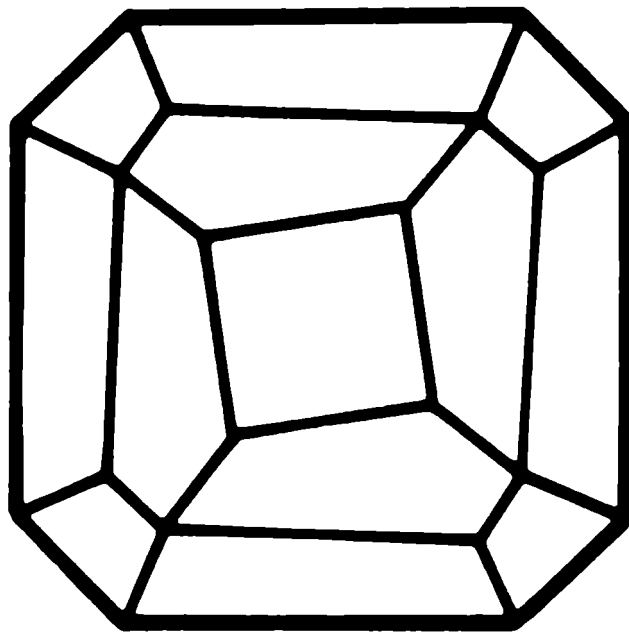


# Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft



**Band 144**

**1999**

Herausgegeben von der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft  
für das Vereinsjahr 1998  
Eigenverlag

# ÖSTERREICHISCHE MINERALOGISCHE GESELLSCHAFT

## *EINLADUNG*

*zu den Veranstaltungen im*

*Wintersemester 1999/2000*

### **Sekretariat:**

Mineralogisch-Petrographische Abteilung  
Naturhistorisches Museum  
Postfach 417, A-1014 Wien

Tel.: (0043 1) 52 177 567

Fax: (0043 1) 52 177 264

E-mail: [oemg.mineralogie@univie.ac.at](mailto:oemg.mineralogie@univie.ac.at)

Homepage: <http://www.univie.ac.at/Mineralogie/Oemg.htm>

## VERANSTALTUNGSORT WIEN

Die Vorträge finden, wenn nicht anders angegeben, im Geozentrum der Universität Wien, Althanstraße 14, Hörsaal 2 (Raum 2A122) um 17:45 Uhr statt. Anfahrtsmöglichkeiten: Linie D, Haltestelle Althanstraße. Zugang über die Garage 'Erdwissenschaften' oder die 'Poststiege' Oder: Linie U4/U6, Haltestelle Spittelau. Zugangsmöglichkeit zum Geozentrum zwischen WU und Informatikzentrum.

**Mo, 18.10.99:** Fachvortrag.

**Prochaska, W. (Universität Leoben):** „*Der Fluidchemismus ostalpiner Siderit- und Magnesit-Mineralisation.*“

**Mo, 22.11.99:** Fachvortrag.

**Franz, G. (Technische Universität Berlin):** „*Das Basement der zentralen Anden (21-26 Grad S): Die Entwicklung eines aktiven Kontinentalrandes.*“

**Di, 23.11.99:** Fachvortrag gemeinsam mit der Payer-Weyprecht-Gesellschaft um 17:30 Uhr (pünktlich).

**Prof. Dr. A. Preisinger (Technische Universität Wien):** „*Sprunghafte postglaziale Meeresspiegelanstiege und ihre Folgen (Klimageschichte der Nacheiszeit).*“

**Mo, 29.11.99:** Sammlerabend mit Vortrag.

**Grob, M. (Wien):** „*Strontianitvorkommen im Münsterland, BRD.*“

**Mo, 10.01.00:** Fachvortrag.

**Hecht, L. (Technische Universität München):** „*Gesteinseinschlüsse als petrogenetische Indikatoren in herzynischen Graniten (Fichtelgebirge, Böhmisches Masse).*“

**Mo, 17.01.00:** Fachvortrag.

**S. Foley (Universität Göttingen):** „*Schmelzprozesse in gemischten Mantelparagenesen.*“

**Mo, 24.01.00: Jahreshauptversammlung der ÖMG.**

### **Tagesordnung:**

1. Bestimmung der Anzahl und Wahl der Vorstandsmitglieder
2. Wahl der Rechnungsprüfer
3. Rechenschaftsbericht des Vorstandes
  - Bericht des Vorsitzenden
  - Bericht der Schriftführung
  - Bericht des Kassiers

4. Bericht der Rechnungsprüfer
5. Genehmigung des Rechenschaftberichtes
6. Festsetzung des Jahresbeitrages
7. Allfälliges

Sollte die für 17:45 Uhr einberufene Hauptversammlung nicht beschlußfähig sein, so findet gemäß §8.1.7 der neuen Satzungen eine zweite Hauptversammlung um 18:00 Uhr statt. Diese ist ohne Rücksicht auf die Zahl der anwesenden Mitglieder beschlußfähig. Gemäß §8.1.5 müssen Anträge von Mitgliedern mindestens 8 Tage vor der Hauptversammlung dem Vorstand schriftlich bekanntgegeben werden.

Anschließend folgt ein Vortrag gemeinsam mit der Österreichischen Gemmologischen Gesellschaft (ca. 19:00 Uhr).

**Stachel, T. (Universität Frankfurt):** „*Entstehung von Diamanten und ihre Einschlüsse.*“

## VERANSTALTUNGSORT GRAZ

Die Vorträge finden, wenn nicht anders angegeben, im Hörsaal des Institutes für Mineralogie-Kristallographie und Petrologie (HS 02.23) der Karl-Franzens-Universität Graz, Universitätsplatz 2/II statt und werden in Zusammenarbeit mit dem Naturwissenschaftlichen Verein für Steiermark und dem Joanneum-Verein Graz veranstaltet. Vortragsbeginn 17:00 Uhr c.t.

**Di, 16.11.99:** Fachvortrag.

**Thalhammer, O.A.T. (Universität Leoben):** „*Die Bildung der Sulfid-PGE Offset Vererzung in archaischen Granitgneisen im Zuge von mafischer Intrusion, Metamorphose und Metasomatose, Portimo Komplex, Finnland.*“

**Di, 23.11.99:** Fachvortrag.

**Cooke, R. (Universität Salzburg):** „*The petrology and thermobarometry of high-pressure granulites from the Moldanubian Zone.*“

**Di, 30.11.99:** Fachvortrag.

**Miller, Ch. (Universität Innsbruck):** „*Magmatismus in Südwest Tibet.*“

**Di, 18.01.00:** Fachvortrag.

**Foley, S. (Universität Göttingen):** „*Amphiboles, eclogites and subduction processes.*“

## VERANSTALTUNGSORT LEOBEN

Die Vorträge finden im Peter-Tunner-Gebäude (Seminarraum A) der Montanuniversität Leoben um **16:00 c.t.** statt.

**Di, 23.11.99:** Fachvortrag.

**Franz, G. (Technische Universität Berlin):** „*Das Basement der zentralen Anden (21-26 Grad S): Die Entwicklung eines aktiven Kontinentalrandes.*“

**Di, 11.01.00:** Fachvortrag.

**Hecht, L. (Technische Universität München):** „*Mobilisierung von Uran in Liefergesteinen von Diskordanz-gebundenen Uranlagerstätten (Athabasca Becken, Saskatchewan, Kanada).*“

**Mi, 19.01.00:** Fachvortrag.

**Foley, S. (Universität Göttingen):** „*Amphiboles, eclogites and subduction processes.*“

**Di, 25.01.00:** Fachvortrag.

**Stachel, T. (Universität Frankfurt):** „*Entstehung von Diamanten und ihre Einschlüsse.*“

## VERANSTALTUNGSORT INNSBRUCK

Die Vorträge finden um **18:00 Uhr** im Unterrichtsraum 306, 3. Stock des Bruno-Sander-Hauses der Universität Innsbruck, Innrain 52, A-6020 Innsbruck statt. Alle Veranstaltungen werden im Rahmen des *Geokolloquiums WS 99/00* gemeinsam mit der *Österreichischen Geologischen Gesellschaft (ÖGG)* und der *Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft (ÖMG)* abgehalten.

**Do, 04.11.99:** Fachvortrag.

**Schuster, R. (Inst. f. Geologie, Universität Wien):** „*Permo-triassische Krustenextension im Zuge der Öffnung der Neotethys: Petrologische und geochronologische Daten aus dem Ostalpin.*“

**Do, 11.11.99:** Fachvortrag.

**Bertotti, G. (Department of Tectonics, Vrije Universiteit Amsterdam):** „*The Mesozoic Formation of the Adriatic passive continental margin in the Southern Alps.*“

**Do, 18.11.99:** Fachvortrag.

**Oeggl, K. (Inst. f. Botanik, Universität Innsbruck):** „*Die Riss/Würm- und würmzeitliche Flora der Ablagerungen von Mondsee/Oberösterreich.*“

**Do, 25.11.99:** Fachvortrag.

**Erdtmann, B.T. (Inst. f. Angewandte Geowissenschaften, Technische Universität Berlin):** „*Klimatische und trophische Bedingungen der 'Cambrian Explosion'.*“

**Do, 02.12.99:** Fachvortrag.

**Korte, C. (Inst. f. Geologie, Ruhr-Universität Bochum):** „ *$\delta^{18}O$ -,  $\delta^{13}C$ - und  $^{87}Sr/^{86}Sr$ - Analysen als Indikatoren für Paläoklima, Paläotektonik und Entwicklung der Lebewelt.*“

**Do, 09.12.99:** Fachvortrag.

**Gregurek, D. (Inst. f. Geowissenschaften, Universität Leoben):** „*Mineralogie und Umwelt: Das internationale Kola-Projekt.*“

**Do, 16.12.99:** Fachvortrag.

**Niedermayr, G. (Naturhistorisches Museum Wien):** „*Türkis und seine Imitate und Unterschiebungen. Vorkommen und Erkennungsmerkmale.*“

**Do, 13.01.00:** Fachvortrag.

**Gawlick, H.-J. (Inst. f. Geowissenschaften, Universität Leoben):** „*Zur thermischen Geschichte der Nördlichen Kalkalpen, speziell des Juvavikums – geodynamische Überlegungen im Zusammenhang mit der Sedimentationsgeschichte.*“

**Do, 20.01.00:** Fachvortrag.

**Foley, S. (Mineralogisch-Petrographisches Inst., Universität Göttingen):** „*Schmelzprozesse in gemischten Mantelparagenesen.*“

**Do, 27.01.00:** Fachvortrag.

**Moeller, P. (GeoForschungsZentrum Potsdam):** „*Elektrochemische Goldabscheidung auf Sulfiden: experimentelle Ergebnisse und Studien an Sulfid-Gold-Paragenesen.*“

## MITTEILUNGEN

### **Exkursion zu den *Mineralientagen München 1999***

Eine Reihe von Anfragen unserer Mitglieder veranlaßt uns, auch heuer wieder eine Wochenendfahrt zu den Mineralientagen nach München auszuschreiben. Die Fahrt wird für uns vom Reiseunternehmen Fuchs, Hartberg, organisiert.

Termin: 29. - 31. Oktober 1999.

Abfahrt: Fr, 29. Oktober 1999, 13.00 Uhr, NHMW, Seiteneingang, Burgring 7.

Rückkehr: So, 31. Oktober 1999 um ca. 21:00 Uhr.

Führung: Dr. Gerhard Niedermayr (NHM Wien).

Programm: Besuch der *Mineralientage München* (Sa, 30. Oktober 99) sowie des *Deutschen Museums in München*, des *Südbayerischen Naturkunde- und Mammut-Museums* in Siegsdorf (Alpenentstehung, Lebewesen der Eiszeit).

Kosten: öS 2490.- pro Person (inkl. Bus, Übernachtung in Doppelzimmer, Halbpension und Führungen; Einbettzimmer-Zuschlag öS 290.-/pro Nacht). Eintritte und Messekatalog sind in den angegebenen Kosten nicht inkludiert!

Schriftliche Anmeldung (Postkarte): Bis spätestens Mitte September 1999 unbedingt erforderlich.

Dr. Gerhard Niedermayr

Mineralogisch-Petrographische Abteilung, NHM Wien, Burgring 7, A-1014 Wien.

Tel. bzw. Fax 01-52177-274 DW.

### **MinWien 1999 (28.8. – 1.9.1999)**

Die gemeinsame Tagung der *Deutschen Mineralogischen Gesellschaft*, der *Ungarischen Geologischen Gesellschaft*, und der *Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft* ist mit großem Erfolg im Geozentrum der Universität Wien durchgeführt worden. Die Anzahl der Teilnehmer betrug 520. Es wurden ca. 490 wissenschaftliche Beiträge in englischer oder deutscher Sprache im Laufe von 4 parallelen Sitzungen pro Tag, 6 Symposien, 1 Workshop und 4 Poster-Sitzungen präsentiert. Anschließend wurden 2 Exkursionen durchgeführt. Die Tagung wurde feierlich im großen Festsaal der Universität eröffnet. Selbstverständlich ist das soziale und kulturelle Programm nicht zu kurz gekommen. Eine Begrüßungsparty wurde am Eröffnungstag abgehalten. Der traditionelle „Heurigenbesuch“ in Gumpoldskirchen begeisterte insbesondere die ausländischen Gäste. Die künstlerischen Darbietungen vom Kollegen Dr. K. Becherer mit „Romantische Orgelmusik“ in der Votivkirche rundeten das Tagungsprogramm ab.

Die neuen **Satzungen** der ÖMG sind bereits durch die Genehmigung der Vereinsbehörde rechtskräftig. Sie sind sowohl im beigelegten Band der „Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft“ als auch in der ÖMG-home page <http://www.univie.ac.at/Mineralogie/Oemg.htm> veröffentlicht.

**Vereinsvorstand für 1999:**

Präsident:	Prof. Dr. Wolfram Richter
Vize-Präsident:	Prof. Dr. Anton Beran
Kassier:	Prof. Mag. Dr. Eugen Libowitzky
Schriftführer:	Prof. Dr. Konstantin Petrakakis
Vorstandsmitglieder:	Mag. Hans-Peter Bojar, Dipl.Ing. Otto Fitz, Dr. Vera Hammer, Prof. Mag. Dr. Aberra Mogessie, Dr. Gerhard Niedermayr, Prof. Dipl. Ing. Dr. Werner Paar, Prof. Dr. Johann Raith, Dr. Richard Tessadri, Prof. Mag. Dr. Manfred Wildner, Prof. Dr. Erich Zobet.
Beirat:	Prof. Dr. Elisabeth Kirchner, Prof. Dr. Franz Pertlik.

Für säumige Mitglieder ist dieser Sendung ein Erlagschein beigelegt. Beachten Sie bitte, dass eingeschriebene **Mahnungen** den säumigen Mitgliedern verrechnet werden. Im Zweifelsfall wenden Sie sich an den Kassier Prof. Mag. Dr. E. Libowitzky (Tel.: 0043-1-31336/1850).

Wir ersuchen, **Adressen- und Titelländerungen bzw. die Beendigung des Studiums** dem Sekretariat der Gesellschaft **schriftlich** bekanntzugeben.

Seit 15. Jänner 1996 wurde der ÖMG ein **Spendenbegünstigungsbescheid** ausgestellt. Spenden an die ÖMG können daher steuerlich abgesetzt werden. Wir bitten, dies bei Ihren nächsten Einzahlungen zu bedenken.

Da keine **Bestimmungsabende** mehr stattfinden, stehen folgende Personen unseren Sammlern gerne zur Verfügung. Im Institut f. Mineralogie & Kristallographie der Universität Wien: *Prof. Dr. A. Beran* (Tel.: 31336/1853); *Prof. Dr. M. Götzinger* (Tel.: 31336/1852); *Prof. Mag. Dr. E. Libowitzky* (Tel.: 31336/1850). Im Naturhistorischen Museum, Mineralogisch-Petrographische Abteilung: *Dr. F. Brandstätter* (Tel.: 52177/270); *Dr. V. M. F. Hammer* (Tel.: 52177/272); *Dr. G. Niedermayr* (Tel.: 52177/274). Wir bitten um telefonische Terminvereinbarung!

**Artikel** für den **Band 145** der "Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft" werden bis **Ende Mai 2000** angenommen. Autorenhinweise entnehmen Sie bitte dem jeweils letzten Band oder unserer Homepage. Einreichadresse: Per Post: *Prof. Dr. F. Koller, Institut für Petrologie, Universität Wien-Geozentrum, Althanstraße 14, A-1090 Wien*. Per E-mail: *Friedrich.Koller@univie.ac.at*.



## HINWEISE AUF TAGUNGEN, KURSE ETC.:

**März 2000, 6.-10., BAYREUTH, Deutschland:** "High-Pressure Experimental Techniques and Application to the Earth's Interior" (short course). Auskunft: Prof. D. C. Rubie, Prof. S. Mackwell, Bayerisches Geoinstitut, Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth. Tel.: 0921-553700; Fax: 0921-553769; E-mail: dave.rubie@uni-bayreuth.de, steven.macwell@uni-bayreuth.de; <http://www.bgi.uni-bayreuth.de/>

**März 2000, 13.-16., AACHEN, Deutschland:** 8. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie (DGK). Auskunft: Prof. Georg Roth, Institut für Kristallographie, RWTH Aachen, Jägerstraße 17-19, 52056 Aachen. Tel.: 0241-80-6913 oder -6900; Fax: 0241-8888-184; E-mail: buero@dgk2000.rwth-aachen.de; <http://dgk2000.rwth-aachen.de>

**April 2000, 10.-12., RAUISCHOLZHAUSEN (GIESSEN):** Workshop der Arbeitsgruppe "Mineralphysik und Kristallchemie". Auskunft: Prof. Georg Amthauer, Institut für Mineralogie, Universität Salzburg, Hellbrunnerstraße 34, A-5020 Salzburg. Tel.: +43-662-8044-5402; Fax: +43-662-8044-622; E-mail: georg.amthauer@sbg.ac.at

**Juli 2000, 16.-22. GÖTTINGEN & HANNOVER, Deutschland:** ICAM 2000, 6th International Congress on Applied Mineralogy. Auskunft: ICAM 2000 Office, BGR/NLFB, PF 510153, D-30631 Hannover, BRD, Tel: 0049-511-643-2298, Fax: 0049-511-643-3685, E-mail: ICAM2000@bgr.de; <http://www.bgr.de/ICAM2000>.

**August 2000, 6.-17. RIO DE JANEIRO, Brasilien:** 31st International Geological Congress. Auskunft: Secretariat Bureau-Casa Brazil 2000, A. Pasteur, 404-Urca-Rio de Janeiro-RJ-Brazil, Tel: 0055 2129 55 847, Fax: 0055 2129 58 094, E-mail: 31igc@31igc.org, <http://www.31igc.org>.

**August 2000, 25.-31., NANCY, Frankreich:** XIXth European Crystallographic Meeting (ECM 19). Auskunft: Prof. Claude Lecomte, Laboratoire de Cristallographie et Modélisation des Matériaux Minéraux et Biologiques, Faculté des Sciences, Université Nancy 1, BP 239, F-54506 Vandoeuvre-lés-Nancy CEDEX, France. E-mail: ecm19@lcm3b.u-nancy.fr; <http://www.lcm3b.u-nancy.fr/ecm19/>

**September 2000, 3.-8., OXFORD, England:** Goldschmidt 2000. Auskunft: P. Beattie, Cambridge Publications, Publications House, PO Box 27, Cambridge, UK CB1 4GL. Tel.: +44-1223-333438; Fax: +44-1223-333438; E-mail: gold2000@compulib.co.uk; <http://www.compulib.co.uk/science/conference/Gold2000/>

**September 2000. WIEN, Österreich:** 6th International Cretaceous Symposium. Auskunft: H. Summesberger, NHMW, Abt. f. Geologie und Paläontologie, Burgring 7, PF: 417, A-1014 Wien, Tel.: 52 177/251, E-mail: herbert.summesberger@nhm-wien.ac.at.

gez.

W. Richter  
(Präsident)

K. Petrakakis  
(Schriftführer)

# Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft

**Band 144**

**1999**

## Vereinsjahr 1998

Gefördert aus Mitteln des Bundesministeriums für Wissenschaft und Verkehr in Wien.

**Impressum:**

Eigentümer, Herausgeber und Verleger: Österreichische Mineralogische Gesellschaft  
p.A. Mineralogisch-Petrographische Abteilung, Naturhistorisches Museum Wien  
Burgring 7, A-1014 Wien  
Homepage: <http://www.univie.ac.at/Mineralogie/Oemg.htm>

**Redaktion:**

Friedrich Koller, Institut für Petrologie, Universität Wien  
Geozentrum, Althanstraße 14, A-1090 Wien  
Anton Beran, Institut für Mineralogie & Kristallographie, Universität Wien  
Geozentrum, Althanstraße 14, A-1090 Wien  
Richard Tessadri, Institut für Mineralogie & Petrographie, Universität Innsbruck  
Innrain 52, A-6020 Innsbruck

**Gestaltung und Layout:**

R.Tessadri (Innsbruck)

Für den Inhalt sind die Autoren selbst verantwortlich.

