln völlig trockenen Mineralien der Mantelgesteine - wie Olivin, Pyroxen und Granat - Spuren von Wasserstoff, und zwar als OH-Gruppen: allerdings nur in der Größenordnung eines H-Gehaltes von 0,002 - 0,004 Gew.-%. Die Bestimmung so kleiner analytischer H_2O -Gehalte ist keineswegs einfach. Für die geochemische Aussagekraft der Resultate kommt als wesentliche Schwierigkeit noch hinzu, daß die Mantelgesteine auf ihrem Weg zur Erdoberfläche meist in kleinerem oder größerem Ausmaß umgewandelt werden, was mit einer Wasser-Zufuhr verbunden ist, wie aus der Serpentinisierung des Olivins allgemein bekannt ist. Der H-Gehalt der Minerale des oberen Erdmantels erhöht den H-Gehalt der Gesamterde auf ca. 0,005 Gew.-%.

Wieviel Wasserstoff als OH und H_2O in schmelzflüssigen Magmen enthalten ist, kann kaum abgeschätzt werden. Ebenso wäre eine Aussage, wieviel der tiefe Erdmantel und der Erdkern beitragen, fast reine Spekulation. Wenn die Erde durch Aggregation von Meteoriten im wesentlichen der Zusammensetzung, wie wir sie heute kennen, entstand und wenn dabei H-reiche Gase nicht in größerem Ausmaß beteiligt waren, wird die Größenordnung nicht geändert.

In den Mineralien sind die H-Atome meist an O-Atome gebunden, und zwar überwiegend unter Bildung von Hydroxyl-Gruppen OH^- (Abb. 1a) oder von Wassermolekülen H_2O (Abb. 1b). In beiden Fällen bilden sich oft zu benachbarten Sauerstoffatomen (Seltener auch zu anderen Atomen, wie z.B. Chlor) sogenannte Wasserstoffbrücken aus. In diesen sind fast ausnahmslos die O-O-Abstände gegenüber jenen, welche zwischen Sauerstoffen verschiedener Moleküle oder verschiedener Koordinations-

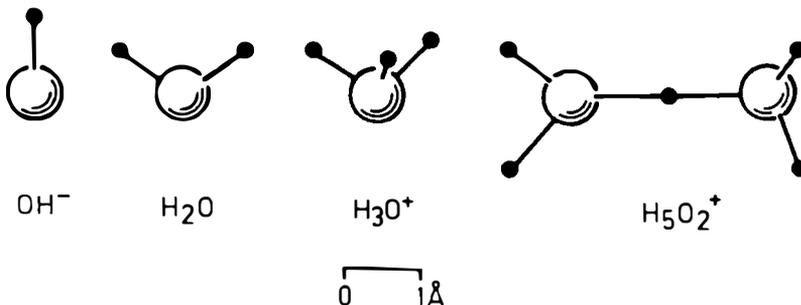


Abb. 1: Wichtige Sauerstoff-Wasserstoff-Komplexe in Kristallstrukturen. Große Kugeln: Sauerstoff, kleine schwarze Kugeln: Wasserstoff. Die Darstellung des $H_5O_2^+$ -Komplexes mit einer streng symmetrischen Wasserstoffbrücke ist schematisch zu verstehen.

polyeder auftreten - d.h. gegenüber dem van der Waals'schen O-O-Abstand von ca. $3,0 \text{ \AA}$ deutlich verkürzt. Als typischer Bereich für O-O-Abstände in Wasserstoffbrücken kann $2,60$ bis $2,80 \text{ \AA}$ angegeben werden. Manchmal sind diese Abstände jedoch auch deutlich kleiner: in Extremfällen bis herunter zu $2,40 \text{ \AA}$. Das H-Atom liegt auf oder nahe der Verbindungslinie O-O, wobei die Abweichung von der Linearität der Konfiguration im Durchschnitt mit der Länge der H-Brücke zunimmt. In den sehr kurzen H-Brücken liegt das H-Atom von beiden O-Atomen ungefähr gleich weit entfernt: in Extremfällen aufgespalten auf zwei Positionen nahe der Mitte oder in Einzelfällen vielleicht sogar genau auf dieser; dann spricht man von "symmetrischen Wasserstoffbrücken". Beispiele für sehr kurze Wasserstoffbrücken findet man unter den Mineralien etwa in dem Guanomineral Monetit, CaHPO_4 , oder in dem Kupfer-Oxidationsmineral Natrochalzit, dessen Formel häufig $\text{NaCu}_2[\text{SO}_4]_2(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$ geschrieben wird. Eine obere Grenze für die Länge von Wasserstoffbrücken läßt sich nicht angeben; sie werden mit zunehmender Länge immer schwächer.