Druck: Anton Riegelnik, Piaristengasse 19, A-1080 Wien

Printed in Austria

## INHALT

### Originalarbeiten

- Dinterer F. & Brandstätter F.: Der Moldavit von Straning im Krahuletzmuseum in Eggenburg, Niederösterreich S. 7
- Sturm R.: Dokumentation der morphologischen Entwicklung von Zirkonen anhand von Schnitten parallel und senkrecht zur kristallographischen Hauptachse S. 9

### Vorträge

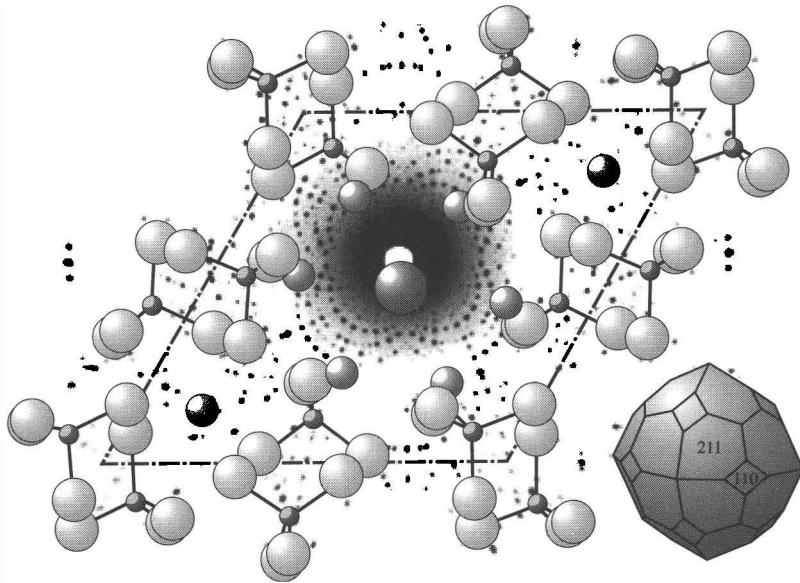
- Burgath K.P.: Der albanische Mirdita-Ophiolith und seine PGE-Anreicherungen S. 23
- Gier S.: Diagenese pelitischer Sedimente in der Molassezone Oberösterreichs S. 45
- Hellmann R.: The dissolution behavior of albite feldspar at elevated temperatures and pressures: the role of surface charge and speciation S. 69
- Lüders V.: Einsatzmöglichkeiten der IR-Mikroskopie für die Untersuchung von Flüssigkeitseinschlüssen in opaken Mineralen S. 101
- Nowak M.: Der Lösungsmechanismus von Wasser in Silikatgläsern und Silikatschmelzen S. 105

### Diplomarbeiten und Dissertationen von österreichischen Universitäten (Auszüge)

- Büchl A.: Petrologische und geochemische Untersuchungen an den kontinentalen Flutbasalten von Putorana, Nord Sibirien S. 109
- Drescher A.: Statische und dynamische Lastplattenversuche und ihre Vergleichbarkeit an ausgewählten Tragschichtmaterialien im Straßenbau S. 111
- Felfernig A.: Petrologie und Mineralisation des mafisch-ultramafischen Las Aguilas Komplexes und des angrenzenden Basements, San Luis Provinz, Zentralargentinien S. 113
- Gregurek D.: Environmental geochemistry and mineralogy of snow and soil samples from the Kola nickel mining and processing area, NW Russia S. 116
- Horacek M. & Povoden E.: Kontaktmetamorphose und Fluid-Gestein-Interaktion in der östlichen Monzoni Kontaktaureole; eine petrographische und isotopen-geochemische Studie S. 118
- Linner M.: P-T-t constraints for eo-Alpine continental subduction of eclogites in the Austroalpine Schober basement S. 120
- Ramminger P.: Mineralogische und technologische Untersuchungen an Siliziumkarbid für Schleifmittelzwecke S. 122

Recheis A.: Chemische Granatzonierungen und PT-Bestimmungen an metapelitischen Gesteinen des Ötztal-Stubai-Alt kristallins	S. 124
Schmid H.P.: Environmentanalytische Untersuchungen an tertiären kontinentalen Sedimenten im Valley of Lakes, Zentrale Mongolei	S. 127
Sejba E.: The PGE-sulfide offset mineralization of the Kilvenjärvi-Block (Portimo Complex), NE-Fennoscandian Shield – Mineralogical and textural investigations	S. 129
Vereinsnachrichten	S. 137
Satzung der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft ÖMG	S. 147
Mitgliederverzeichnis der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft ÖMG	S. 155
Autorenhinweise	S. 163

# ORIGINALARBEITEN



**DER MOLDAVIT VON STRANING IM KRAHULETZMUSEUM  
IN EGGENBURG, NIEDERÖSTRREICH**

von

**F. Dinterer<sup>1</sup> & F. Brandstätter<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Peter-Jordan-Str. 153, A-1180 Wien

<sup>2</sup>Mineralogisch-Petrographische Abteilung, Naturhistorisches Museum  
Postfach 417, A-1014 Wien

Johann Krahuletz (1848–1928), jener vielseitige, einst in Eggenburg lebende Natur- und Heimatforscher, hat in seiner riesigen Sammlung (heute Krahuletzmuseum) auch einen in der Nähe von Eggenburg, nächst der Ortschaft Straning, aufgefundenen Moldavit aufbewahrt. Krahuletz hatte durch seine erdwissenschaftlichen Forschungen sehr guten Kontakt zum berühmten Wiener Geologen Eduard Sueß (1839–1914) und dessen Sohn Franz Eduard Sueß (1867–1941). Letzterer hatte sich in mehreren wissenschaftlichen Arbeiten (z. B. SUESS, 1900) eingehend mit dem Tektitproblem beschäftigt. Von ihm stammt auch der Begriff "Tektit", abgeleitet vom griechischen *thktoz*, d.h. "geschmolzen". Sueß vertrat schon seinerzeit die Ansicht einer kosmischen Herkunft der Moldavite und anderer schon damals bekannter Tektite, wie Billitonite, Australite etc. Sueß hatte auch den Straninger Moldavit beschrieben, bzw. dessen Fundort Straning in seinen Arbeiten (z. B. SUESS, 1914) erwähnt. Anlässlich einer durchgeführten Neuaufstellung der erdwissenschaftlichen Sammlung des Krahuletzmuseums in Eggenburg, war es wünschenswert die Zuordnung des Straninger Moldavites zu klären und bei dieser Gelegenheit auch allfällige Zweifel an der Echtheit des Moldavites zu beseitigen.

Der Straninger Moldavit hat mit ca. 104 g Masse eine für Moldavite schon ungewöhnliche Größe, haben doch böhmische Moldavite eine durchschnittliche Masse von < 10 g und mährische Moldavite eine von < 15 g (BOUSKA & KONTA, 1986). Nach seinem Aussehen – eine durch fluviatilen Transport gerundete und glatte Oberfläche – war seine Zugehörigkeit zum mährischen Streufeld zu vermuten. Auch die sehr dunkle, braungrüne Farbe und das nur am äußersten Rand durchscheinende Aussehen war eher den mährischen Moldaviten entsprechend. Diese weisen auch die bisher bekannten schwersten Exemplare auf. Die Masse der zwei größten mährischen Moldavite (BOUSKA, 1998) beträgt rund 259 g bzw. 233 g. Letzterer befindet sich in der Sammlung des Westmährischen Museums von Trebic.

Mittels Elektronenstrahlmikrosonde (EMS) wurde die chemische Zusammensetzung des Moldavites von Straning bestimmt. Das Ergebnis (Tabelle 1) brachte die Gewißheit, daß es sich beim Straninger Tektit tatsächlich um einen Moldavit handelt. Des weiteren wurde die vermutete Zuordnung des Straninger Tektites zu den mährischen Moldaviten mittels chemischer Verhältnisse (z. B.  $\text{CaO/TiO}_2 = 6,1$ ;  $\text{K}_2\text{O/MgO} = 2,4$  [in Gew. %]) wahrscheinlich gemacht (DELANO & LINDSLEY, 1982).

SiO <sub>2</sub>	80.70
TiO <sub>2</sub>	0.33
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.20
FeO	1.58
MgO	1.40
CaO	2.00
K <sub>2</sub> O	3.30
Na <sub>2</sub> O	0.36
Summe	99.87

*Tabelle 1*

*EMS-Analyse (in Gew.%, Durchschnitt von fünf Einzelmessungen)  
des Moldavites von Straning, Niederösterreich.*

Zusätzlich zu den "klassischen" Moldavitvorkommen Böhmens und Mährens sind kleinere Substreufelder bekannt. Das nördlichste Substreufeld ist das Lausitzer Vorkommen in der Nähe von Dresden (LANGE & STÖRR, 1991); das südlichste Vorkommen umfaßt mehrere Fundpunkte in der Umgebung von Horn in Niederösterreich (KOEBERL et al., 1988). Die geographische Position der österreichischen Vorkommen (einschließlich Straning) befindet sich ungefähr in der Mitte zwischen den Streufeldern Böhmens und Mährens. Die Lage des Fundortes Straning zum mährischen Streufeld schließt somit eine autochthone Position des Moldavites von Straning nicht aus, es ist aber im Hinblick auf die attraktive Größe des Stückes ein anthropogener Transport durchaus im Bereich des Wahrscheinlichen.

## **Literatur**

- BOUSKA, V. (1998): The moldavite strewn field. - Chem. Erde, 58, 321-343.
- BOUSKA, V. & KONTA, J. (1986): Moldavites – Vlatfny. Acta Univ. Carol., Geologica, 1, 1-126.
- DELANO, J.W. & LINDSLEY, D.H. (1982): Chemical sytematics among the moldavite tektites. Geochim. Cosmochim. Acta, 46, 2447-2452.
- KOEBERL, C., BRANDSTÄTTER, F., NIEDERMAYR, G. & KURAT, G. (1988): Moldavites from Austria. - Meteoritics, 23, 325-332.
- LANGE, J.M. & STÖRR, M. (1991): Tektite glasses from Lusatia (Lausitz), Germany. - Z. geol. Wiss., 19, 217-238.
- SUESS, F. E. (1900): Die Herkunft der Moldavite.- Jahrb. K.k. geol. Reichsanstalt Wien, 50, 192-382.
- SUESS, F. E. (1914): Rückschau und Neuere über die Tektitfrage.- Mitt. D. Geol. Ges. Wien, VII, 51-121.

bei der Redaktion eingegangen: 7. Mai 1999

revidierte Fassung angenommen: 27. Mai 1999

**DOKUMENTATION DER MORPHOLOGISCHEN ENTWICKLUNG  
VON ZIRKONEN ANHAND VON SCHNITTEN PARALLEL UND SENKRECHT ZUR  
KRISTALLOGRAPHISCHEN HAUPTACHSE**

von

**Michael Sturm**

Institut für Mineralogie, Universität Salzburg  
Hellbrunnerstrasse 34, A-5020 Salzburg

**Zusammenfassung**

Es wird eine Präparationsmethode an Zirkonen vorgestellt, welche die Kombination aus Längs- und Querschnitt einzelner Kristalle darstellt und damit ein gleichzeitiges Studium der Pyramiden- und Prismenentwicklung erlaubt. Mit Hilfe dieser Methode wurden repräsentative Zirkonkristalle aus einem peralumischen und einem kalkalkalischen Granitoid des südwestlichen Böhmisches Batholiths untersucht. Im Falle des peralumischen Gesteins kann eine morphologische Entwicklung der Kristalle von den Subtypen J3 und J4 zu den Subtypen S1 bzw. S2 verfolgt werden. Die äußere Morphologie wird von den Flächen  $\{110\}$  und  $\{211\}$  dominiert. Bezüglich des kalkalkalischen Granitoids läßt sich eine Entwicklung der Zirkonmorphologie vom G-Typ zu den Subtypen J4 und J5 mit den vorherrschenden Flächen  $\{100\}$  und  $\{101\}$  feststellen. Dieser Trend ist für Zirkone aus granitischen Gesteinen bislang nicht beschrieben worden und läuft auf die Ausbildung der laut Periodic Bond-Chain-Modell theoretischen Wachstumsform der Kristalle hinaus.

**Abstract**

A preparation method of zircon is introduced that consists of two steps: longitudinal sectioning of the crystals and subsequent sectioning perpendicular to their c-axes. This technique allows the investigation of both the pyramidal and the prism development within any zircon. The method was first applied to a peraluminous as well as a calcalkaline granitoid of the southwestern Bohemian batholith. Concerning the peraluminous rock, a morphological development of the zircon crystals from the subtypes J3 and J4 to the subtypes S1 and S2 can be recognized. Hence, the outer morphology is mainly dominated by large  $\{110\}$  and  $\{211\}$  faces. Concerning the calcalkaline granitoid, the typological development runs from G-type to the subtypes J4 and J5, which are characterized by the predominance of the faces  $\{100\}$  and  $\{101\}$ . This trend has not been described for zircons from granitic rocks until now. According to the Periodic-Bond-Chain-Theory it ends with the theoretical growth form of the crystals.

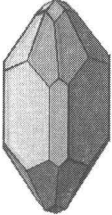
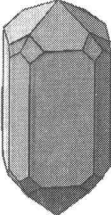


## Einleitung

Das akzessorische Mineral Zirkon stellt einen in vielerlei Hinsicht bedeutenden Bestandteil magmatischer Gesteine dar. Es besitzt einerseits einen hohen Wert für die radiometrische Altersbestimmung aufgrund seines Gehaltes an radioaktiven Isotopen (Uran, Thorium) und zählt andererseits zu jenen Mineralen, deren Morphologie in hohem Maße vom Chemismus der Schmelze bestimmt wird, aus welcher sie kristallisieren (CARUBA, 1978; SUNAGAWA, 1984). Diese Bedeutung von Zirkon als petrogenetischer Indikator ist bereits seit den 50er Jahren bekannt (POLDERVAART, 1956) und fand in den 60er Jahren eine breite Anwendung (z.B. HOPPE, 1963; FRASL, 1963; VENIALE et al., 1968). PUPIN & TURCO (1972) gelang erstmals eine Einteilung der Kristallformen von Zirkon nach den Größenverhältnissen der fünf Hauptflächen {100}, {110}, {101}, {211} und {311} sowie deren Darstellung im sogenannten Typologiedia-gramm. PUPIN (1980) nahm in weiterer Folge die Gliederung magmatischer Gesteine aus verschiedenen geologischen Milieus aufgrund ihrer spezifischen Zirkonpopulationen sowie Untersuchungen der Zirkonevolution mit Hilfe statistischer Auswertungen der verschiedenen Kristallformen in einer Population vor. Diese grundlegenden Arbeiten basierten auf ausgedehnten lichtmikroskopischen Studien der externen Kristallmorphologie. Ein Einblick in die interne morphologische Entwicklung von Zirkonkristallen gelang erst nach der Entwicklung diverser Präparations- und Bildverarbeitungstechniken ab Ende der 80er Jahre (z.B. PATERSON et al., 1989; VAVRA, 1990, 1994; BENISEK & FINGER, 1993). Mit derartigen Präparationen eröffnete sich die Möglichkeit, das Wachstum der Pyramidenflächen (Längsschnitt) oder Prismen (Querschnitt) innerhalb eines einzelnen Zirkonkristalls zu verfolgen. Weiters konnten durch gezielte Mikrosonden-Studien sowie durch genaue Kenntnis des Magmenchemismus Hypothesen über jene Faktoren aufgestellt werden, welche die Pyramiden- und Prismenentwicklung steuern. Während die Kontrolle des Prismenwachstums im wesentlichen durch die Spurenelemente Uran, Thorium und Yttrium erfolgt, welche bei Einbau in den {110}-Sektor eine Wachstumsblockade bewirken (BENISEK & FINGER, 1993), wird für die Steuerung der Pyramidenentwicklung der Gehalt an Alkalimetallen (Natrium, Kalium) im Magma diskutiert, welche bevorzugt an die {101}-Fläche adsorbiert werden und diese dadurch je nach Konzentration mehr oder weniger stark an ihrem Wachstum hindern (VAVRA, 1994). Die bisherigen Studien hatten allesamt den Nachteil, daß entweder nur das Pyramiden- oder nur das Prismenwachstum verfolgt werden konnte. In der vorliegenden Arbeit wird eine Präparationsmethode vorgestellt mit deren Hilfe es möglich wird die Entwicklung, sowohl der Pyramiden- als auch der Prismenflächen, an einem einzelnen Zirkonkristall zu studieren.

## Material und Methoden

Die Gewinnung der Zirkone erfolgte aus einem kalkalkalischen und peraluminischen Granitoid des südlichen Böhmisches Batholiths. Über die genaue Herkunft der Gesteinsproben, die jeweilige Granittypologie sowie den in den Gesteinen vorherrschenden Zirkonhabitus gibt Tabelle 1 Auskunft. Detailliertere Angaben über die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Gesteine sind beispielsweise den Publikationen von FUCHS & MATURA (1976) sowie von FRASL & FINGER (1991) zu entnehmen.

Nr.	Gestein Geol. Einheit	Petrographie Granit-Typologie	Zirkon-Typologie
1	Perlgneis	Migmatit (Kfs: 10%, Plag: 40% Qz: 20%, Bio/Ms: 20% Cord: 10 %)	 <b>S<sub>1</sub></b> (S <sub>2</sub> , S <sub>6</sub> , S <sub>7</sub> )
	Südwestlicher Böhmischer Batholith		
2	Schlierengranit	Migmatit (Kfs: 30%, Plag: 38% Qz: 23%, Bio: 9%)	 <b>S<sub>19</sub></b> (S <sub>20</sub> , S <sub>24</sub> , S <sub>25</sub> )
	Südwestlicher Böhmischer Batholith		

Tab. 1

Beschreibung von Petrographie, Granittypologie und vorherrschendem Zirkonhabitus der im Rahmen dieser Studie untersuchten Gesteine.

Aus den separierten Zirkonfraktionen aller Gesteinsproben wurden nach umfangreichem lichtmikroskopischen Studium jeweils 20 repräsentative Kristalle mit einer feinen Präpariernadel entnommen und auf einen Objektträger (24 x 50 mm) übertragen. Die Zirkone wurden sodann mit ihrer kristallographischen Hauptachse senkrecht zu einer in das Glas geritzten Linie orientiert (Abb. 1 A) und mit einem Tropfen Epoxidharz (Köropax 439) fixiert. Nach der exakten Ausrichtung der Kristalle wurde der Objektträger vollständig mit einer Harzschicht versehen und zu deren Erhärtung ca. 2 Stunden lang auf eine 60°C warme Heizplatte gelegt (Abb. 1 B). Sobald das Harz die für die weitere Bearbeitung erforderliche Härte erreicht hatte und etwa auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde es vorsichtig abgeschliffen. Dabei wurde mit der Annäherung an die Kristalle die Korngröße des Schleifpulvers (Siliziumcarbid) kontinuierlich reduziert, um ein frühzeitiges Herausbrechen einzelner Zirkone zu vermeiden. Nach dem Erreichen der ersten Kristallflächen wurden die Präparate sorgfältig von den Körnern des Schleifpulvers gesäubert und in weiterer Folge mit Diamantpasten (Korndurchmesser: 3 bzw. 1 µm) poliert. Der Poliervorgang wurde solange fortgesetzt bis die medianen Schnittebenen der Kristalle erreicht waren (Abb. 1 C). Die erzeugten Schnittpräparate wurden mit Kohle bedampft und unter Verwendung einer Mikrosonde des Typs JEOL JXA-8600 am Institut für Mineralogie der Universität Salzburg untersucht. Für die Erzeugung von BSE-Bildern der einzelnen Längsschnitte wurden am Gerät folgende Einstellungen vorgenommen: Die Beschleunigungsspannung wurde auf 15 kV eingestellt, der Strahlstrom auf 40 nA und der Durchmesser des Strahles auf ca. 1 µm.

Um möglichst kontrastreiche Bilder zu erhalten, wurden für jeden Zirkon die Einstellungen von Verstärker und Photomultiplier optimiert. Nach Beendigung der Mikrosonden-Untersuchungen wurden die Kristallschnitte wiederum mit einer Harzschicht versehen und die Objektträger daraufhin von einer Seite her bis zur Mitte abgeschliffen (Abb. 1 D). Jedes auf diese Weise halbierte Präparat wurde – wie in Abb. 1 E dargestellt – senkrecht auf einen weiteren Objektträger geklebt und schließlich von der anderen Seite her parallel zur Richtung der Kristallhauptachsen abgetragen. Die Polituren der erhaltenen Zirkonquerschnitte erfolgten auch hier mit Diamantpasten verschiedener Körnung. Die Querschnitte wurden auf eine Dicke von etwa 30  $\mu\text{m}$  gebracht (Abb. 1 F) und mit der Mikrosonde unter Verwendung derselben Einstellungen wie bei der Untersuchung der Längsschnitte dokumentiert. Abschließend wurden die Aufnahmen zusammengehöriger Längs- und Querschnitte kombiniert.

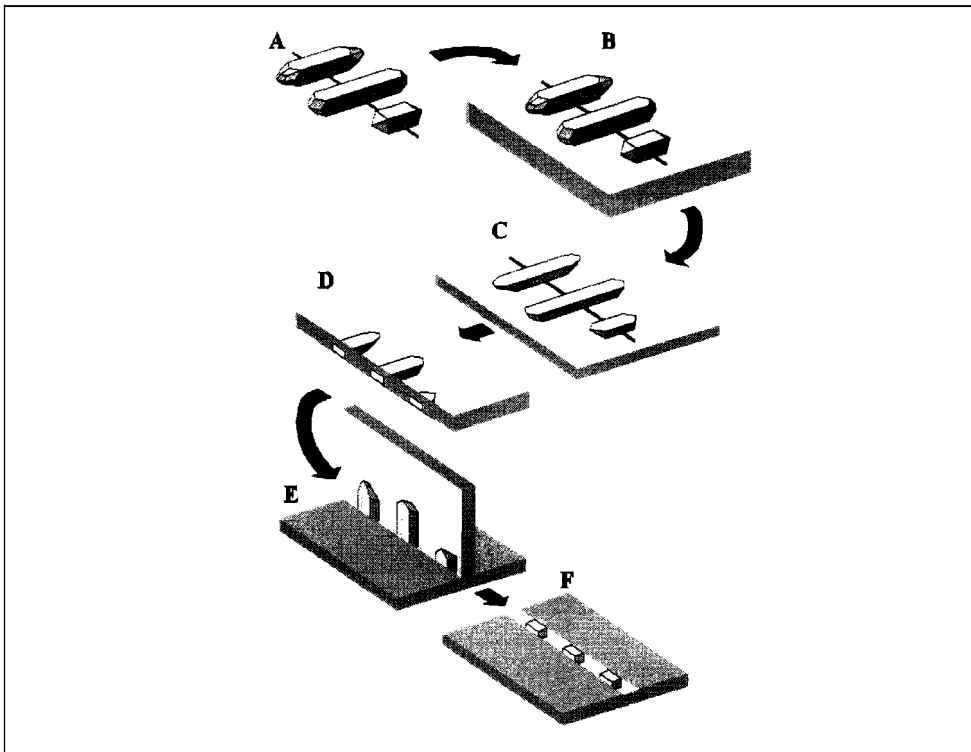


Abb. 1

*Arbeitsschritte zur Präparation von Zirkonkristallen nach der vorgestellten Methode. A) Positionierung der Kristalle auf dem Objektträger und Orientierung ihrer kristallographischen Hauptachsen senkrecht zu einer eingeritzten Linie. B) Bedeckung des Objektträgers mit einer Schicht aus Epoxidharz. C) Abschleifen und Polieren des Präparates bis zum Erreichen der medianen Kristallschnitte. D) Neuerliche Überschichtung der Schnitte mit Epoxidharz und Abschleifen einer Präparathälfte. E) Aufkleben der verbliebenen Hälfte auf einen Objektträger. F) Abschleifen der Hälfte parallel zu den kristallographischen Hauptachsen der Zirkone bis eine Dicke der Querschnitte von ca. 30  $\mu\text{m}$  erreicht ist.*

## Ergebnisse

Morphologische Entwicklung von Zirkonen aus dem peralumischen Granitoid:

Die Zirkone des Perlgneises, welcher aufgrund seines erhöhten Anteiles an Feldspäten und Glimmern (vgl. Tab. 1) ein hohes molares  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{CaO})$ -Verhältnis besitzt, sind weitestgehend durch eine äußere Morphologie mit deutlich vorherrschendem  $\{110\}$ -Prisma sowie großer  $\{211\}$ -Pyramide gekennzeichnet. Laut Typologiediagramm von PUPIN & TURCO (1972) sind ca. 80 % der untersuchten Kristalle den Subtypen S1, S2, S6 und S7 zuzuordnen. Die restlichen Zirkone gehören entweder zu den im Diagramm unmittelbar angrenzenden Subtypen oder lassen sich aufgrund von metamorphen Überwachungen nicht mehr genau einordnen. Von den Haupttypen der Zirkonpopulation des Perlgneises wurden repräsentative Kristalle nach der oben beschriebenen Methode präpariert und dokumentiert.

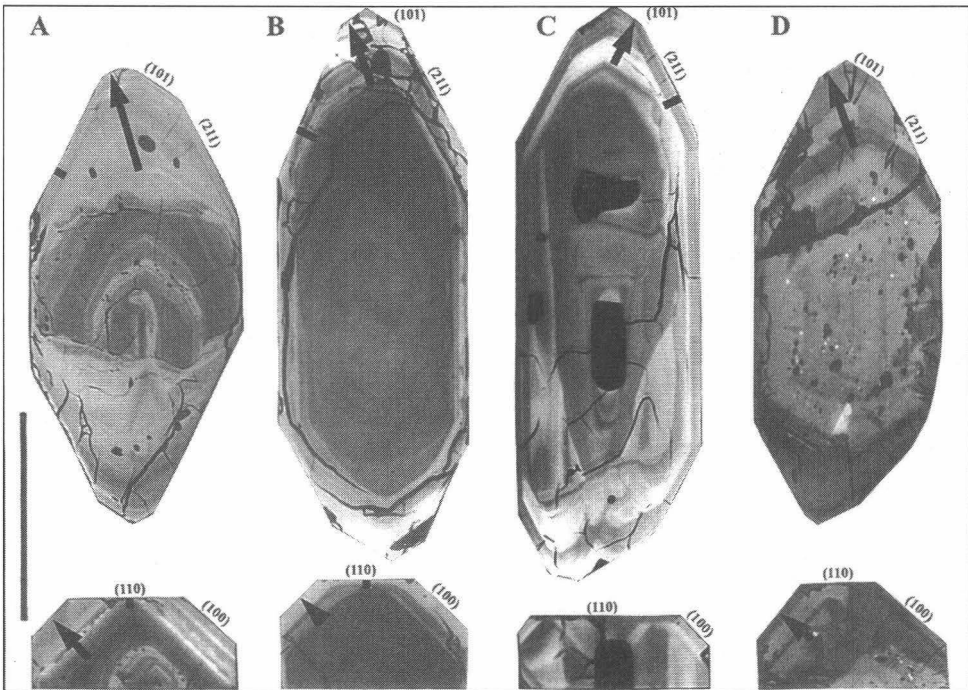


Abb. 2

Beispiele von Zirkonen aus einem peralumischen Granitoid. Kristall A und B lassen eine morphologische Entwicklung von anfänglich vorherrschendem  $\{100\}$ -Prisma und etwa gleich großen  $\{101\}$ - bzw.  $\{211\}$ -Pyramiden zu großen  $\{110\}$ - und  $\{211\}$ -Flächen erkennen. Kristall C ist durch Rekristallisationsstrukturen gekennzeichnet, welche die ursprüngliche Wachstumszonierung stellenweise überprägt haben. Bei Kristall D ist der metamiktisierte Kernbereich kennzeichnend (Balken: 50  $\mu\text{m}$ ).

Die interne morphologische Entwicklung der Zirkone des Perlgneises startet zumeist mit einem flächenmäßig dominanten {100}-Prisma sowie mit etwa gleich großer {101}- und {211}-Pyramide (Abb. 2 A, B; 4 A). Die Wachstumsrate von {100} wird bei nahezu allen Kristallen erst gegen Ende des Kristallwachstums gesteigert, wohingegen {110} einer Wachstumsblockade unterliegt und damit eine meist deutliche Größenzunahme erfährt. Dies führt zur Entstehung einer äußeren Kristallmorphologie mit oftmals vorherrschendem {110}-Prisma. Die Pyramidenentwicklung ist durch eine kontinuierliche Größenzunahme der {211}-Fläche gekennzeichnet, welche in der äußersten Wachstumszone ebenfalls eine klare flächenmäßige Vorherrschaft erlangt. Bei gleichzeitiger Betrachtung des Prismen- und des Pyramidenwachstums kann die Entwicklung der Zirkone des Perlgneises als Übergang von den Subtypen J3 und J4 zu den Subtypen S1 bzw. S2 beschrieben werden (Abb. 5 A).

Der Kernbereich der Zirkone kann deutlich zониert sein und durch Resorption entstandene Strukturen enthalten (Abb. 2 A) oder keinerlei bzw. eine nur sehr schwach entwickelte Wachstumszonierung aufweisen (Abb. 2 B). Einige Kristalle zeigen neben großen, zumeist idiomorphen Einschlußphasen helle, sehr unregelmäßige Rekristallisationsbereiche, welche teilweise die Wachstumszonierung vollständig überprägen können (Querschnitt der Abb. 2 C). Eine nicht unbedeutende Anzahl an Zirkonen (ca. 10 %) weist einen ähnlich gestalteten Kernbereich auf, wie ihn Kristall D in Abbildung 2 zeigt. Diese metamiktisierten Körner, deren Kristallstruktur durch den radioaktiven Zerfall von enthaltenem Uran und Thorium weitestgehend zerstört worden ist, sind durch zahlreiche rundliche, im Zuge der Präparation entstandene Löcher charakterisiert. Helle Punkte weisen auf Bereiche mit Urangelhalten von bis zu 10 % hin.

#### Morphologische Entwicklung von Zirkonen aus dem kalkalkalischen Granitoid:

Der Schlierengranit, dessen Chemismus durch ein  $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis größer als 1.1 und Gehalte an CaO um 3.5 Gew.% gekennzeichnet ist, enthält Zirkonkristalle, deren äußere Morphologie weitestgehend von den beiden Flächen {100} und {101} bestimmt wird. Je nach zusätzlichem Auftreten der Flächen {110} und {211} können in der Zirkonpopulation des Granits vor allem die Subtypen S19, S20 S24, und S25 unterschieden werden. Die Kristalle zeigen im Gegensatz zu jenen des Perlgneises keinerlei Überwachungen und können daher allesamt statistisch verwertet werden.

Die interne morphologische Entwicklung der Kristalle ist anhand dreier Beispiele in Abbildung 3 dargestellt. Bezüglich der Prismenentwicklung kann zu Beginn meist das alleinige Vorherrschen der {110}-Fläche festgestellt werden (Abb. 3-A, 3-B; 4-B), während {100} oft erst gegen Ende des Kristallwachstums in Erscheinung tritt, hier jedoch durch Blockadeeffekte eine rasante Größenzunahme erfährt. Das Größenverhältnis zwischen den Prismen {100} und {110} variiert in der äußersten Wachstumszone der Zirkone zwischen 2:1 und 5:1. In manchen Fällen stellt {100} die alleinige äußere Prismenfläche des Kristalls dar (Abb. 3-B; 4- B). Die Pyramidenentwicklung ist anfangs durch die Fläche {101} gekennzeichnet, welche über den gesamten Kristallisationsprozeß hinweg mit annähernd konstanter Geschwindigkeit wächst (Abb. 3 A-C). In manchen Fällen kann auch hier gegen Ende des Kristallwachstums die steile Pyramide aufreten; sie spielt jedoch flächenmäßig eine meist untergeordnete Rolle. Zusammenfassend kann man das Wachstum der Zirkone des Schlierengranites im Sinne von PUPIN & TURCO (1972) als eine vom G-Typ ausgehende und im Bereich der J-Typen endende Entwicklung darstellen (Abb. 5-B).

Wie manche Kristalle des Perlgneises sind auch einige des Schlierengranits durch Rekristallisationsphänomene charakterisiert (Abb. 3-A), welche sich über weite Teile der Kristalle erstrecken und bis tief in das Kristallzentrum reichende Kerben bzw. Buchten ausbilden.

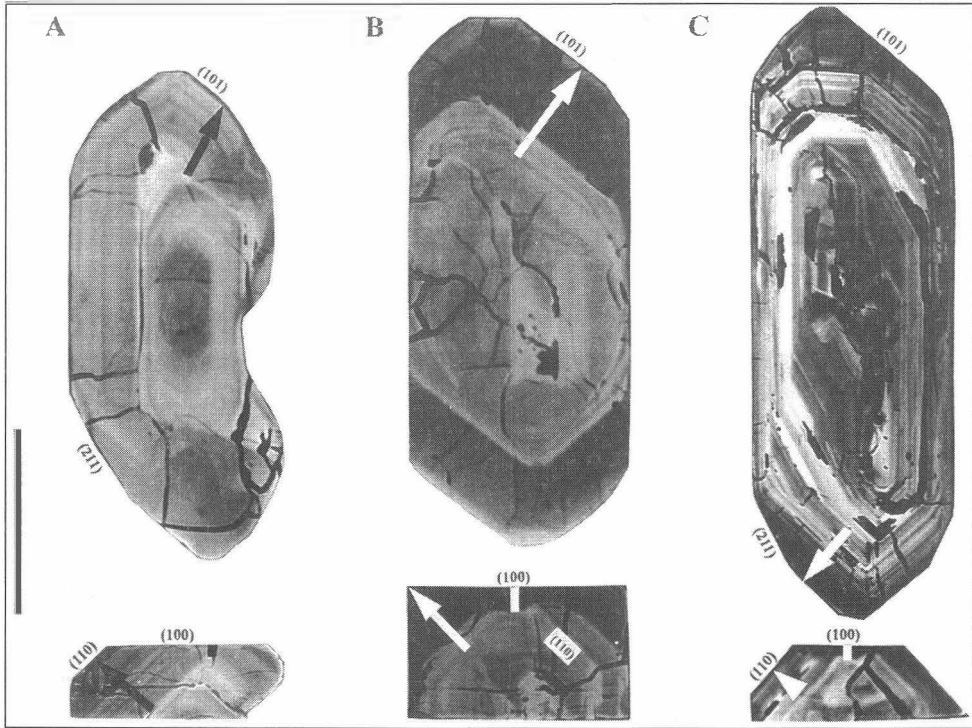


Abb. 3

*Präparierte Zirkone aus einem kalkalkalischen Granitoid. Bei allen Kristallen kann ein anfänglich dominantes {110}-Prisma registriert werden, welches jedoch im weiteren Verlauf der Entwicklung zunehmend an Größe verliert. Gegen Ende des Kristallwachstums tritt das Prisma {100} in Erscheinung und nimmt durch Blockadeeffekte deutlich an Größe zu, um schließlich die äußere Morphologie der Kristalle zu bestimmen. Die Pyramidenentwicklung ist durch über weite Strecken konstante Wachstumsraten von {101} gekennzeichnet. Erst gegen Ende des Wachstums kann die steile Pyramide {211} zur flachen Pyramide hinzutreten (Balken: 50  $\mu\text{m}$ ).*

## Diskussion

Mit Hilfe der vorgestellten Präparationsmethode konnte gezeigt werden, daß die morphologische Entwicklung von Zirkonen aus einem peralumischen magmatischen Gestein grundsätzlich anders verläuft als jene von Kristallen aus einem kalkalkalischen Granitoid. Im ersten Fall geht die Prismenentwicklung von der Fläche {100} aus, welche laut Periodic-Bond-Chain (PBC)-Theorie (HARTMANN, 1959, 1987; WOENSDREGT, 1992) als F-Form anzusprechen ist (Abb. 6),

während am Beginn der Pyramidenentwicklung sowohl die F-Fläche {101} als auch die S-Fläche {211} stehen. Der weitere Entwicklungsverlauf der Kristalle ist sowohl durch eine Blockade und damit verbundene Größenzunahme der S-Fläche {110} aufgrund der Adsorption von H<sub>2</sub>O-Molekülen (VAVRA, 1994) und Spurenelementen (BENISEK & FINGER, 1993) als auch durch eine kontinuierliche Vergrößerung der S-Fläche {211} gekennzeichnet, welche vermutlich ebenfalls durch Adsorption von Alkalielementen bzw. Spurenelementen hervorgerufen wird (VAVRA, 1994). Die Wachstumsblockade des {110}-Prismas tritt häufig sehr plötzlich und erst gegen Ende der Kristallentwicklung auf, was durch eine Anhäufung und damit verbundene stärkere Wirkung der wachstumssteuerenden Faktoren in der Restschmelze erklärt werden könnte. Die Gesamtentwicklung von Zirkonen aus peralumischen Granitoiden wird demzufolge durch Blockadeeffekte gesteuert und weicht dadurch deutlich von der laut PBC-Theorie theoretischen Morphologie ({100} + {101}) ab. PUPIN (1980) beschreibt für hyperalumische Granitoide aus dem französischen Zentralmassiv eine ähnliche, wenn auch nicht identische, morphologische Entwicklung der Zirkonkristalle (Abb. 7). Wie im hier dargestellten Beispiel wird das Wachstum dieser Kristalle durch eine zunehmende Dominanz der S-Flächen {110} und {211} geprägt. Im Unterschied zu dem in dieser Studie untersuchten peralumischen Granitoid ist jedoch gegen Ende der Entwicklung wiederum ein Trend hin zur stärkeren Ausbildung der F-Form {101} und damit in Richtung zum G-Typ (PUPIN & TURCO, 1972) zu erkennen. Diese Endentwicklung konnte im untersuchten Gestein nicht beobachtet werden (vgl. Abb. 2, 5-A).

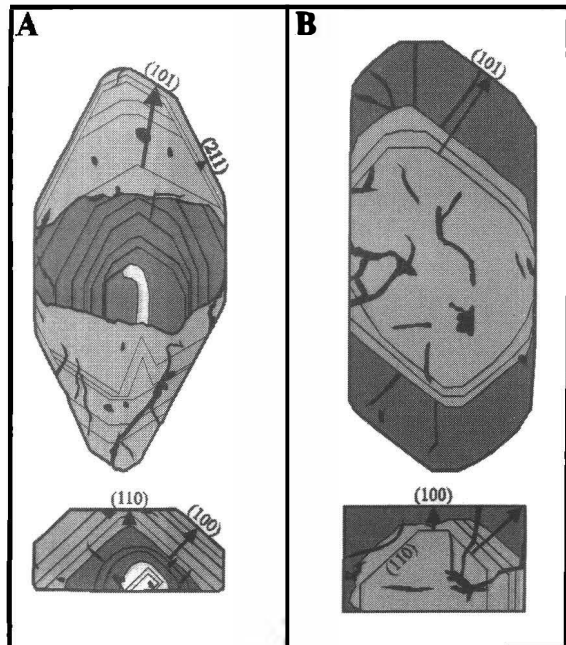


Abb. 4

*Schematische Darstellungen je eines Zirkons aus dem Perlgneis (A) und aus dem Schlierengranit (B) mit ihren Wachstumszonierungen. Pfeile kennzeichnen die Entwicklungstrends der Pyramiden- und Prismenflächen.*

Die morphologische Entwicklung der Zirkone aus dem kalkalkalischen Granitoid startet mit der S-Fläche {110} und der F-Fläche {101}. Nur geringe Adsorption von H<sub>2</sub>O-Molekülen und Spurenelementen führt meist gegen Ende des Kristallisationsprozesses zu einer Erhöhung der Wachstumsrate des {110}-Prismas und zur Entstehung der F-Fläche {100} (BENISEK & FINGER, 1993).

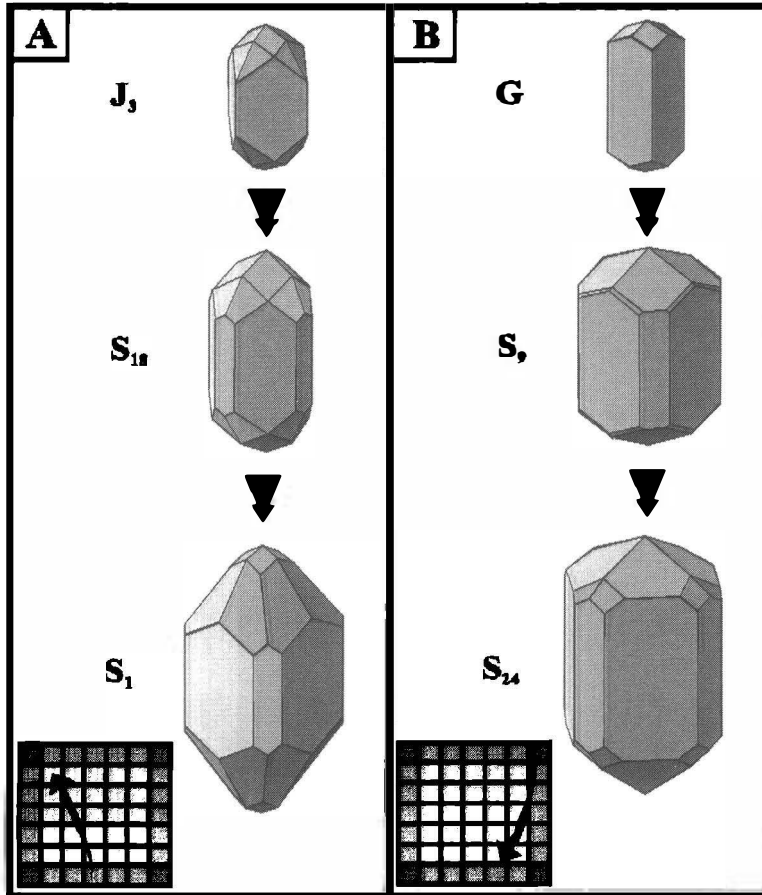


Abb. 5

Darstellung der Entwicklungstrends von Zirkonen aus dem peraluminischen (A) und kalkalkalischen Granitoid (B) mit Hilfe von Kristallmodellen sowie Typologiediagrammen (PUPIN & TURCO, 1972). Zirkone ohne Prismen bzw. mit der Fläche (311) wurden in den Diagrammen nicht berücksichtigt.

Die Pyramidenentwicklung ist häufig durch konstante Wachstumsraten von  $\{101\}$  gekennzeichnet, sodaß lediglich am Ende die S-Form  $\{211\}$  mit untergeordneter flächenmäßiger Ausdehnung in Erscheinung treten kann. Die äußere Kristallmorphologie entspricht annähernd der laut PBC-Theorie "idealen" Form, da sie hauptsächlich von den beiden F-Flächen  $\{100\}$  und  $\{101\}$  aufgebaut wird. Die von PUPIN (1980) beschriebenen Zirkone aus kalkalkalischen Granitoiden zeigen einen der oben beschriebenen Entwicklung genau entgegengesetzten morphologischen Trend (Abb. 5-B, 7). Hier verläuft die Entwicklung von  $\{100\} + \{101\}$  in Richtung  $\{110\} + \{101\}$ , also vom S19, 20-Subtyp in Richtung G-Typ. Der im Rahmen der vorliegenden Studie gezeigte Wachstumstrend, an dessen Ende der D-Typ steht, wurde bislang weder von PUPIN noch in der neueren Literatur beschrieben und kann daher den bereits bekannten morphologischen Trends von Zirkonen aus granitischen Gesteinen hinzugefügt werden.