Die Hydroxylgruppen sind mit ihrem Sauerstoffatom in der Regel an zwei bis drei Kationen koordiniert (angelagert), etwa in Muskowit, $\text{KA}l_2(\text{OH})_2[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}]$ an zwei Al^{3+} -Ionen oder im Brucit, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, und Phlogopit, $\text{KMg}_3(\text{OH})_2[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}]$, an drei Mg^{2+} -Ionen. Man kennt jedoch auch Fälle, in denen eine OH-Gruppe nur an ein einziges, kleines und höherwertiges Element gebunden ist; dann spricht man von einer "sauren" OH-Gruppe und von "sauren" Salzen. Beispiele aus der Mineralogie liefern viele Borate - z.B. der Borax, $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Abb. 2) - oder das in Hohlräumen basischer, umgewandelter Gesteine vorkommende Silikat Pektolith, $\text{NaCa}_2[\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})]$.

Die Wassermoleküle sind ebenfalls häufig mit dem O-Atom an Kationen angelagert, allerdings in der Regel an nicht mehr als zwei; eines von vielen Beispielen liefert der Gips, $\text{Ca}[\text{SO}_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. In wasserreichen Salzen kommt es jedoch auch vor, daß die Sauerstoffe eines Teiles der H_2O -Moleküle nicht an Kationen angelagert sind, sondern daß sie als Empfänger von Wasserstoffbrücken fungieren. Ein wohl-bekanntes mineralogisches Beispiel stellt das Kupfervitriol (Chalkanthit), $\text{Cu}[\text{SO}_4]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, dar: vier der fünf H_2O -Moleküle sind an Cu-Atome koordiniert, das fünfte jedoch nicht.

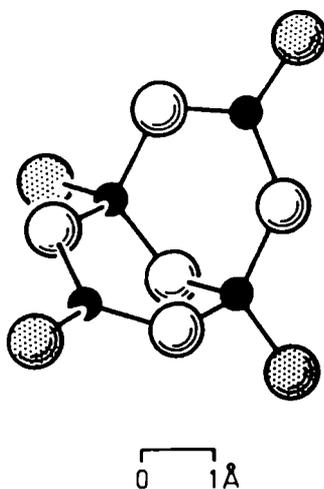


Abb. 2: Der $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ -Komplex aus dem Mineral Borax. Kleine schwarze Kugeln: Bor, große weiße Kugeln: Sauerstoff, große getönte Kugeln: Sauerstoffe der OH-Gruppen. Die H-Atome sind nicht dargestellt.

Im Gegensatz zu OH-Gruppen treten H₂O-Moleküle in Kristallstrukturen niemals so auf, daß sie mit dem O-Atom an ein einziges, kleines und hochwertiges Atom gebunden sind. Die Moleküle der Schwefelsäure, H₂SO₄, sind z.B. im festen Zustand nicht so gebaut, daß beide H-Atome an ein und dasselbe O-Atom gebunden wären, was der Formel SO₃(OH₂) entsprechen würde, sondern sie sind an zwei verschiedene O-Atome gebunden - also SO₂(OH)₂. An Al³⁺ z.B. kann aber ein Wassermolekül durchaus koordiniert sein, wie man etwa vom Alaun, KAl(SO₄)₂·12H₂O, mit seinen [Al(H₂O)₆]³⁺-Einheiten weiß.