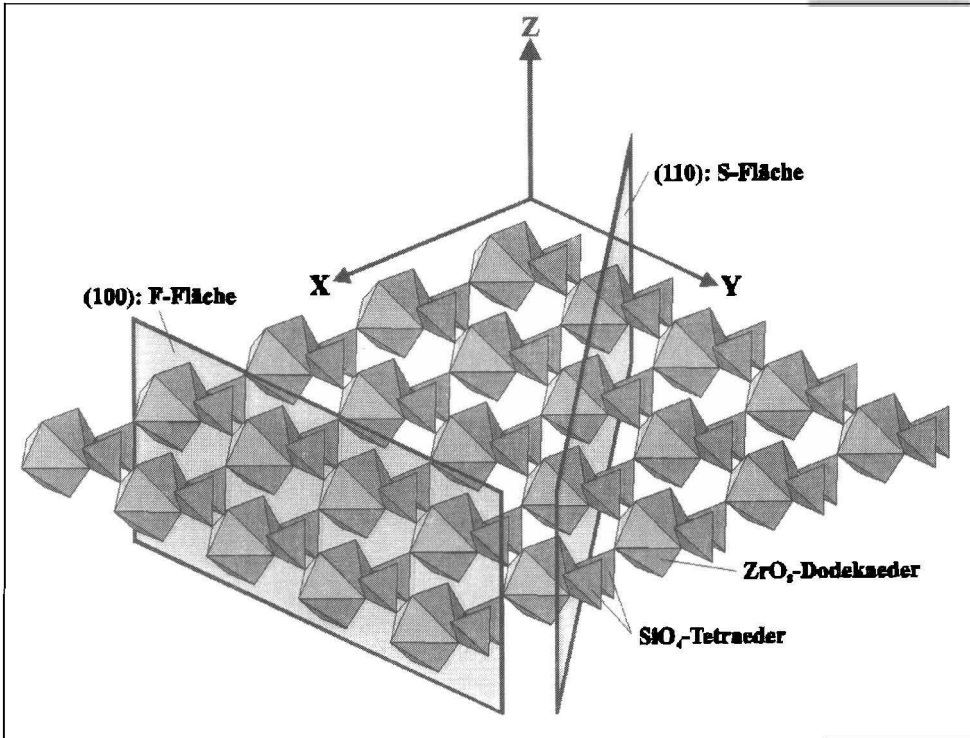


Abb. 6

*Periodic-Bond-Chain (PBC)-Theorie (HARTMANN, 1959) am Beispiel der Prismenflächen von Zirkon. Die PBC-Methode ermöglicht eine Ableitung der wichtigsten Kristallflächen aus der Struktur. Zu diesem Zweck werden die Bindungsketten in der Struktur bestimmt. Die sogenannten F-Flächen werden dann in jenen Richtungen gefunden, wo diese Bindungsketten durch starke Bindungen aneinandergelüpft sind. S-Flächen stumpfen im allgemeinen die Kanten zweier F-Flächen ab. Bei Zirkon ist in Richtung  $[100]$  bzw.  $[010]$  eine durchgehende Bindungskette aus  $ZrO_8$ -Dodekaedern und  $SiO_4$ -Tetraedern zu beobachten. Demzufolge können  $\{100\}$  bzw.  $\{010\}$  als F-Flächen angesprochen werden. In Richtung  $[110]$  liegt hingegen keine durchgehende Bindungskette vor, weshalb  $\{110\}$  einer S-Fläche entspricht. In seiner theoretischen Wachstumsform wird Zirkon lediglich von den beiden F-Flächen  $\{100\}$  und  $\{101\}$  zusammengesetzt (WOENSDREGT, 1992).*

Wenn die vorgestellte Präparationstechnik auch den Nachteil eines hohen zeitlichen und apparativen Aufwandes besitzt, so können mit ihrer Hilfe dennoch fundierte Aussagen über die morphologische Entwicklung von Zirkonkristallen aus beliebigen magmatischen Gesteinen gemacht werden. Wie sich bereits durch Anwendung der Methode auf zwei Granitoide mit unterschiedlichem Chemismus zeigte, sind die Entwicklungstrends der Zirkone noch lange nicht vollständig aufgeklärt. Die eingeführte Technik könnte für diesen Zweck ein weiteres Hilfsmittel darstellen.

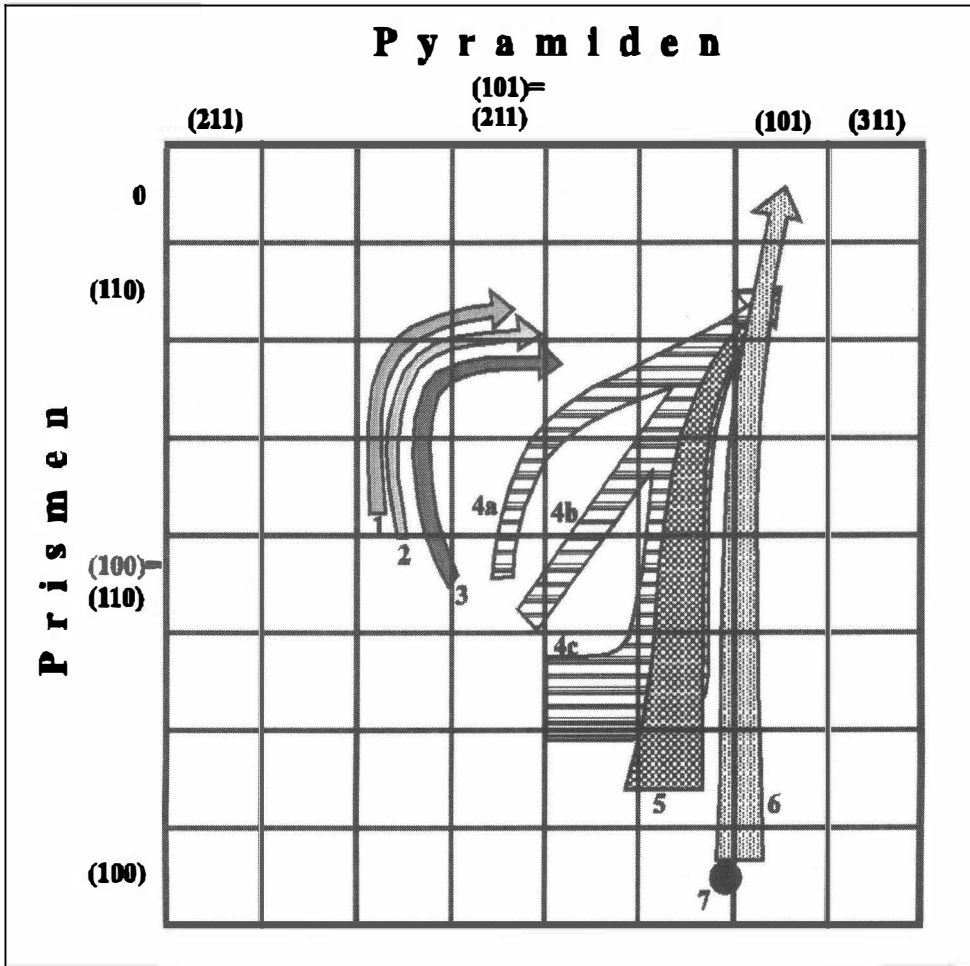


Abb. 7

Typologische Entwicklung von Zirkonen aus verschiedenen granitischen Gesteinen (nach PUPIN, 1980).

- (1) Alumische Leukogranite,
- (2) (Sub)autochthone Monzogranite und Granodiorite,
- (3) Intrusive alumische Monzogranite und Granodiorite,
- (4a-c) Kalkalkalische Granite,
- (5) Subalkalische Granite,
- (6) Alkalische Granite,
- (7) Tholeiitische Granite

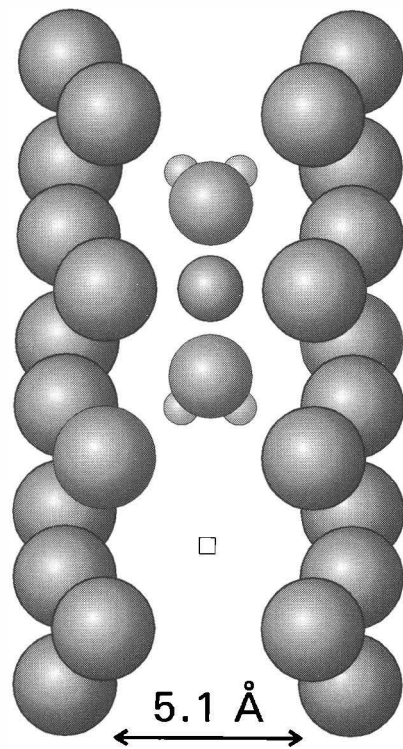
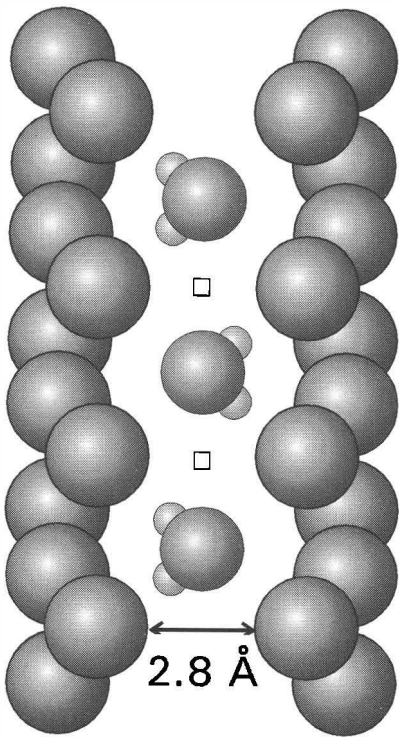
## Literatur

- BENISEK, A. & FINGER, F. (1993): Which factors control the prism tracht of granite zircons. - *Contrib. Mineral. Petrol.*, 114, 441-451.
- CARUBA, R. (1978): Morphologie de zircons synthétiques: corrélations pétrogénétiques. - *Can. Mineral.*, 16, 315-323.
- FRASL, G. (1963): Die mikroskopische Untersuchung der akzessorischen Zirkone als eine Routinearbeit des Kristallingeologen. - *Jb. Geol. B.-A.*, 106, 405-428.
- FRASL, G. & FINGER, F. (1991): Geologisch-petrographische Exkursion in den österreichischen Teil des süd-böhmischen Batholiths. - *Beih. Europ. J. Mineral.*, 3, 23-40.
- HARTMANN, P. (1959): Über die Gleichgewichtsformen einiger Ionenkristalle. - *N. Jb. Min. Monatsh.*, 73, 73-84.
- HARTMANN, P. (1987): Modern PBC theory. In: SUNAGAWA, I. (ed.): *Morphology of crystals*. - Terra Scientific, Tokyo, pp. 269-319.
- HOPPE, G. (1963): Die Verwendbarkeit morphologischer Erscheinungen an akzessorischen Zirkonen für petrogenetische Auswertungen. - *Abhandlungen der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Klasse für Bergbau, Berlin*.
- FUCHS, G. & MATURA, A. (1976): Zur Geologie des Kristallins der südlichen Böhmisches Masse. - *Jb. Geol. B.-A.*, 119, 1-43.
- PATERSON, B.A., STEPHENS, W.E. & HERD, D.A. (1989): Zoning in granitoid accessory minerals as revealed by backscattered electron imagery. - *Min. Mag.*, 53, 55-61.
- POLDERVAART, A. (1956): Zircon in rocks: 2. Igneous rocks. - *Am. J. Sci.*, 254, 521-554.
- PUPIN, J.P. (1980): Zircon and granite petrology. - *Contrib. Mineral. Petrol.*, 73, 207-220.
- PUPIN, J.P. & TURCO, G. (1972): Une typologie originale du zircon accessoire. - *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.*, 95, 348-359.
- SUNAGAWA, I. (1984): Growth of crystals in nature. In: SUNAGAWA, I. (ed.): *Materials science of the Earth's interior*. - Terra Scientific, Tokyo, pp. 63-105.
- VAVRA, G. (1990): On the kinematics of zircon growth and its petrogenetic significance: a cathodoluminescence study. - *Contrib. Mineral. Petrol.*, 106, 90-99.
- VAVRA, G. (1994): Systematics of internal zircon morphology in major Variscan granitoid types. - *Contrib. Mineral. Petrol.*, 117, 331-344.
- VENIALE, F., PIGORINI, B. & SOGETTI, F. (1968): Petrological significance of accessory zircon in the granites from Baveno, M. Orfano and Alzo (North Italy). - *Proc. 23<sup>rd</sup> Int. Geol. Congr.*, 13, 243-268.
- WOENSDREGT, C.F. (1992): Computation of surface energies in an electrostatic point charge model: II. Application to zircon. - *Phys. Chem. Mineral.*, 19, 59-69.

bei der Redaktion eingegangen: 31. Mai 1999

revidierte Fassung angenommen: 30. Juni 1999

# VORTRÄGE



**DER ALBANISCHE MIRDITA-OPHIOLITH UND SEINE  
PGE-ANREICHERUNGEN**

von

**K.P. Burgath**

Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR)  
Stilleweg 2, D-30655 Hannover  
E-Mail Adresse: k.burgath@bgr.hannover.de

Vortrag vor der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft  
gehalten am 20. Oktober 1998 in Wien und am 21. Oktober 1998 in Salzburg

**Zusammenfassung**

Der östliche Bereich des Mirdita-Ophioliths in Albanien ist durch Anreicherungen von Platingruppenelementen (PGE) gekennzeichnet, welche in vier Niveaus der Ophiolith-"Pseudostratigraphie" konzentriert sind: in Chromititen des tieferen und höheren Mantelbereiches (Niveaus 1 und 2), in der Mantel-Kruste-Übergangszone (Niveau 3) und in "finalen" Cr-reichen Chromititen der oberen ultramafischen Kumulatzone (Niveau 4).

Das Verhältnis  $\Sigma \text{Pt} + \text{Pd} + \text{Rh} / \Sigma \text{Os} + \text{Ir} + \text{Ru}$  steigt von Werten  $< 1$  (tiefstes Niveau) auf Werte  $> 40$  im höchsten Niveau an. Die größten Anreicherungen treten in den Niveaus 3 (Vorkommen Krasta mit Pd-Gehalten bis zu 6 ppm in Pentlandit-führendem Dunit) und 4 auf (Vorkommen Bregu i Bibes mit Pt-Konzentrationen bis 25 ppm in Orthopyroxen-Chromitit).

Die Pd-Gehalte in Krasta sind vermutlich in Basismetallsulfiden gebunden (nach PIXE-Untersuchungen aber offenbar nicht in Pentlandit), während die Pt-Gehalte in Bregu i Bibes durch eigene PGM repräsentiert sind. Das Vorherrschen von Ir-armem  $\text{Pt}_3\text{Fe}$  (hauptsächlich als Einschlüsse in Chromit) in Bregu i Bibes zeigt an, daß die Entstehung dieser Mineralisation auf eine S-arme Schmelze unter oszillierendem Sauerstoffpartialdruck zurückzuführen ist: frühe Entfernung des Ir aus dem System bei steigender  $f\text{O}_2$  (vermutlich in Verbindung mit der Entstehung der Mantel-Chromitite), Anreicherung des Pt in der Schmelze und Ausfällung bei erneutem Anstieg der  $f\text{O}_2$  mit Ausfällung der "finalen" Chromitite in der ultramafischen Kumulatfolge.

Die Assoziation von chromreichen Chromiten mit Pt-Mineralen in Bregu i Bibes (Lagerstätteninhalt überschlägig auf 10–15 t Pt berechnet) eignet sich für einen selektiven Kleinbergbau auf kooperativer Basis. Die Entwicklung der PGE-Verteilung im Mirdita-Ophiolith und die Untersuchungsergebnisse aus Bregu i Bibes weisen ferner darauf hin, daß hier ein grundsätzliches Entwicklungsprinzip vorliegt, das neue Prospektionsperspektiven für PGE auch in anderen "Supra-Subduktions"-Ophiolithen eröffnen könnte. Über erste positive Hinweise in anderen Balkan-Ophiolithen wird berichtet.

## Summary

The eastern part of the Mirdita ophiolite in Albania is characterized by concentrations of platinum-group elements (PGE) in four levels of the ophiolite "pseudostratigraphy": in chromitites of the lower and upper part of the mantle section (levels 1 and 2), in the mantle-crust transition zone (level 3) and in the uppermost chromitites of the cumulate sequence (level 4). The ratio of (Pt+Pd+Rh) to (Os+Ir+Ru) increases strongly from the lowermost to the uppermost level (from  $< 1$  to  $> 40$ ). The most important concentrations are in level 3 (occurrence of Krasta with Pd contents up to 6 ppm in pentlandite-bearing chromitiferous dunite) and in level 4 (occurrence of Bregu i Bibes with Pt contents up to 25 ppm in orthopyroxene chromitite).

The Pd content in Krasta is probably incorporated in BMS (but obviously, after PIXE results, not in pentlandite!). The Pt content in Bregu i Bibes, on the contrary, is represented by discrete PGM (mainly inclusions of Ir-poor  $Pt_3Fe$  in chromite). This indicates a formation from a sulfur-poor melt under oscillating  $fO_2$ : previous elimination of Ir at increasing  $fO_2$  from the system (probably connected with the formation of chromitites in the mantle section), progressive enrichment of Pt in the residual melt and precipitation in the course of a new increase of  $fO_2$  and formation of the chromitites in the ultramafic cumulate sequence.

The association of Cr-rich chromite and Pt-dominated PGM in Bregu i Bibes is suitable for small-scale mining on a cooperative base (Pt tonnage estimated at 10-15 tons). The distribution of PGE in the Mirdita ophiolite and the results from the investigation in Bregu i Bibes indicate a fundamental principle of evolution and point at similar possibilities of PGE enrichment in other ophiolites of the "supra-subduction"-type. First positive indications from ophiolites of the Balkan region are presented.

## Einführung

Ophiolithe sind – im Vergleich zu schichtigen Intrusionen (Beispiele: Bushveld, Stillwater) – im allgemeinen arm an Platingruppenelementen (PGE). Das Chondrit-normierte PGE-Spektrum der Ophiolithe (Beispiel Türkei; PAGE et al., 1984) zeigt außerdem, daß die Elemente Pt, Pd und Rh (PPGE) noch stärker als Ru, Os und Ir (IPGE) abgereichert sind ( $\Sigma PPGE_{CN} / \Sigma IPGE_{CN} < 0.2$ ; vgl. Beispiele ostmediterranean Ophiolithe in LORD, 1991) Variationen der PGE-Gehalte in den verschiedenen Gesteinen einer Ophiolith-Sequenz zeigen ferner, daß offenbar eine Fraktionierung der IPGE in früh ausgeschiedenen Chromititen innerhalb des unteren Abschnitts ("refraktärer Mantel") erfolgt, während die PPGE in der Restschmelze verbleiben und im oberen Abschnitt undeformierte ultramafische Kumulate und Gabbros leicht angereichert werden (OSHIN & CROCKET, 1982).

Zu den wenigen Ophiolithen weltweit mit deutlicher Anreicherung der PPGE (Acoje-Abschnitt im Zambales-Ophiolith, Philippinen; ORBERGER et al., 1988; Teile des Shetland-Ophioliths; PRICHARD et al., 1986; Pirogues-Zone im New Caledonia-Ophiolith; AUGÉ & MAURIZOT, 1995) gehören auch Teile des Mirdita-Ophioliths in Albanien (ÇINA, 1989).

Dieses Gebiet und seine PGE-Mineralisationen werden im folgenden charakterisiert.

## Bau und Entwicklung des Mirdita-Ophioliths

Der Mirdita-Ophiolith bildet als "interner" (östlicher) Teil, zusammen mit einem westlich vorgelagerten Sedimentsstreifen ("externer" Teil) die geologische Großeinheit der "Albaniden". Die Albaniden nehmen den albanischen Teil einer Zone ein, die sich in südöstlicher Richtung von Bosnien-Herzegowina über Montenegro und Albanien bis nach Attika in Griechenland erstreckt. Die Albaniden werden im Osten – getrennt durch die Ophiolith-reiche Vardar-Zone – von den Dinariden flankiert. Zwischen den Albaniden und der Vardar-Zone ist noch der "Korabi-Pelagonische Zwischenblock" eingeschaltet. Im Westen werden die (externen) Albaniden durch die Apulische Platte begrenzt (Abbildung 1).

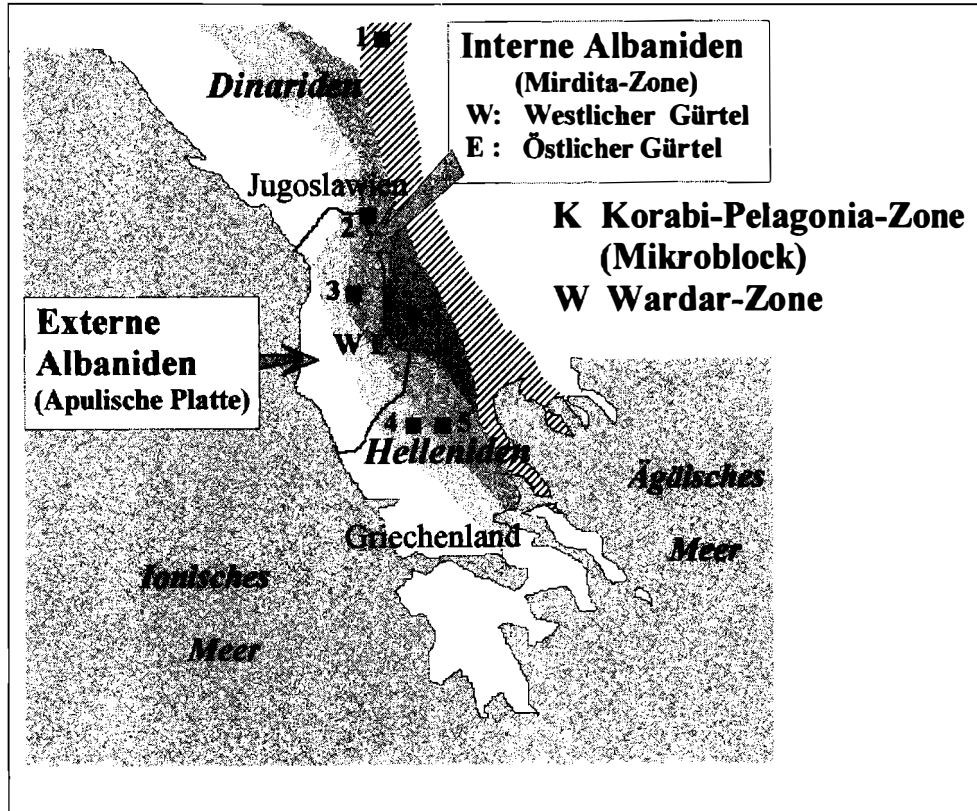


Abbildung 1

Geologische Großeinheiten der westlichen Balkan-Halbinsel. 1-5: PGE-Anreicherungen in Ophiolithen. 1: Veluce-Komplex, Jugoslawien (Pt); 2: Bregu i Bibes, Tropoja-Zone, Mirdita-Ophiolith, Albanien (Pt); 3: Krasta, Qaf Dardhe und Cerruja, Bulqiza-Zone, Mirdita-Ophiolith, Albanien (Pd, Pt); 4: Korydallos, Pindos-Ophiolith, Griechenland (Pt); 5: Chromion, Vourinos-Ophiolith, Griechenland (Pt).

Die Entwicklung der Albaniden ist in mehreren Abschnitten erfolgt (ausführliche Darstellungen in KODRA et al., 1995, 1996):

#### Mitteltrias (Ladin) bis Obertrias

Bildung von Grabenstrukturen und Becken in der Kontinentalkruste zwischen der Gjallika-Plattform (im Osten) und der Hajmali-Plattform (im Westen). Am Grabenrand (sub-)alkalischer Magmatismus in Verzahnung mit Sedimenten.

#### Obertrias bis Mitteljura

Ausweitung der pelagischen Beckenzone bis zur Ausbildung eines "Mirdita-Ozeans" mit unterlagernder ozeanischer Kruste des MOR-Typs. Wenig später Entwicklung einer longitudinalen Transform-Störung und intramarine Subduktion gegen Ost (oder West ?) sowie "Forearc-Spreading": Entwicklung einer ozeanischen Kruste des Typs "Supra-Subduktion" mit Inselbogen-Tholeiiten (IAT).

#### Mitteljura (Bathonium/Callovium)

Bedeckung der westlichen und östlichen Ozeanboden-Vulkanite mit Radiolariten

#### Spätjura bis Unterkreide

Entstehung des Mirdita-Ophioliths: Schließung des Mirdita-Ozeans und Doppelvergenz der Ozeankruste auf die Kontinentalränder (im Westen: Adriatische Platte, im Osten: Rhodopen); Obduktionsmetamorphose mit Entwicklung von "metamorphic soles" an der Basis der Ophiolithschuppen (zeitlicher Rahmen: nach K/Ar- und Ar/Ar-Datierungen von Amphibol: 173–164 Ma).

#### Oberster Jura (Tithon) bis Unterkreide

Ablagerung von Flysch auf den Ophiolithschuppen; Hebung der Ophiolithzonen mit Bildung von Fe-Ni-Lateriten und Bauxiten (auf benachbarten Trias-Jura-Karbonatgesteinen).

Die beschriebene Entwicklung geht von der Annahme eines eigenständigen "Mirdita-Ozeans" im Mitteljura aus. In anderen Interpretationen wird der Mirdita-Ophiolith als ein nach Westen abgescherter Teil der Vardar-Ophiolithzone bzw. als ein nach Osten abgescherter Teil des Pindus-Ophioliths verstanden (Darstellungen in KODRA et al., 1995).

### **Abfolge innerhalb des Mirdita-Ophioliths**

Der Mirdita-Ophiolith besteht aus zwei N-S verlaufenden Gürteln (Abbildung 2), die sich vor allem im nördlichen Albanien deutlicher unterscheiden. Die Gürtel werden von mehreren, etwa SW-NE streichenden Transversalstörungen durchsetzt und in Blöcke unterschiedlicher Mächtigkeit zerlegt.

Die beiden Gürtel weisen die typische "Pseudostratigraphie" von Ophiolithen (COLEMAN, 1977) auf: Peridotite mit Tektonitgefüge im unteren Teil (Mantelabschnitt), ultramafische bis mafische Kumulate und Vulkanite oberhalb der "petrologischen Moho" (Krustenabschnitt).



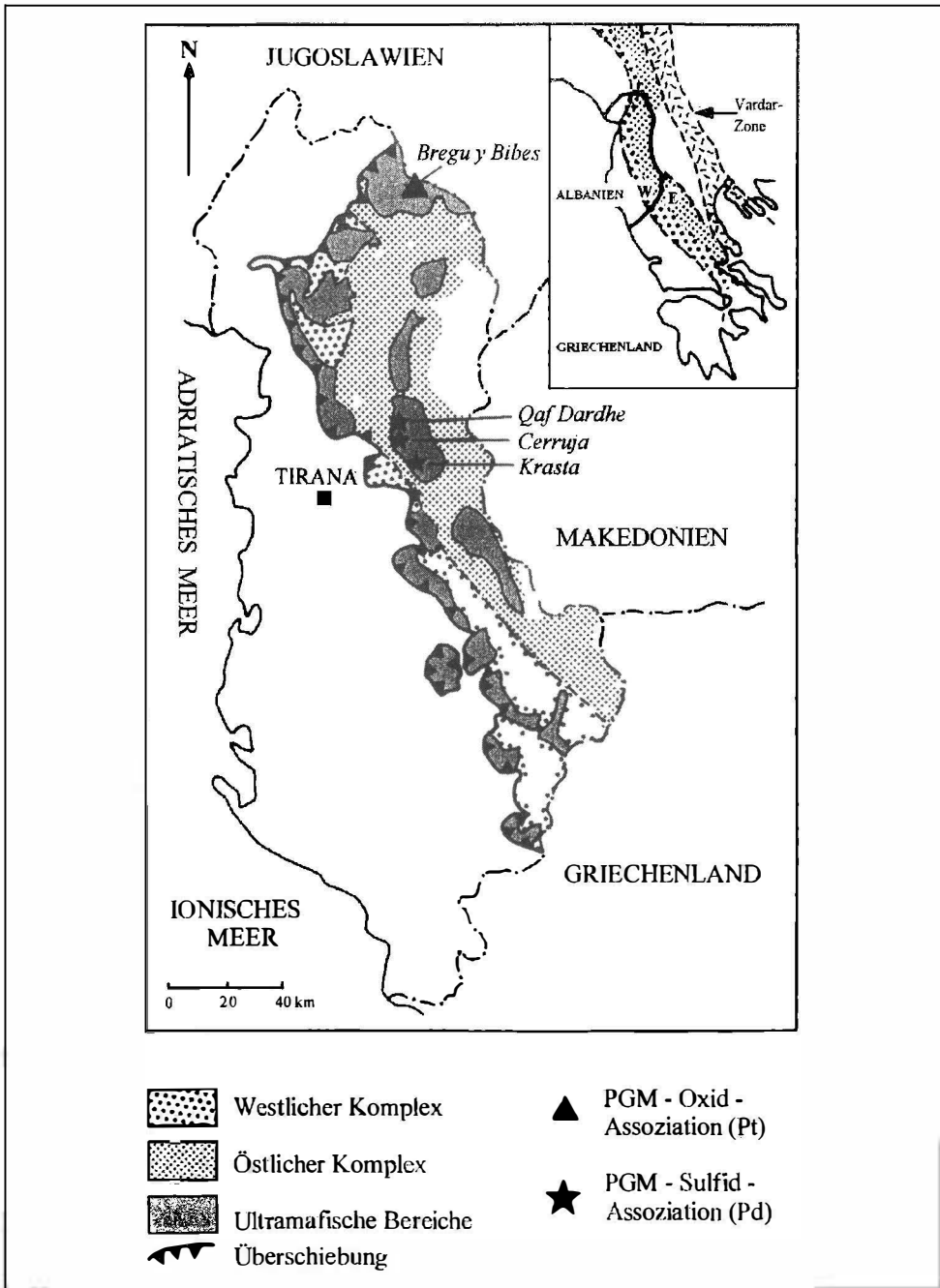


Abbildung 2

Übersichtskarte des Mirdita-Ophioliths, Albanien.

Der westliche Ophiolithgürtel erreicht eine maximale Mächtigkeit von nur wenig über 2 km, während der östliche Zug – vor allem im nördlichen Teil – Mächtigkeiten > 14 km erreichen kann. Die Abfolgen innerhalb der beiden Ophiolithgürtel sind in Abbildung 3 dargestellt. Sie zeigen signifikante Unterschiede, welche auf unterschiedliche Entstehungsbedingungen schließen lassen.

Im westlichen Ophiolithgürtel deuten die wenig verarmten Mantelperidotite mit unbedeutenden Chromit-Vererzungen, eine ultramafische Kumulatsequenz, die vorherrschend Klinopyroxen und Olivin (statt Orthopyroxen) führt, und Olivin-führende Ferrogabbros, die von Ti-Basalten mit unbedeutenden Cu-Fe-Sulfid-Vererzungen überlagert werden, darauf hin, daß die Abfolge in einer MOR-Situation (Mid Ocean Ridge) entstanden ist.

Der Basisteil des östlichen Ophiolithzuges wird von stärker verarmten Mantelperidotiten (Harzburgit, Dunit) aufgebaut. Im Dunit treten z.T. sehr große Chromitvererzungen des Cr-reichen Typs auf. Darüber, im "Supra-Moho"-Abschnitt, folgen massige Dunitkörper mit Chromititen, Ortho- und Klinopyroxeniten. Der nächstfolgende Abschnitt in der Sequenz (Gabbrozone) zeigt – im Gegensatz zum westlichen Gürtel – mächtige Plagiogranit-Einschaltungen. Auch der (sub)vulkanische Abschnitt weist deutliche Unterschiede zum westlichen Ophiolithzug auf: Ti-reichen MOR-Basalten (an der Basis) folgen Mg-Basalte und -Andesite, welche von Andesiten bis Rhyolithen überlagert werden. In diese Sequenz sind große Sulfidmineralisationen eingeschaltet. Alle diese Kennzeichen weisen auf die Entstehung des östlichen Ophiolithzuges in einer "Supra-Subduktions"-Position hin (Forearc Rifting).

Ergänzend ist aber zu bemerken, daß die gemeinsame Grenze der beiden Ophiolithgürtel z.T. nur als unscharfe Übergangszone entwickelt ist (z.B. im nördlichen Teil des Mirdita-Ophioliths). Ferner ist aus dem geologischen Befund und radiometrischen Daten zu schließen, daß der "Mirdita-Ozean" mit Rifting und anschließender Subduktion offenbar nur kurze Zeit bestanden hat (Obertrias/Unterjura bis Oberjura/Unterkreide; KODRA et al., 1995). Daraus leitet sich ab, daß dieser "Mirdita-Ozean" nur ein schmales, von Kontinentalrändern eingefafßtes Meeresbecken gewesen ist, in welchem sich dennoch – vielleicht durch unterschiedliche tektonische Vorzeichnung und Variationen des unterlagernden Mantels – unterschiedliche Ozeankrusten-Typen entwickeln konnten. Eine zusätzliche Schwierigkeit für die Interpretation der gesamten Mirdita-Ophiolithzone ergibt sich aus neuen Befunden, welche belegen, daß die Zusammensetzung der beiden Ophiolithgürtel im Verlauf ihres Streichens (N-S) variiert. Im südlichen Albanien jedoch konvergieren die beiden Gürtel und gehen ineinander über (HÖCK et al., 1998).

### **Platingruppenelement (PGE)-Anreicherungen im Mirdita-Ophiolith**

Ein weiterer signifikanter Unterschied zwischen den beiden Gürteln des Mirdita-Ophioliths ist die Konzentration von PGE-Anreicherungen auf den östlichen "Supra-Subduktions"-Komplex (Abbildung 2). Vier Stockwerke der PGE-Anreicherung wurden bisher innerhalb der östlichen Sequenz festgestellt (OHNENSTETTER et al., 1991; NEZIRAJ, 1992; KARAJ, 1992; ÇINA et al., 1995; TURKU, 1996; eigene Befunde). Diese (in Abbildung 3 angegebenen) Stockwerke und ihre Mineralassoziationen sind:

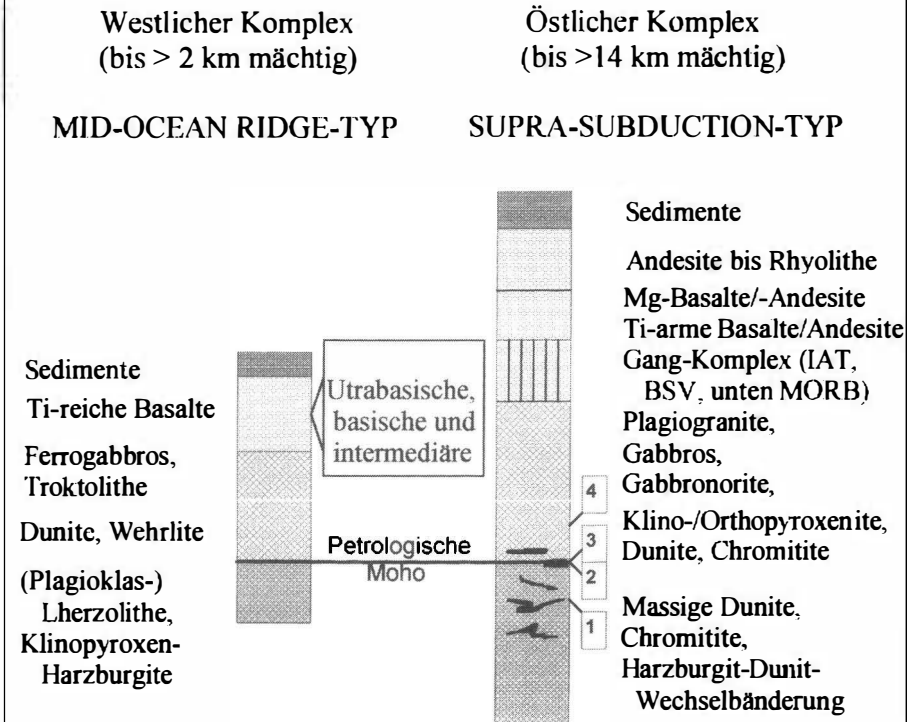
1. Die mit Duniten assoziierten Chromitite des tieferen Mantelbereiches. Platingruppenminerale (PGM) ausschließlich der Os-Ir-Ru-Gruppe (Ir-reiches Osmium, Iridium, Ru-Iridosmium und die Sulfide Laurit und Erlichmanit), welche – z.T. in Assoziation mit Klinopyroxen und Klinoamphibol – in Chromitkörnern eingeschlossen sind. Die Pt- und Pd-Gehalte der Gesteinsproben aus diesem Bereich liegen unter 26 resp. 3 ppb. Das Verhältnis  $\Sigma$  PPGE /  $\Sigma$  IPGE ist < 1 (Tabelle 1).
2. Die Chromitite des obersten Mantelbereiches (Dunit-Harzburgit-Folge). PGM der Os-Ir-Ru-Gruppe (elementares Osmium, Legierungen von Ir-Os-Rh-Pd, Ru-Ni, ferner die Sulfide Laurit, Erlichmanit und Cuproiridsit, außerdem die Sulfarsenide Ruarsit und Irarsit); dazu PGM des Pt (Platarsit, Sperryolith), des Rh (Cuprorhodsit) und des Pd (Braggit, Palladoarsenid). Diese PGM treten als Einschlüsse in Chromit und, zusammen mit BMS (Pentlandit, Millerit), interstitial zwischen Chromitkörnern auf. Pt und Pd zeigen gegenüber dem Bereich 1 eine deutliche Anreicherung (bis 490 resp. 330 ppb); ferner liegt das Verhältnis  $\Sigma$  PPGE /  $\Sigma$  IPGE mit 0.7 deutlich höher (Tabelle 1).
3. Die "Transition-zone"- (oder "Supra-Moho"-) Dunite. PGM selten (Pd-Bi- und Pd-Cu-Au-Legierungen, Daomanit [(Cu,Pd)<sub>3</sub>Au<sub>2</sub>] und Osmium); Anreicherung von PGE – besonders von Pd in Chromit- und Pentlandit-reichem Kumulusdunit (Pentlandit, zusammen mit Cu-Fe-Sulfiden, in Form kleiner Einschlüsse in Chromit, oder in Form größerer Körner interstitial zwischen den Chromitkörnern). Die Pd-Gehalte in Erzproben erreichen im Einzelfall bis 6 ppm (Mittel um 2 ppm). Das Pt/Pd-Verhältnis liegt unter 0.5. Weitere Angaben finden sich in Tabelle 1.
4. Die Chromitite innerhalb der ultramafischen Kumulatfolge (Kumulus-Dunite und Orthopyroxenite). Diese PGE-Anreicherung ist bisher nur aus dem nördlichsten Abschnitt des östlichen Ophiolithzuges bekannt. Sie ist gekennzeichnet durch das Auftreten zahlreicher PGM (vorherrschend Pt-Fe-Legierungen). Die Pt-Gehalte von Erzproben liegen im Mittel bei 6 ppm und erreichen in einzelnen Proben 25 ppm. Das Pt/Pd-Verhältnis variiert zwischen 0.1 und 43.5 (Mittel 16.1). Weitere Angaben finden sich in Tabelle 1.

<b>PGE-Anreicherung</b>	<b>Gestein</b>	<b><math>\Sigma</math> PGE</b>	<b>Pt (ppb)</b>	<b>Pd (ppb)</b>	<b><math>\Sigma</math> (Ru+Ir+Os)</b>	<b>(Pt+Pd+Rh)/ (Ru+Ir+Os)</b>
<b>Niveau 1</b>	<b>Chromitite des tieferen Mantels Großlagerstätte Bulqiza</b>	<b>bis 25</b>	<b>&lt; 3</b>	<b>bis 32</b>	<b>bis 345</b>	<b>0.08</b>
		<b>85</b>	<b>&lt; 32</b>	<b>360</b>	<b>491</b>	<b>0.37</b>
<b>Niveau 2</b>	<b>Chromitite des obersten Mantelabschnitts</b>	<b>bis 490</b>	<b>bis 330</b>	<b>bis 1220</b>	<b>bis 2040</b>	<b>0.7</b>
<b>Niveau 3</b>	<b>Transition-Zone-Chromitite (mit Sulfiden)</b>	<b>bis 820 (2800)</b>	<b>bis 2500 (5900)</b>	<b>bis 180 (110)</b>	<b>bis 3450 (Ø Mittelwerte 2835)</b>	<b>22 (Ø Mittelwerte)</b>
<b>Niveau 4</b>	<b>Chromitite der Kumulatzone (Bregu i Bibes)</b>	<b>bis 25400</b>	<b>bis 1600</b>	<b>bis 550</b>	<b>bis 28600 (Ø Mittelwerte: 7050)</b>	<b>47 (Ø Mittelwerte)</b>

*Tabelle 1*

*Verteilung der Platingruppenelemente in den Anreicherungs-zonen im östlichen Mirdita-Ophiolith, Albanien (nach ÇINA et al., 1995; und eigenen Befunden).*

## Mirdita - Ophiolith, Albanien



### Wesentliche petrographische und metallogenetische Unterschiede zwischen den Komplexen

- |  |   |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>- im vulkanischen Komplex:<br/>nur Ti-reiche Basite.<br/>Mit kleinen Cu-Mineralisationen</li> <li>- Pyroxen in den 'Supra-Moho'-<br/>Gesteinen: <u>nur</u> Klinopyroxen</li> <li>- wenige, meist Al-reiche Chromitite, mit geringen PGE-Gehalten</li> <li>- Mantelgesteine schwach verarmt</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- im (sub-)vulkanischen Komplex:<br/>Ti-reiche Basite bis Ti-arme Rhyolithe.<br/>Mit großen Cu-Mineralisationen</li> <li>- Pyroxen in den 'Supra-Moho'-<br/>Gesteinen: Klino- <u>und</u> Orthopyroxen</li> <li>- viele Cr-reiche Chromitite, mit PGE-Mineralisationer <b>1</b> - <b>3</b> (sulfid-betont)<br/><b>4</b> (sulfid-arm)</li> <li>- Mantelgesteine stark verarmt</li> </ul> |
|--|---|

Abbildung 3

Sequenz im westlichen und östlichen Gürtel des Mirdita-Ophioliths, Albanien (modifiziert nach KARAJ, 1992; BORTOLOTTI et al., 1996; und GJATA et al. [unveröff. Mskr.]).

Aus Tabelle 1 geht hervor, daß die Gesamtsumme der PGE und das Verhältnis  $\Sigma$  PPGE/ $\Sigma$  IPGE vom untersten zum obersten Stockwerk der PGE-Anreicherung stark ansteigen. Daraus läßt sich bereits schließen, daß während der magmatischen Entwicklung der Mirdita-Ophiolithabfolge eine Fraktionierung der PGE erfolgt ist. Während die IPGE offensichtlich in den Chromititen des Mantelteils zurückgehalten wurden, ist eine Anreicherung der PPGE in der Schmelze erfolgt. Die ungleichsinnige Variation der Pt/Pd-Verhältnisse (Anstieg bis zum Stockwerk 2, Abnahme im Stockwerk 3 und starker Anstieg zum Stockwerk 4) zeigt aber auch eine Entkoppelung der PPGE mit fortschreitender Entwicklung an. Während Pd besonders in den Ni-Fe-Sulfid-reichen Zonen der unteren ultramafischen Kumulate konzentriert wurde, reicherte sich Pt weiter an und wurde in den obersten Chromit-Anreicherungs-zonen der Mirdita-Abfolge fixiert. Diese – in Ophiolithkomplexen zu den Ausnahmen zählenden – Anreicherungen von Pt und Pd werden durch die (derzeit) subökonomischen Mineralisationen von Bregu i Bibes (Pt) und Krasta (Pd) repräsentiert. Sie werden nachfolgend beschrieben.

### **Die Platin- (Palladium-) Anreicherung in Chromititen von Bregu i Bibes (Tropoja-Ophiolithzone)**

#### **A. Geologische Situation**

Dieses Vorkommen liegt im nördlichsten, vermutlich mächtigsten Segment (Tropoja-Komplex) des östlichen Mirdita-Ophiolithgürtels. Im unmittelbaren Bereich von Bregu i Bibes (Abbildung 4) lagert eine Abfolge von ultramafischen Kumulaten (Dunite, Ortho- und Klinopyroxenite) und hangenden Gabbros über den Mantelperidotiten (die geologische Gesamtsituation ist jedoch bisher nicht eindeutig geklärt; vgl. dazu das Schlußkapitel). Die Pt-(Pd-) Anreicherung liegt im Übergangsbereich von basalem Dunit zu Orthopyroxenit. Über diese Mineralisation, die in den Jahren vor 1990 mit zahlreichen Schürfen, Bohrungen und Stollen exploriert wurde, liegen bereits mehrere einschlägige Beschreibungen vor (ÇINA, 1989; BOSHNJAKU, 1991; NEZIRAJ, 1992).

Die Pt-(Pd-) Anreicherung ist an Chromit-reiche Zonen im o.g. Übergangsbereich gebunden. Dieser Übergangsbereich (Abbildung 3, Mineralisation 4) ist nach detaillierten Aufnahmen in den wiedergewältigten Schürfen sehr komplex aufgebaut und zeigt eine Wechselfolge von Dunit, Orthopyroxen-Dunit, Olivin-Websterit, Ortho- und Klinopyroxenit. Die subkonkordante Folge wird von schmalen Gabbro- und Noritzonen durchsetzt (vermutlich Gänge). In den Dunit- und Orthopyroxenit-Bereichen treten häufig Anreicherungen von Chromit in unterschiedlicher Konzentration auf (Sprenkel-, Schlieren- und massige Chromitite). Besonders auffällig sind grobkörnige Orthopyroxen-Chromit-”Pegmatite” (grobkörniger Orthopyroxen mit feiner-körnigem Chromit-Zwischenmittel), die sich subkonkordant in die Abfolge einfügen.