Während die bisherigen wasserhaltigen Mineralien eine klare (stöchiometrische) Formel hatten, ist das bei den Zeolithen und verwandten Phasen nicht der Fall. Zeolithe sind locker gebaute Gerüstsilikate. Es sind also in ihnen SiO₄- und AlO₄-Tetraeder so über alle vier Sauerstoff-"Ecken" miteinander verknüpft, daß ein dreidimensionaler unbegrenzter Verband entsteht. Das so entstandene (Si,Al)₂O₇-Gerüst ist negativ geladen. Zum Ladungsausgleich treten in die Hohlräume und Kanäle Kationen ein - vor allem Na⁺, Ca²⁺ und K⁺ -, ferner aber zusätzlich noch H₂O-Moleküle, und zwar bisweilen in beträchtlicher Anzahl. Die H₂O-Moleküle sind nicht sehr fest gebunden und können durch Erhitzen weitgehend ausgetrieben werden, ohne daß das Tetraedergerüst zerstört wird. Es sackt dabei zwar etwas zusammen, bei Wasserzufuhr stellt sich aber wieder der alte Zustand her, weil die H₂O-Moleküle durch die weiten Kanäle einwandern können.

Damit sind aber die Möglichkeiten der Bindung der H-Atome an O-Atome noch nicht erschöpft. Es kann auch - in der Mineralogie allerdings recht selten - zur Ausbildung von H₃O⁺-Gruppen (Abb. 1c) kommen, und diese können sich weiter mit H₂O-Molekülen assoziieren. Ein schönes Beispiel dafür ist das Oxydationsmineral Rhomboklas, dessen Formel man früher Fe³⁺H₂[SO₄]₂·4H₂O schrieb. Die Strukturbestimmung hat gezeigt, daß das Mineral keineswegs [SO₃(OH)]-Gruppen enthält, sondern vielmehr (H₅O₂)⁺-Gruppierungen (Abb. 1d), also gleichsam H₃O⁺-Gruppen eng assoziiert an H₂O-Moleküle, sodaß man die Formel besser (H₅O₂)Fe³⁺[SO₄]₂·2H₂O schreibt. - Nach seinem atomaren Aufbau sollte man übrigens die Formel des schon früher erwähnten Natrochalcits besser NaCu₂(H₃O₂)[SO₄]₂ schreiben, weil in ihm ein H₂O-Molekül und eine OH-Gruppe über eine sehr kurze H-Brücke assoziiert auftreten (O-O = 2,45 Å); die (H₃O₂)⁺-Konfiguration ist an Cu- und Na-Atome koordiniert.

Es gibt in der Mineralogie auch Fälle, in welchen eine Hydroxylgruppe durch ein anderes Atom (Ion) ersetzt werden kann. Ein gut bekanntes Beispiel liefern die Glimmer mit der Mischkristallreihe KMg₃(OH)₂[Si₃AlO₁₀] - KMg₃F₂[Si₃AlO₁₀]. Ferner darf in diesem Zusammenhang daran erinnert werden, daß im Topas vom reinen F-Endglied ausgehend das Fluor durch OH ersetzt werden kann - allerdings nur bis zu zirka einem Drittel: Al₂(F,OH)₂[SiO₄]. Bei Sicherung des Ladungsausgleichs kann weiters auch Sauerstoff durch Hydroxylgruppen ersetzt werden. Hierher gehören z.B. die seit langem bekannten "Hydrogranate", eine Mischkristallreihe zwischen dem Grossular, Ca₃Al₂[SiO₄]₃, und dem Endglied Ca₃Al₂(OH)₁₂, in dem rein formal die SiO₄-Tetraeder des Grossulars durch [(OH)₄]-Konfigurationen ersetzt sind. Hierher gehören die als Hibschit oder Plazolith beschriebenen Minerale aus Hohlräumen vulkanischer Gesteine. Aber auch z.B. im Titanit (Sphen), CaTiO[SiO₄] kann ein Teil des nicht an Si gebundenen Sauerstoffs durch OH ersetzt werden, wenn sonst für Ladungsausgleich gesorgt wird, z.B. durch eine entsprechende Vertretung von Ti⁴⁺ durch Al³⁺. In sehr kleinen Mengen sind OH-Gruppen auch in nominell trockenen Silikaten, wie z.B. in Pyroxenen und selbst im Olivin, sehr verbreitet, wie man aus Ultrarotspektren weiß. Für die Deutung werden SiO₃(OH)-Tetraeder angenommen. Der Ladungsausgleich macht kaum Schwierigkeiten, da ihre Menge einer äquivalenten H₂O-Konzentration von maximal wenigen Promillen entspricht, häufig auch noch weniger.