#### **B. Geochemischer Befund**

Die analytische Untersuchung zahlreicher Schlitzproben in 1m-Segmenten über die Abfolge (Methoden: RFA, PGE mit ICP-MS und INAA nach Ni-Sulfid-Voranreicherung) ergab eine eindeutige positive Beziehung zwischen der Chromit-Konzentration und dem PGE-Gehalt (Abbildung 5; Maximalgehalte: 4.3 ppm Pt bei 19.2 Gewichts% Cr; Pt-Mittelwert von 51 Schlitzproben: 0.86 ppm). Untergordnet sind auch die anderen PGE (vor allem Pd) vorhanden. In Chromitit-Einzelprouben (massiger Typ) aus Orthopyroxen-Chromititen wurden bis zu 25 ppm Pt festgestellt.

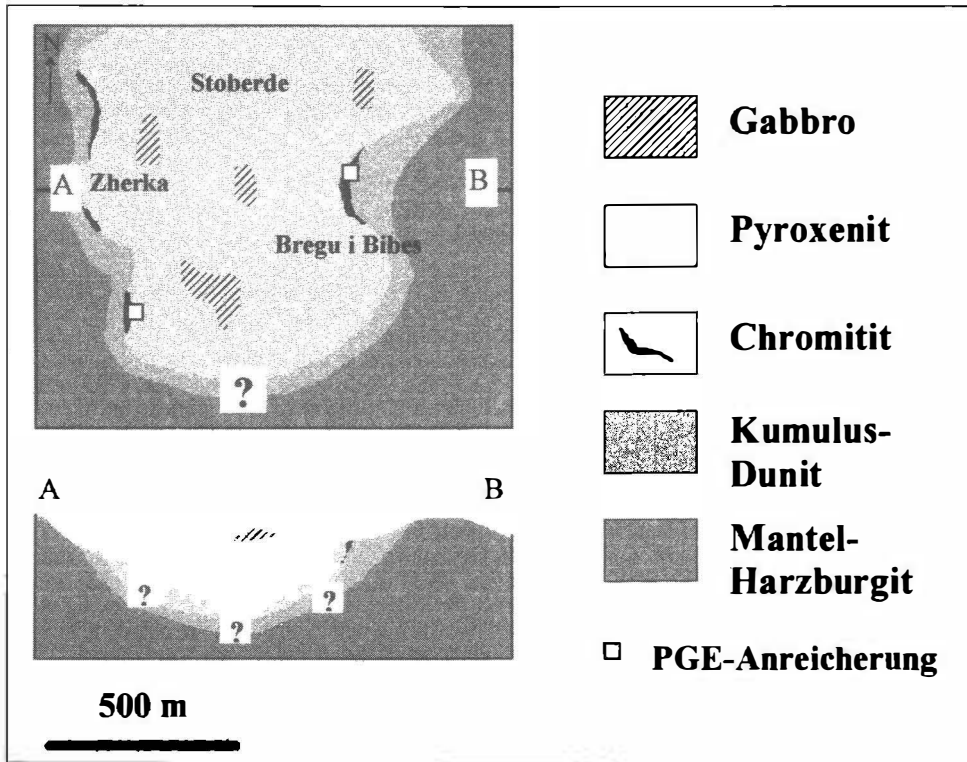


Abbildung 4

Geologische Übersichtskarte des Gebietes von Stoberde-Bregu i Bibes, Tropoja-Zone, Mirdita-Ophiolith (modifiziert nach BOSHNJAKU, 1991).

Die Untersuchung von 21 Chromitit-Proben ergab ein  $Pt / \Sigma PGE$ -Verhältnis von 0.12 bis 0.92 (Mittelwert 0.81) und ein mittleres  $Pt/Pd$ -Verhältnis von 22 (Variation: 0.1 bis 52.5). Für das Verhältnis von  $\Sigma PPGE (Pt+Rh+Pd) / \Sigma IPGE (Os+Ir+Ru)$  wurde ein Mittelwert von 46 bestimmt. Erzmikroskopische Untersuchungen und eine Massenbilanz für Platin (Vergleich von Modalanalysen mit analytischen Daten) belegen, daß das Pt – und sehr wahrscheinlich auch die anderen PGE – ausschließlich in eigenen PGM gebunden sind (BURGATH et al., 1997 a,b). Das weitaus häufigste PGM ist eine Pt-Fe-Legierung (angenähert Isoferroplatin ( $Pt_3Fe$ ) mit einer mittleren Zusammensetzung von 69 at % Pt und 24 at % Fe, dazu bis 0.5 at % Ru und 6.3 at % Pd, bis 3.7 at % Rh, aber nur bis 0.5 at % Ir).

### C. Die PGM und ihre texturellen Positionen

Die PGM treten in vier texturellen Positionen auf (NEZIRAJ, 1992; BURGATH et al., 1997a):

- (1) Mono- und polyphase Einschlüsse innerhalb von Chromit und randlich eingewachsen in Chromit (häufigstes Auftreten, z.T. in Vergesellschaftung mit Hydrosilikaten); PGM:  $Pt_3Fe$  und – deutlich untergeordnet – Pt-Ru-(Os, Fe-) Legierungen, Pt-(Pd, Rh, Ir, Ni, Cu-) Sulfide; Os(-Ru),  $RuS_2$  und  $OsS_2$ ;

- (2) Einschlüsse in primären Silikaten:  
selten; PGM: Pt<sub>3</sub>Fe, Pt<sub>2</sub>FeCu und Cu-haltiges PGE-Sulfarsenid;
- (3) Interstitiale Position (PGM zwischen Chromit- und Silikatkörnern):  
Pt-Fe, Pt, dazu verschiedene Pt-(Fe-) Cu-, Pt-Ni-Fe- und Pd-Cu-Legierungen, außerdem Pd- und Rh-Telluride, -Arsenide und -Sulfarsenide, jedoch keine Os- und Ru-Phasen;
- (4) Auf Rissen in Chromit:  
PGM: Pt<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>, PtAs<sub>2</sub> und PdCu<sub>3</sub>.

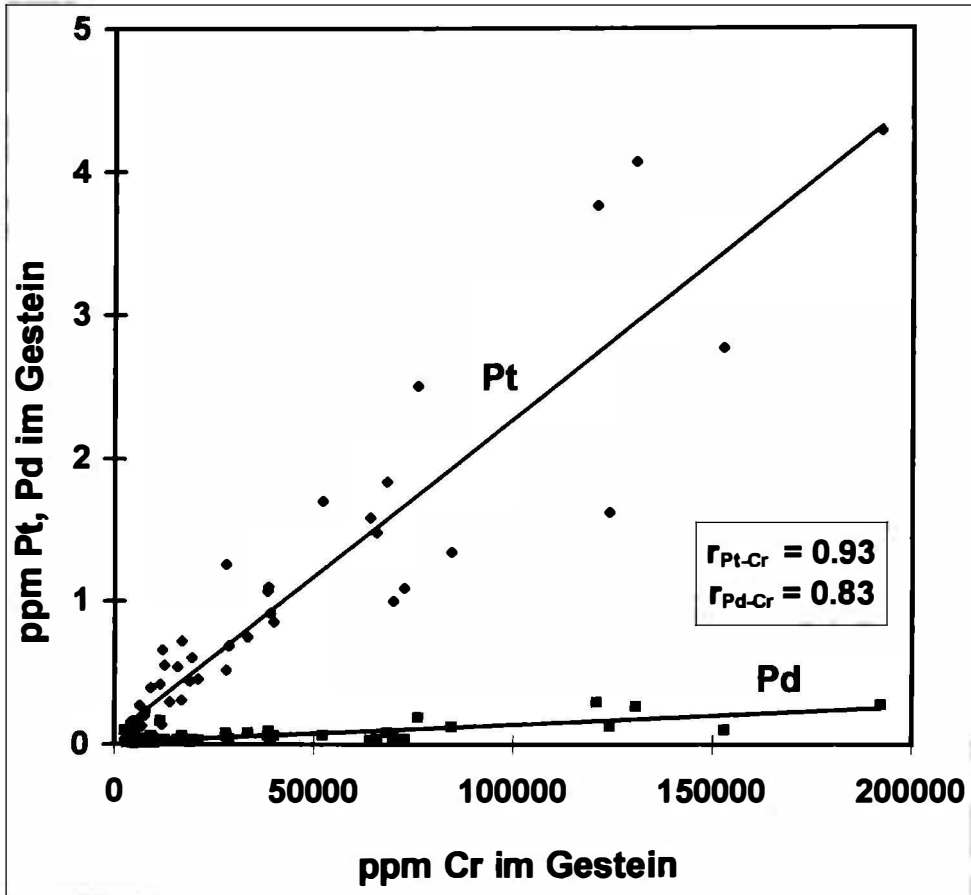


Abbildung 5

Pt(Pd)- und Cr-Gehalte in Schlitzproben (n = 51) durch die ultramafische Kumulatsequenz von Bregu i Bibes, Tropoja-Zone, Mirdita-Ophiolith.

Von Bedeutung ist, daß die Isoferroplatin-Einschlüsse in Chromit nur bis 0.25 at % Ir enthalten und bisher nur zwei Ir-PGM in Bregu i Bibes festgestellt wurden [Kashinit: (Ir,Rh,Pt)<sub>2</sub>S<sub>3</sub> und Bowieit: (Rh, Ir)<sub>2</sub>S<sub>3</sub>; beide ebenfalls als Einschlüsse in Chromit]. Andererseits treten, ebenfalls nur als Einschlüsse, Legierungen und Sulfide des Ru und Os auf.

Außerdem fällt auf, daß die PGE-Sulfide generell von der textuellen Position (1) gegen (4) stark abnehmen und im Gegensatz dazu Verbindungen der PGE mit Cu, Te und As zunehmen. Daraus läßt sich schließen, daß (a) Ir frühzeitig aus dem System entfernt wurde, (b) die Bildung der PGM bei erhöhter Schwefel-Aktivität im Bildungsbereich von Ru- und Os-Sulfiden eingesetzt hat (magmatisches Stadium) und (c) die Schwefel-Aktivität im Verlauf der PGM-Bildung abgenommen und die Aktivität von Cu, Te und As zugenommen hat. Das Auftreten der Cu-, Fe- und As-Verbindungen in den textuellen Positionen (3) und (4) zeigt an, daß diese Entwicklung mit Temperaturabnahme verbunden war und die letzten PGM unter eher hydrothermalen Bedingungen gebildet wurden.

#### D. Die Chromite der Chromit-PGM-Assoziation

Mehrfach wurde bereits auf die enge textuelle Beziehung der PGM zu Chromit in Bregu i Bibes hingewiesen. Der Chromit ist gekennzeichnet durch hohe Chrom- und niedrige Al-Gehalte ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ : 55–57 Gew.%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 7.4–7.9 Gew.%;  $\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Al}) > 0.827$ , vgl. Abbildung 6), dazu durch geringe Gehalte von  $\text{Fe}^{3+}$  und Ti ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 5.4–7.1 Gew.%;  $\text{TiO}_2$ : 0.07–0.31 Gew.%). Das  $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe}^{2+})$ -Verhältnis erreicht ebenfalls nur Werte zwischen 0.4 und 0.44 (Abbildung 6). Damit unterscheiden sich die PGM-reichen Chromitite in Bregu i Bibes deutlich von Chromititen mit PGE-Anreicherung, welche ebenfalls in Verbindung mit Pyroxen-reichen Kumulaten in anderen Ophiolithen auftreten (vgl. z.B. LORD, 1991; AUGÉ & MAURIZOT, 1995). Die Chromite dieser Vorkommen weisen deutlich niedrigere Cr-, jedoch höhere Al- und Ti-Gehalte auf. Daraus leiten sich wichtige genetische Schlußfolgerungen ab (s.u.).

#### E. Die PGE-Verteilung in Erzproben von Bregu i Bibes

Das gegen Chondrit normierte Spektrum der PGE-Gehalte in PGM-führenden Chromititproben (Mittelwerte von 17 Analysen) zeigt einen positiven, angenähert S-förmigen Verlauf mit ausgeprägtem Pt-Peak und Ir-Minimum (Abbildung 7;  $\Sigma \text{PPGE}_{\text{CN}} / \Sigma \text{IPGE}_{\text{CN}} \gg 1$ ). Das Spektrum verläuft daher gegensätzlich zum "normalen" Trend in Chromititen aus dem Mantelabschnitt von Ophiolithen, der von den IPGE zu den PPGE abfällt ( $\Sigma \text{PPGE}_{\text{CN}} / \Sigma \text{IPGE}_{\text{CN}} \ll 1$ ). Es verläuft ebenso gegensätzlich zum Trend in PGE-reichen Zonen stratiformer Intrusionen, der einen mäßigen Anstieg von den IPGE zu den PPGE aufweist. Absolut gegen tiefere Werte verschoben, jedoch im Verlauf sehr ähnlich, ist das Spektrum aus einer typischen PGE-führenden Alaska-Typ-Intrusion (Abbildung 7).

Der um eine mittlere Achse von 0.1 ( $\text{PGE}_{\text{Gestein}} / \text{PGE}_{\text{Chondrit}}$ ) und bis Pt nahezu symmetrische Verlauf des angereicherten Bregu-i-Bibes-Trends und des "normalen" Ophiolith-Trends läßt darauf schließen, daß während des Aufstiegs der S-armen Ophiolithschmelze (sehr wenige PGE-Sulfide in Bregu i Bibes!) durch den Peridotit-Mantel bereits frühzeitig eine Entkoppelung der IPGE und PPGE erfolgt ist. Vermutlich wurden die IPGE – und besonders Ir aufgrund seiner sehr geringen Löslichkeit – bei steigendem Sauerstoff-Partialdruck (AMOSSÉ et al., 1990) mit Ausfällung von Chromit in den Mantel-Chromititen konzentriert. Die sehr niedrigen und nahezu vergleichbaren Ir-Werte – ohne Anzeichen einer Anreicherung – in den Trends von Bregu i Bibes und von Chromitit-führenden Mantelperidotiten in Abbildung 7 spiegeln das niedrige Ir/Pt-Anfangsverhältnis im Peridotit-Ausgangsmaterial der Ophiolithschmelze wider (nach BARNES et al., 1988, enthält z.B. der primäre Mantel nur 4.4 ppb Ir bei 8.3 ppb Pt).



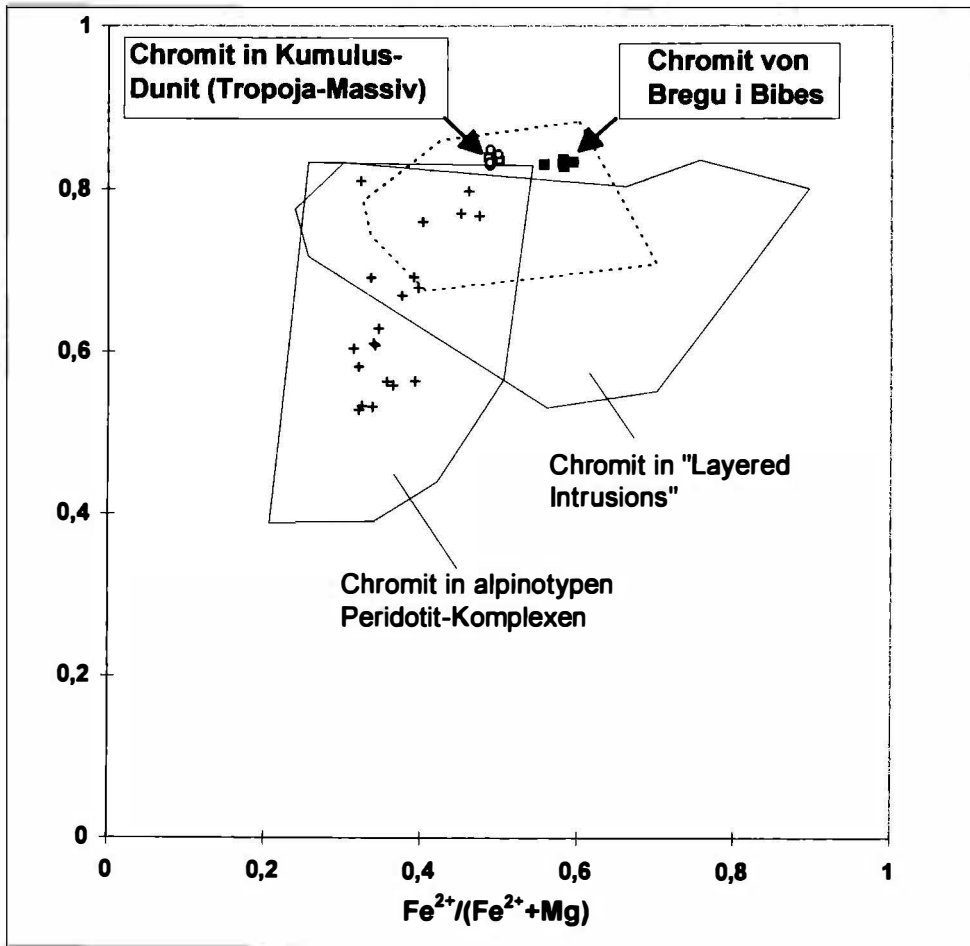


Abbildung 6

$Cr/(Cr+Al)$  vs.  $Fe^{2+}/(Fe^{2+}+Mg)$  von Chromit aus PGM-führenden Chromititen in Bregu i Bibes, Tropoja-Zone, Mirdita-Ophiolith. Zum Vergleich sind die Variationsbereiche von Chromiten aus "Layered Intrusions", alpinotypen Peridotit-Komplexen und aus Chromititen der Mantel-Kruste-Übergangszone in anderen Ophiolithen eingezeichnet (Vergleichsdaten aus MUSSALLAM et al., 1981; LORD, 1991; und AUGÉ & MAURIZOT, 1995).

Aufgrund seiner gegenüber Ir deutlich höheren Löslichkeit (vgl. AMOSSÉ et al., 1990) wurde Pt dann offenbar in der Schmelze angereichert und erst bei erneutem Anstieg der  $fO_2$  ausgefällt und in "finalen" Chromit-Präzipitaten im Kumulatniveau der Ophiolithsequenz fixiert (nach dieser Vorstellung sollten Pt-angereicherte Mineralisationen des Typus Bregu i Bibes keinen ungewöhnlichen Sonderfall darstellen und auch in anderen S-armen Ophiolithkomplexen zu finden sein. Darauf weisen Befunde aus anderen Ophiolithen im Bereich der Albaniden und der Vardar-Zone hin [vgl. Chromion-Trend in Abbildung 7 und Schlußkapitel; BURGATH & MOHR, in Vorb.].

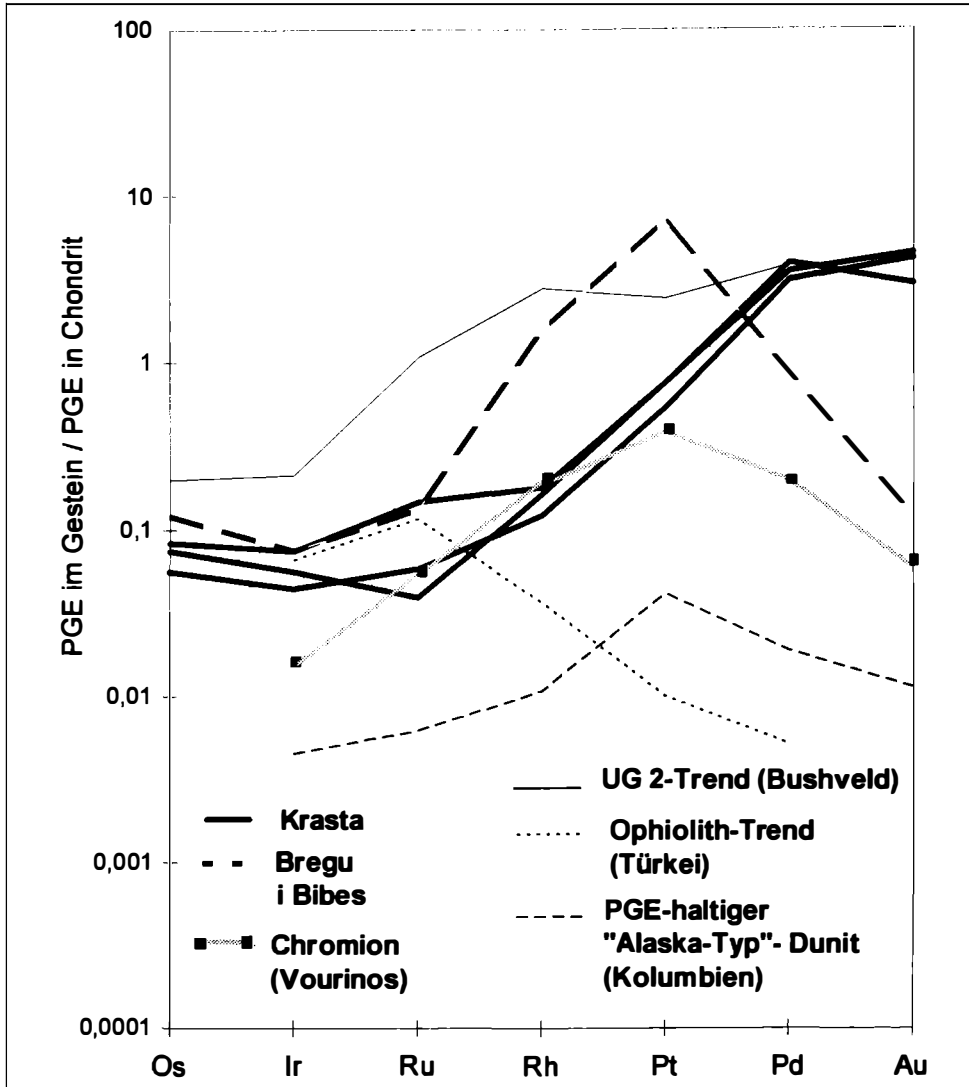


Abbildung 7

Chondrit-normierte PGE-Gehalte in Proben aus Bregu i Bibes und Krasta, Mirdita-Ophiolith, Albanien. Vergleichsspektren aus PAGE et al. (1984), LORD (1991) und STRIBRNY et al. (in Druck). Werte für Chromion aus BURGATH & MOHR (in Vorb.).

Die PGM-reichen Chromit-Orthopyroxen-Gesteine in Bregu i Bibes zeigen eine Entstehung aus einer Si-gesättigten, Mg- und Cr-reichen Schmelze an. Diese Ausgangssituation könnte – wie für vergleichbare Mineralisationen in der ultramafischen Kumulatsequenz anderer Ophiolithe postuliert (vgl. z.B. AUGÉ & MAURIZOT, 1995) – durch Mischung eines neu zugeführten Cr-Mg-Si-reichen Magmas mit der differenzierten Ophiolith-Residualschmelze erreicht werden

(hohes "stratigraphisches" Niveau der Chromit-Orthopyroxen-Assoziation!). Die Chromite im Vorkommen Bregu i Bibes sollten dann aber auch durch die Residualschmelze geprägt sein. Die ausgesprochen niedrigen Al- und Ti-Gehalte der Chromite sind jedoch nicht im Gleichgewicht mit einer weitgehend fraktionierten Schmelze. Die Chromite sind im Chemismus hingegen vergleichbar mit Chromiten aus Kumulus-Duniten und Chromititen des Mantel-Kruste-Übergangsbereiches in der Tropoja-Ophiolithzone und in anderen Ophiolithen (Abbildungen 6, 8; GREENBAUM, 1977; MUSSALLAM et al., 1981; NEZIRAJ, 1992). Auch die chondritnormierten Seltenerd-Spektren der Gesteine von Bregu i Bibes, welche mit einem trogförmigen Verlauf auf SEE-Verarmung hinweisen ( $La_{CN}/Lu_{CN} \sim 1$ ,  $Eu_{CN} < 0.4$ ) stehen mit der stratigraphischen Position der Gesteine im Übergangsbereich der ultramafischen Kumulatzone zur Gabbrosequenz nicht im Einklang. Sie entsprechen vielmehr den Spektren SEE-verarmerter Ultramafitite im oberen Mantel- und Mantel-Kruste-Übergangsbereich.

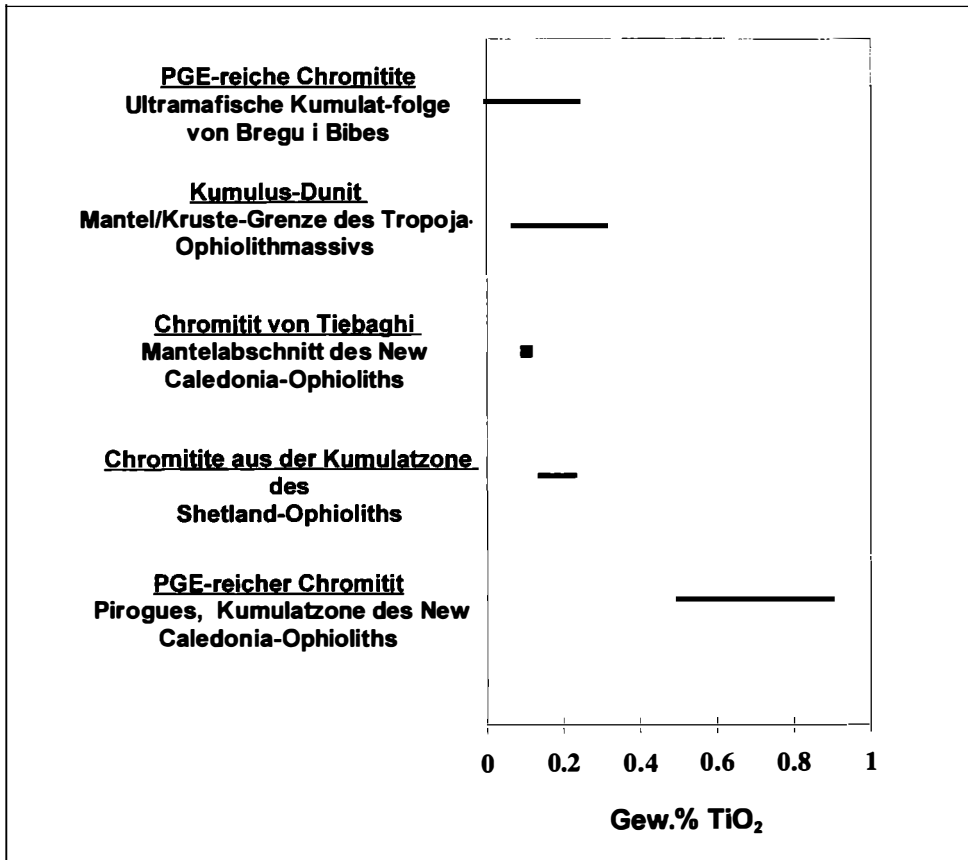


Abbildung 8

Titan-Gehalte in Chromiten aus PGM-führenden Chromititen von Bregu i Bibes, Tropoja-Zone, Mirdita-Ophiolith, Albanien. Vergleichsdaten aus AUGÉ & MAURIZOT (1995; für Neu-Kaledonien) und LORD (1991; für Shetland).

Auch im Vergleich der Sauerstoffisotopen-Verhältnisse ( $\delta^{18}\text{O}$ ) von Chromit und Orthopyroxen in den Proben von Bregu i Bibes zeigt sich ein Ungleichgewicht. Während die  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von homogenem Orthopyroxen im Bereich des konventionellen Mantelwertes liegen (um 5.7), sind die Werte für die assoziierten Chromite signifikant höher ( $\delta^{18}\text{O}$  deutlich  $> 6$ ).

Die Entstehung der PGM-führenden Chromite von Bregu i Bibes wird deshalb in tieferen Teilen der ultramafischen Kumulatsequenz (im Bereich der "mantle-crust transition zone") angenommen. Ihre Platznahme im heutigen Niveau wird auf "filter pressing" zurückgeführt. Für diesen Bildungsprozeß spricht auch das z.T. intrusiv-brecciöse Gefüge der Gesteine mit pegmatitischem Orthopyroxen-Wachstum.

## **Die Palladium-Anreicherung in Pentlandit-führenden Duniten von Krasta (Bulqiza-Ophiolithzone)**

### **A. Geologische Situation**

Der Pentlandit-führende "Supra-Moho"-Dunit von Krasta liegt im Grenzbereich Mantel/Kruste der Bulqiza-Ophiolithzone. Diese Zone bildet den zentralen Abschnitt des östlichen Mirdita-Ophiolithzuges (Abbildung 2) und zeigt von Ost nach West die Abfolge Mantel-Harzburgit, Harzburgit-Dunit-Wechselfolge mit vorherrschend Harzburgit, die entsprechende Abfolge mit vorherrschend Dunit und mit großen Chromitvererzungen (darunter die "world class"-Lagerstätte Bulqiza), darauf massiger "Supra-Moho"-Dunit und die Pyroxenit-betonte "Transitionzone" mit hangendem Gabbro.

### **B. PGE/PGM-Verteilung in der Bulqiza-Zone**

Die PGE/PGM-Vorkommen liegen fast ausschließlich im östlichen Teil des Bulqiza-Massivs auf und werden in drei Typen eingeteilt. Sie treten in unterschiedlichen Niveaus der Ophiolithsequenz auf (Abbildung 3, Mineralisationen 1–3).

Diese Typen sind wie folgt charakterisiert (KARAJ, 1992; TURKU, 1996; eigene Befunde):

Typ 1: PGM als Einschlüsse (zusammen mit Klinopyroxen, Klinoamphibol) in den Chromititen des tieferen Mantels. Mineralphasen: Ir-reiches Osmium, Iridium, Ru-Iridosmium, Laurit, Erlichmanit;

Typ 2: PGM als Einschlüsse in Chromit und interstitial zwischen Chromit (zusammen mit Pentlandit, Millerit) in den Chromititen innerhalb der Dunit-Harzburgit-Wechselfolge des obersten Mantelabschnitts. Bisher 15 Mineralphasen identifiziert: Ru-, Os- und Ir-Sulfide, Sulfarsenide und -Legierungen (mit Ni, Rh und Pd); Cu-Ir- und Cu-Rh-Sulfide; Sperrylith und Palladoarsenid;

Typ 3: Hohe PGE-Gehalte, jedoch nur sehr selten PGM (Pd-Bi-, Cu-Pd-Au- und Cu-Pt-Au-Legierungen; Osmium); gebunden an Dunite mit disseminierten Chromiten und interstitialen Basismetallsulfiden (Hauptträger der PGE?). Im Bereich der Mantel-/Kruste-Grenze ("Transition zone").

Die PGE-Konzentrationen in den Typen 1 bis 3 sind in Tabelle 1 zusammengestellt (ÇINA et al., 1995; eigene Befunde). Aus dem mineralogischen Befund und der Tabelle gehen bereits zwei wesentliche Unterschiede zur Pt-Mineralisation von Bregu i Bibes hervor: das häufige Auftreten von Sulfiden zusammen mit PGM/PGE und die z.T. hohen Anreicherungen von Pd (statt Pt).

Die bedeutendste Anreicherung von Platingruppenelementen weist Typ 3 mit den Einzelvorkommen Krasta, Cerruja und Qaf Dardhe auf, der an "Supra-Moho"-Dunite gebunden ist. Die im folgenden mitgeteilten Untersuchungsergebnisse beziehen sich auf diesen Typ und hauptsächlich auf die (subökonomische) Mineralisation von Krasta.

#### C. Petrographischer und erzmikroskopischer Befund

Die Vorkommen Krasta, Cerruja und Qaf Dardhe (vgl. Abbildung 2) sind an Dunite mit Kumulatgefüge und mit lagerförmigen Chromitit-Einschaltungen gebunden. Die Zuordnung der Dunite zum obersten Mantel oder untersten Krustenabschnitt innerhalb der Ophiolithsequenz von Bulqiza ist umstritten.

In stark serpentinisierten, z.T. durch feinste Magnetitpigmentierung dunkel gefärbten Dunitbereichen treten – in Vergesellschaftung mit disseminiertem Kumulus-Chromit – Ni-Fe- und Cu-Fe-Sulfide auf (hauptsächlich Pentlandit, untergeordnet Millerit), im Vorkommen Qaf Dardhe auch viel Awaruit ( $\text{Ni}_3\text{Fe}$ ). Der Pentlandit erscheint als Einschluß in Chromit (zusammen mit Cu-Fe-Sulfiden) oder füllt den Interstitialbereich zwischen Chromitkörnern aus. Die Einschluß-Pentlandite sind nach KARAJ (1992) durch meßbare Rh-Gehalte gekennzeichnet. Die Texturen der Einschlußparagenesen lassen auf eine Entstehung aus einem hochtemperierten Cu-Ni-Fe-System bei fallender Temperatur schließen (Sulfidschmelze-Einschlüsse?; Chalcopentlandit?;  $[\text{Ni,Fe}]_{3\pm x}\text{S}_2$  ?, vgl. ROSE-HANSEN et al., 1999).

#### D. Geochemie

Nach den vorliegenden Analysen (ÇINA et al., 1995; eigene Befunde) erreicht die Summe aller PGE in den Pentlandit-reichen Proben von Krasta einen Maximalwert von 3.5 ppm. Pd ist das häufigste Element (bis 2.5 ppm; sehr selten auch bis 5.9 ppm), während Pt stark zurücktritt (bis 0.82 ppm, vereinzelt auch bis 2.8 ppm). Die Pentlandit-reichen Proben sind durch  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte von  $\leq 0.7$  gekennzeichnet, was auf eine magmatische Herkunft des Schwefels hinweist. Die hohen Pd-Gehalte bei gleichzeitiger Abwesenheit von PGM deuten – nach den Erfahrungen in anderen PGE-führenden Pentlandit-Vererzungen (z.B. Sudbury) und nach dem Ergebnis experimenteller Untersuchungen (MACKOVICKY et al., 1988; ROSE-HANSEN et al., 1999) – auf Pentlandit als Pd-Träger hin.

PIXE-Untersuchungen (durchgeführt von L. Cabri, CANMET, Kanada) von 60 isolierten Pentlandit-Körnern aus Gesteinsproben mit einem Pd-Gesamtgehalt von 2.5 ppm erbrachten jedoch nur in fünf Fällen Pd-Gehalte über der Nachweisgrenze (4.7 ppm). In 32 Körnern des Kollektivs liegen die Pd-Werte bei 0. Die untersuchten Pentlandit-Körner sind ferner durch Gehalte von Cu zwischen 0 und 4907 ppm (Nachweisgrenze 453 ppm), von Se zwischen 255 und 607 ppm (Nachweisgrenze 5.5 ppm) und von Te zwischen 16 und 973 ppm (Nachweisgrenze 10 ppm) gekennzeichnet, jedoch besteht keine Korrelation von Pd mit diesen Elementen. Spurengehalte von Zn, As, Sb, La, Re und Hg sowie von Ru, Rh und Ir (nur vereinzelt mit Werten über der Nachweisgrenze) wurden ebenfalls festgestellt. Damit zeichnet sich ab, daß im Beispiel von Krasta der Pentlandit beträchtliche Anteile von Se und Te sowie wechselnde Anteile von Cu eingebaut hat, jedoch offensichtlich nicht – wie oft behauptet – der Hauptträger des Pd ist. Die PIXE-Untersuchung von 10 Chromitkörnern (in Vergesellschaftung mit Pentlandit) ergab meßbare Gehalte (Mittelwerte in Klammern) von Co (270 ppm), Ni (2189 ppm), Cu (30 ppm), Zn (1378 ppm) und Ga (63 ppm), jedoch kein Pd. Derzeit wird untersucht, welche der anderen vorhandenen Phasen (Millerit?, Silikate?) als Träger für die hohen Pd-Gehalte im Gestein verantwortlich ist.

## Abschließende Überlegungen zur Bildung der PGE-Mineralisationen von Bregu i Bibes und Krasta

Vergleicht man in Abbildung 7 die Chondrit-normierten PGE-Spektren von Bregu i Bibes (1), Krasta (2) und dem Bushveld-Komplex (3), dann zeigt sich als wesentlicher Unterschied ein steigender Trend von Ir zum Pd in (2) und (3) [ $\text{Pd}/\text{Pt} > 1$ ], während bei (1) ein Abfall von Pt (Maximum) zum Pd zu beobachten ist [ $\text{Pd}/\text{Pt} < 1$ ]. Ein gegen geringere Werte verschobener, im Verlauf jedoch fast identischer Trend ist für PGE-führende Gesteine aus Alaska-Typ-Intrusionen (4) charakteristisch (die Absolut-Verschiebung ist, in Anbetracht der ausgeprägten PGE-Affinität zu Chromit, wahrscheinlich im unterschiedlichen Chromit-Anteil der Bregu-i-Bibes-Chromite gegenüber dem Alaska-Typ-Dunit mit nur akzessorischem Chromit begründet). In diesem unterschiedlichen Spektrenverlauf prägt sich der unterschiedliche Schwefel-Partialdruck in den Systemen (1) und (4) im Vergleich zu (2) und (3) aus. Das PGE-Spektrum in (1) und (4) mit absoluter Vorherrschaft des Minerals  $\text{Pt}_3\text{Fe}$  läßt auf ein S-untersättigtes System schließen; daher mit geringer Pd-Konzentration, jedoch mit bevorzugter Ausfällung des Pt aufgrund seiner geringen Löslichkeit bei geringer S-Aktivität und steigendem  $f\text{O}_2$  (Bindung an die Chromit-Kristallisation!). In den Systemen (2) und (3) hingegen wird der S-Partialdruck durch das häufige Auftreten von Basismetallsulfiden (BMS) dokumentiert (im UG-2-Horizont des Bushvelds PGE-reiche BMS neben PGM). In S-reichen Systemen reichert sich Pd bevorzugt an und wird bei S-Sättigung in den BMS fixiert. Nach MACKOVICKY et al. (1988) erfolgt die Pd-Anreicherung besonders in Pentlandit und Pyrrhotin, jedoch nicht in Chalcopyrit, während Pt nur in Pyrrhotin fixiert wird. Damit könnte – in Anbetracht der Abwesenheit von Pyrrhotin bei vorherrschendem Pentlandit – die Anreicherung von Pd gegenüber Pt in Krasta erklärt werden. Auf die Problematik der geringen Pd-Gehalte im Krasta-Pentlandit wurde allerdings oben schon hingewiesen.

Eine Synopsis der PGE-Abscheidung in den Vorkommen Bregu i Bibes und Krasta wurde in Abbildung 9 versucht. In **Bregu i Bibes** ist aufgrund der PGE-Mineralogie und des textuellen Befundes  $\text{Pt}_3\text{Fe}$  als vorherrschendes PGM, das hauptsächlich in Form monophaser Einschlüsse oder randlicher Einwachsungen in idiomorphem Kumulus-Chromit auftritt, davon auszugehen, daß die PGM-Bildung bei  $T > 1000^\circ\text{C}$  und einer Schwefel-Aktivität von  $\sim 0.1$  vor der Chromitkristallisation eingesetzt hat. Der niedrige Ir-Gehalt im  $\text{Pt}_3\text{Fe}$  ist mit der vorangehenden Fixierung dieses Elementes in Mantelchromititen zu erklären (sehr niedrige Ir-Löslichkeit bei steigendem  $f\text{O}_2$ ). Die Abwesenheit von ged.Ru und das gelegentliche Auftreten von Laurit ( $\text{RuS}_2$ ; zusammen mit  $\text{Pt}_3\text{Fe}$  oder als monophaser Einschluß) grenzen die Temperatur nach oben ab. Im Gefolge, bei sinkender Temperatur und vermutlich wenig veränderter S-Aktivität, sind dann die Phasengrenzen von Pt/PtS, Ir/IrS<sub>2</sub> und Os/OsS<sub>2</sub> überschritten worden, was überlappend mit der Chromitkristallisation zur Ausfällung von PtS, OsS<sub>2</sub> und Ir-Sulfiden führte. Mit weiterem Absinken der Temperatur und Abnahme des S-Partialdrucks erfolgte, vermutlich unter Zufuhr von Cu, Te und As, unterhalb der Pt/PtS-Grenze die Bildung von sekundärem Pt-Fe, von PGE-Cu- und PGE-Te-Legierungen sowie von PGE- (Sulf-)Arseniden. In **Krasta** belegen die in Chromit eingeschlossenen Paragenesen von Rh-Pentlandit und Cu-Fe-Sulfiden, daß die Fixierung von Basismetallen und PGE vermutlich in Form von Sulfid-schmelztröpfchen bereits unter magmatischen Bedingungen ( $T > 900^\circ\text{C}$ ) eingesetzt hat. Für die anschließende Bildung von Pentlandit und BMS aus den Schmelzeinschlüssen kann eine

Maximaltemperatur von rd. 900°C angesetzt werden (obere Stabilitätsgrenze von Pentlandit in Cu-haltigen Systemen; HILL, 1984). Der Fortbestand einer hohen S-Aktivität (vermutlich um  $a_{S_2} \sim 10^{-2}$ , was der Aktivität im Gleichgewicht mit BMS entspricht) bei sinkender Temperatur wird durch die, in Bezug auf Chromit, interstitiale Pentlandit-Hauptkristallisation belegt. Eine Anreicherung von Pd in diesem Pentlandit aufgrund seiner hohen Affinität zu BMS konnte jedoch bisher nicht eindeutig nachgewiesen werden.

Die Abnahme der S-Aktivität mit Erreichen des hydrothermalen Stadiums wird – zumindest in den mit Krasta vergleichbaren, Pd-betonen PGE-Vorkommen von Qaf Dardhe und Cerruja – durch das Auftreten von Awaruit ( $Ni_3Fe$ ) und Pd-Bi- bzw. Pd-Cu-Au-Legierungen angezeigt.

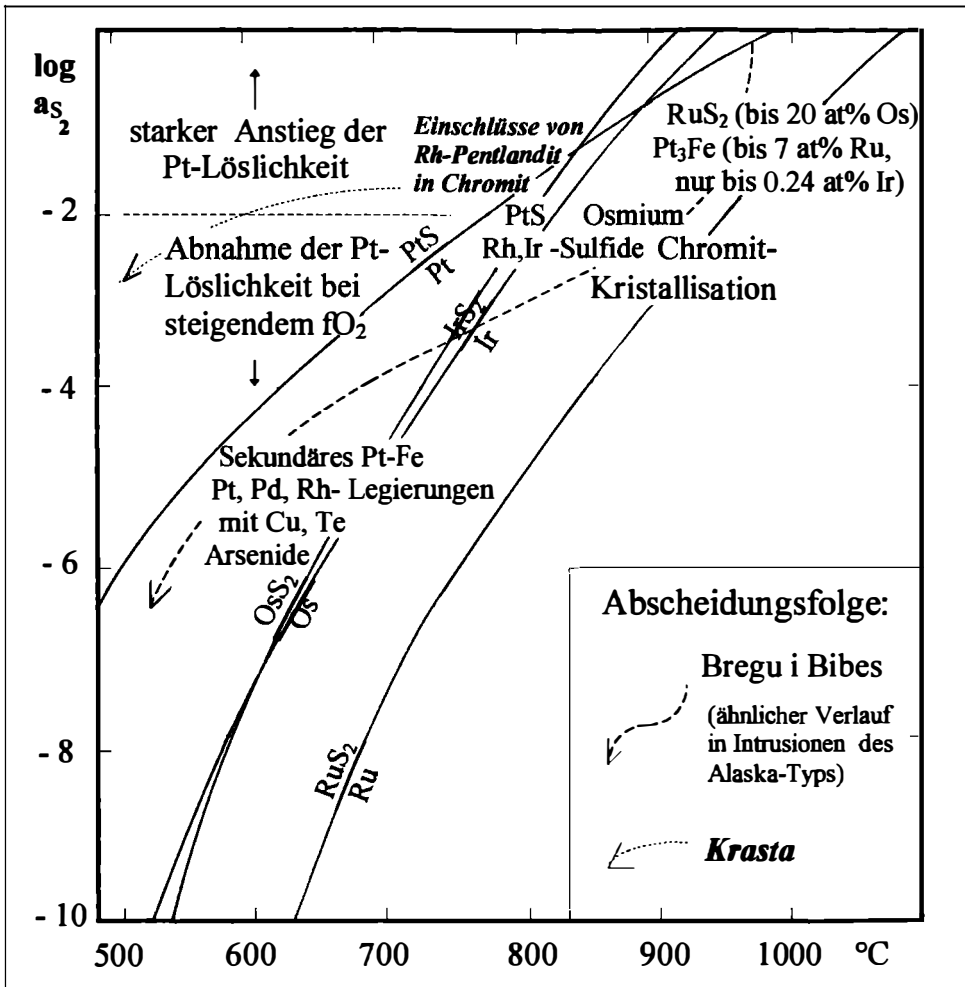


Abbildung 9

PGM- und PGE-führende Phasen von Bregu i Bibes und Krasta im Diagramm S-Aktivität vs Temperatur (vorläufige Darstellung; Basisdiagramm nach OHNENSTETTER et al. [1991], modifiziert).

## Wirtschaftliche Betrachtungen und Ausblick

Die Mineralisation von Bregu i Bibes ist durch die Vergesellschaftung von diskreten PGM (vorherrschend Pt<sub>3</sub>Fe) mit chromreichen Chromiten charakterisiert. Die Chromite sind in mehreren subparallelen, jedoch absätzigen Chromitlagen konzentriert (podiforme Chromitkörper). Die Lagerungsform der Chromitit-Abfolge: flache Syncline mit steileren Rändern oder steil einfallende trichterförmige (?) Anordnung (BURGATH, in STRIBRNY et al., 1999) ist bisher nicht eindeutig geklärt und setzt Untersuchungen in alten Stollen nach deren Wiedergewältigung voraus.

Mit 1.5 ppm Pt als Cut-off ergibt sich eine wirtschaftlich interessante Abbaubreite von 5m. Der gesamte Lagerstätteninhalt wurde nach dem derzeitigen Kenntnisstand und auf der Basis der beiden möglichen Lagerstättenformen auf 10–15 t Platin und ca. 1 t Palladium berechnet.

In Bregu i Bibes können die hochwertigen Chromerze mit Pt-Anreicherung im Kleinbergbau oberflächennah auf kooperativer Basis gefördert werden (kooperativer Kleinbergbau auf Chromit wird bereits seit vielen Jahren im Tropoja-Gebiet betrieben). Dabei würde bei selektivem Chromerzabbau (Tagebau, Stopping) eine Vorkonzentration der PGM erfolgen. Die Möglichkeiten der weiteren Abtrennung der PGM von Chromit mit physikalischen Methoden werden derzeit im Aufbereitungslabor der BGR in Hannover untersucht (u.a. Zerkleinerung der Erze auf 0.04 mm, Dichtentrennung, Magnetscheidung).

Grundsätzlich könnten sich mit dem Beispiel Bregu i Bibes neue Prospektionsperspektiven für PGE in den weltweit bisher kaum beachteten "finalen" Chromititen im oberen Abschnitt der ultramafischen Kumulate in SSZ-Ophiolithen ergeben. Dieser Hinweis wird durch Vorkommen in anderen Ophiolithen mit vergleichbarer Paragenese (Pt-betonte PGM mit Chromit und Orthopyroxen) oder vergleichbarer Position in der ultramafischen Kumulatsequenz unterstützt. Hinweise dazu liegen vor aus Chromititen in Ophiolithen in der nördlichen Vardarzone (Veluze; KRSTIC & TARKIAN, 1997) und in der südlichen Verlängerung der Mirdita-Zone (Chromion im Vourinos-Ophiolith; Lokalität in BURGATH & WEISER, 1975) und Korydallos im Pindos-Ophiolith (eigene Befunde und TARKIAN et al., 1996), ferner von Pirogues im Ophiolith von Neu-Kaledonien (AUGÉ & MAURIZOT, 1995). Die Lokalitäten auf der Balkan-Halbinsel sind in Abbildung 1 angegeben. Derzeit wird Material aus weiteren Vorkommen untersucht.

In der weniger bedeutenden Pd-Anreicherung von Krasta konzentrieren sich die derzeit laufenden Untersuchungen auf die Ermittlung des Pd-Trägers, da Pentlandit zumindest in diesem Vorkommen offenbar nur wenig Pd eingebaut hat (Ergebnis der PIXE-Untersuchungen). Von diesen Untersuchungen werden auch Hinweise zum Verständnis anderer Sulfidvorkommen mit merklichen PGE-Gehalten und PGM-armem Pentlandit erwartet.



## Literatur

- AMOSSÉ, J., ALLIBERT, M., FISCHER, W. & PIBOULE, M. (1990): Experimental study of the solubility of platinum and iridium in basic silicate melts – implications for the differentiation of platinum-group elements during magmatic processes. - *Chem. Geol.*, 81, 45-53.
- AUGÉ, T. & MAURIZOT, P. (1995): Stratiform and alluvial platinum mineralization in the New Caledonia ophiolite complex. - *Can. Mineral.*, 33, 1023-1045.
- BARNES, S.-J., BOYD, R., KORNELIUSSEN, A., NILSSON, L.P., OFTEN, M., PEDERSEN, R.B. & ROBINS, B. (1988): The use of mantle normalisation and metal ratios in discriminating between the effects of partial melting, crystal fractionation and sulphide segregation on platinum-group elements, gold, nickel and copper: Examples from Norway. - In: *Geo-Platinum 87* (eds. H.M. PRICHARD, J.F.W. BOWLES & S.J. CRIBB). Elsevier, London, 113-144.
- BOSHNJAKU, B. (1991): Tiparet kryesore te mineralizimeve te E.G.P. ne vendburimin e Bregut te Bibes. Mendime mbi perspektiven e kerkimit te platinoideve ne masivin ultrabazik te Tropojes. - These 3e cycle, Univ. Tirana, Albanie.
- BORTOLOTTI, V., KODRA, A., MARRONI, M., MUSTAFA, F., PRINCIPI, G., PANDOLFI, L. & SACCANI, E. (1996): The Albanian ophiolites: geological framework, structural features and dimension stone resources. - *Convegno Italo-Albanese, Georisorse delle ofioliti Albanesi ed innovazione tecnologica*, Tirana 10-13 Aprile 1996, 151-154.
- BURGATH, K. & WEISER, Th. (1979): Primary features and genesis of Greek podiform chromite deposits. - *Proc. Int. Ophiolite Symp.*, Nicosia, 675-690.
- BURGATH, K.P., GJATA, K., KLIMAINSKY, M., MOHR, M. & STRIBRNY, B. (1997a): Platin-Anreicherungen im Mirdita-Ophiolith, Albanien. - *Mainzer Naturwiss. Archiv, Beiheft*, 19, 52-53.
- BURGATH, K.P., KLIMAINSKY, M. & MOHR, M. (1997b): Unusual platinum concentrations in chromitites of the Mirdita ophiolite, Albania. - *Proc. 4<sup>th</sup> Biennial SGA Meeting*, Turku, Finland 11-13 August, 399-402.
- ÇINA, A. (1989): Mineralizime te EGP ne kompleksin ofiolitik te Albanideve. - *Buletini i Shlenc. Gjeol.*, 4, 125-139.
- ÇINA, A., NEZIRAJ, A., KARAJ, N., OSTROSI, B. & BOSHNJAKU, B. (1995): PGE-mineralization related to the Tropoja and Bulqiza massifs, Albanian ophiolitic complex. - *Workshop on Albanian ophiolites and related mineralization, IUGS/UNESCO Modelling Programme*, Tirana, Albania 10-17 September 1995, *Doc. BRGM*, 244, 27-46.
- COLEMAN, R.G. (1977): *Ophiolites*. - Springer, Heidelberg, 288 S.
- GJATA, K. (1997): An overview of the geology and metallogeny of Albanian ophiolites. - *Unveröff. Mskr.*, 16 S.
- GREENBAUM, D. (1977): The chromitiferous rocks of the Troodos ophiolite complex, Cyprus. - *Econ. Geol.*, 77, 1175-1194.
- HILL, R.E.T. (1984): Experimental study of phase relations at 600°C in a portion of the Ni-Fe-Cu-S system and its application to natural sulfide assemblages. - In: *Sulfide deposits in mafic and ultramafic rocks* (eds. D.L. BUCHANAN & M.J. JONES); *Spec. Publ. Inst. Mining Metallurgy*, 14-21.
- HÖCK, V., KOLLER, F., FURTMÜLLER, G. & ONUZI, K. (1998): The South-Albanian ophiolites in the framework of the Dinaric-Hellenic ophiolites. - *XVI Congr. Carpathian-Balkan Geol. Assoc., Abstract Volume*, S. 210.
- KARAJ, N. (1992): Fractionnement des éléments du groupe du platine dans le massif de Bulqiza, Albanie. Incidence sur la compréhension des processus métallogénique dans les ophiolites. - *Thèse, Univ. d'Orléans*, 440 S.
- KODRA, A., GJATA, K. & BAKALLI, F. (1995): The Mirdita oceanic basin from rifting to closure. - *Workshop on Albanian ophiolites and related mineralization IUGS/UNESCO Modelling programme*, Tirana, Albania 10-17. September 1995, *Doc. BRGM*, 244, 9-26.

- KODRA, A., GJATA, K., BACALLI, F. & XHOMO, A. (1996): Introduction to the geology of Albania with special reference to the ophiolites. - *Convegno Italo-Albanese, Georisorse delle ofioliti albanesi ed innovazione tecnologica, Tirana 10-13 Aprile 1996*, 12-18.
- KRSTIC, S. & TARKIAN, M. (1997): Platinum-group minerals in gold-bearing placers associated with the Veluce ophiolite complex, Yugoslavia. - *Can. Mineral.*, 35, 1-21.
- LORD, R.A. (1991): Platinum-group element mineralisation in the Shetland ophiolite complex. - Ph.D. thesis, The Open University, Milton Keynes, UK, 422 S.
- MAKOVICKY, M., MAKOVICKY, E. & ROSE-HANSEN, J. (1988): Experimental evidence on the formation and mineralogy of platinum and palladium ore deposits. - In: *Mineral Deposits within the European Community* (eds. J. BOISSONNAS & P. OMENETTO), Springer, Berlin und Heidelberg, 303-317.
- MUSSALLAM, K., JUNG, D. & BURGATH, K.P. (1981): Textural features and chemical characteristics of chromites in ultramafic rocks, Chalkidiki complex (Northeastern Greece). - *TMPM Tschermarks Min. Petr. Mitt.*, 29, 75-101.
- NEZIRAJ, A. (1992): Etude pétrographique et métallogénique du massif ophiolitique de Tropoja, Albanie. Référence particulière aux gisements de chromite et éléments du groupe de platine. - Thèse Univ. d'Orléans, France, 545 S.
- OHNNENSTETTER, M., KARAJ, N., NEZIRAJ, A., JOHAN, Z. & ÇINA, A. (1991): Le potentiel platinifère des ophiolites: minéralisations en éléments du groupe du platine (PGE) dans les massifs de Tropoja et Bulqiza, Albanie. - *C.R. Acad. Sci. Paris*, 213, II, 201-208.
- ORBERGER, B., FRIEDRICH, G. & WOERMANN, E. (1988): Platinum-group mineralization in the ultramafic sequence of the Acoje ophiolite block, Zambales, Philippines. In: *Geoplatinum 87* (eds. H.M. PRICHARD, P.J. POTTS, J.F.W. BOWLES & S.J. CRIBB), Elsevier, London, 361-380.
- OSHIN, J.O. & CROCKET, J.H. (1982): Noble metals in Thetford Mines ophiolites, Quebec, Canada. Part I: Distribution of gold, iridium, platinum, and palladium in the ultramafic and gabbroic rocks. - *Econ. Geol.*, 77, 1556-1570.
- PAGE, N.J., ENGIN, T., SINGER, D.A. & HAFFTY, J. (1984): Distribution of platinum-group elements in the Bati Kef chromite deposit, Guleman-Elazig area, eastern Turkey. - *Econ. Geol.*, 79, 177-184.
- PRICHARD, H.M., NEARY, C.R. & POTTS, P. J. (1986): Platinum group minerals in the Shetland ophiolite. - In: *Metallogeny of basic and ultrabasic rocks* (eds. M.J. GALLAGHER, R.A. IXER, C.R. NEARY & H.M. PRICHARD), Elsevier, London, 395-414.
- ROSE-HANSEN, J., MAKOVICKY, E., KARUP-MØLLER, S., MAKOVICKY, M. & MAJZLAN, J. (1999): Progress in sulfide systems of relevance to PGE sulfide deposits. - *EUG 10 Journal of Conference Abstracts*, 4,1, Abstr. H03:3B/25, S. 484.
- STRIBRNY, B., WELLMER, F.-W., BURGATH, K.P., OBERTHÜR, T., TARKIAN, M. & PFEIFFER, T. (1999): Metallogenic and economic aspects of conventional and unconventional PGE mineralizations. - *Mineralium Deposita*, im Druck.
- TARKIAN, M., ECONOMOU-ELIOPOULOS, M. & SAMBANIS, G. (1996): Platinum-group minerals in chromitites from the Pindos ophiolite complex, Greece. - *Neues Jahrb. Mineral. Mh.*, 4, 145-160.
- TURKU, A. (1996): Mineralizimet sulfure te Cu-Ni me EGP ne zonen tranzitore Manto-Kore e me lart. - *Dissertation, Univ. Tirana, Albanien*, 124 S.

DIAGENESE PELITISCHER SEDIMENTE IN DER MOLASSEZONE OBERÖSTERREICHS

von

**Susanne Gier**

Institut für Petrologie, Universität Wien  
Geozentrum, Althanstraße 14, A-1080 Wien

Vortrag vor der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft  
gehalten am 30. November 1998 in Wien

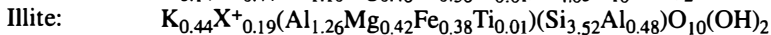
**Abstract**

Cores of pelitic sediments (Eocene-Miocene) of the drillings Puchkirchen 1 and Geretsberg 1 (Molasse Basin, Upper Austria) have been studied to determine the mineralogical and chemical changes taking place during burial diagenesis.

Mineralogical and chemical investigations of the bulk samples show that the deepest samples of the profiles are derived from a different source area. In particular there is an increase in kaolinite and chlorite with depth and a decrease in quartz related to the initial sedimentology and provenance. Investigations of the < 2 µm- and < 0.2 µm-fractions of the profiles Puchkirchen 1 and Geretsberg 1 reveal the diagenetic overprint of the mineral constituents: The gradual illitization of mixed-layer illite/smectite, also reflected in an increase of K<sub>2</sub>O and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, is displayed most prominently in the < 0.2 µm-fraction. The source for the aluminium and potassium is the dissolution of K-feldspar (< 2 µm-fraction), as indicated in many previous studies.

The I/S-mixed-layer-phases are randomly interlayered to a depth of 1600 m, from there on a regular interstratified I/S-phase appears in coexistence with the randomly interlayered I/S mixed layer. The randomly oriented phase is still present in major amounts to depths of 2500 m, presumably as a result of the low geothermal gradient (2.9°C/100 m) in the Molasse Basin.

The calculation of the structural formula of the end-members illite and smectite from this series of I/S mixed layer phases gave the following results:



The end-member interlayer charge for the smectite component (+0.58) is higher than reported for typical smectites (+0.32 – +0.47). It was hypothesized that the high charge represents the mean of a mixture of a higher and a lower charged smectitic component. To test this hypothesis, the magnitude of the interlayer charge of the smectites was evaluated using two different methods: alkylammonium ion orientation and K-fixation by wetting and drying.

For the alkylammonium analyses, the samples were saturated with alkylammonium chloride solutions of chain lengths  $n_c$  5–18. The X-ray diffraction patterns indicate a three component system, consisting of randomly interlayered high-charged and low-charged smectite and illite. With K-fixation, carried out by K-treatment and followed by 100 wetting and drying cycles, the presence of a high charged smectite component admixed with low charged smectite could be confirmed. The wetting and drying of the K-treated samples led to interlayer collapse of the high charged smectite component and to the production of illite layers stable against exchange with 0.1 N  $\text{SrCl}_2$ . The high-charged smectite is celadonic in composition with an estimated layer charge of 0.76. During diagenesis the two kinds of smectite are altering simultaneously to the same end-member illite along two different reaction paths.

## 1. Einleitung

Die versenkungsdiagenetische Entwicklung von pelitischen Sedimenten in Tertiärbecken war Gegenstand zahlreicher mineralogischer Untersuchungen weltweit (JOHNS & KURZWEIL, 1979; AWWILLER, 1993; SUCHA et al., 1993; LYNCH, 1997). Im Zusammenhang mit der Erdölexploration fanden die ersten Untersuchungen an Bohrkernen der Golf-von-Mexiko-Region statt. Die beobachtete mineralogische Hauptreaktion war:  $\text{Smectit} + \text{Al}^{3+} + \text{K}^+ = \text{Illit} + \text{Si}^{4+}$  (HOWER et al., 1976). Die Umwandlung von Smectit zu Illit mit der damit verbundenen Abgabe von Zwischenschichtwasser wurde auch mit der Migration von Erdöl in Zusammenhang gebracht (POWERS, 1967; BURST, 1969; PERRY & HOWER, 1972; BRUCE, 1984). In Österreich wurden Untersuchungen zur Tonmineraldiagenese von KURZWEIL & JOHNS (1981) und HORTON et al. (1985) anhand einer Bohrung im Wiener Becken durchgeführt.

Im Zuge der vorliegenden Arbeit wurden anhand von Kernmaterial zweier Bohrungen aus der Molassezone Oberösterreichs die mineralogischen und chemischen Veränderungen der Tonminerale und Mixed-Layer-Tonminerale mit der Tiefe festgestellt und interpretiert. Die Bohrkernkerne wurden von der in diesem Bereich in der Exploration tätigen Rohöl Aufsuchungs AG (RAG) zur Verfügung gestellt.

Die Hauptuntersuchungen konzentrierten sich auf die  $< 2 \mu\text{m}$ - und  $< 0.2 \mu\text{m}$ -Fraktionen, in denen die Mixed-Layer-Tonmineralneubildungen am besten zu beobachten sind. Die  $< 0.2 \mu\text{m}$ -Fraktion wurde mineralogisch und chemisch detailliert untersucht, um in weiterer Folge die Strukturformeln der im wesentlichen reinen Mixed-layer-Phasen und die ihrer Endglieder Smectit und Illit zu berechnen.

## 2. Geologie, Stratigraphie, Bohrpunkte

Das mit tertiären und quartären Sedimenten gefüllte Molassebecken liegt nördlich der Alpen und südlich der Böhmisches Masse (Abb.1). Die Molassezone ist eine Restgeosynklinalenbildung; sie nahm bei der Gebirgsbildung den Schutt der werdenden Alpen im Süden und des Vorlandes, der Böhmisches Masse im Norden, auf. Die Molassefüllung der Vortiefe wurde bei der Gebirgsbildung durch den Deckenstapel der Alpen weithin überfahren. Die Mächtigkeit der Sedimente nimmt vom seichten Transgressionssaum auf der Böhmisches Masse im Norden gegen Süden hin zu und erreicht unter der Flyschstirn ca. 3000 m (TOLLMANN, 1985).

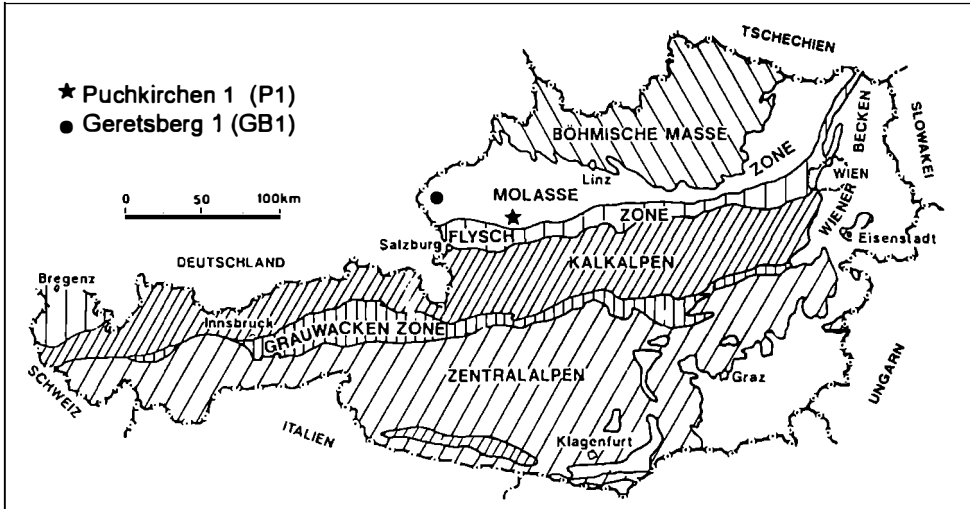


Abb. 1

Geologische Karte mit den Positionen der Bohrungen Puchkirchen 1 (P1) und Geretsberg 1 (GB1).

Probe	Tiefe (m)	Stratigraphie	Einheit
1P1	590	Haller Serie	U-Miozän
2P1	801	Haller Serie	U-Miozän
3P1	1004	Haller Serie	U-Miozän
4P1	1130	O.Puchkirchener S.	O-Oligozän-U-Miozän
5P1	1274	O.Puchkirchener S.	O-Oligozän-U-Miozän
6P1	1560	O.Puchkirchener S.	O-Oligozän-U-Miozän
7P1	1622	O.Puchkirchener S.	O-Oligozän-U-Miozän
8P1	1885	O.Puchkirchener S.	O-Oligozän-U-Miozän
9P1	2065	U.Puchkirchener S.	O-Oligozän
10P1	2297	U.Puchkirchener S.	O-Oligozän
11P1	2378	U.Puchkirchener S.	O-Oligozän
12P1	2475	Rupel	M-Oligozän
13P2	2583	Fischschiefer	Latdorf
14P2	2625	Top Limnische S.	O-Eozän
27GB1	912	Haller Serie	U-Miozän
28GB1	1093	Haller Serie	U-Miozän
29GB1	1323	Haller Serie	U-Miozän
30GB1	1530	O.Puchkirchener S.	O-Oligozän-U-Miozän
31GB1	1709	O.Puchkirchener S.	O-Oligozän-U-Miozän
32GB1	1918	U.Puchkirchener S.	O-Oligozän
33GB1	2110	U.Puchkirchener S.	O-Oligozän
34GB1	2247	Tonmergel Rupel	M-Oligozän
35GB1	2420	Fischschiefer	Latdorf

Tab. 1

Stratigraphie und Tiefen der Bohrkernproben P (Puchkirchen 1, 2) und GB (Geretsberg 1).

Die Bildung der Molassevertiefe setzte im Hauptabschnitt Österreichs im Obereozän ein. Vom Obereozän bis zum Ottung liegt eine durchgehende marine Ausbildung vor, gefolgt von den Süßwasserschichten des höheren Miozän.

Das untersuchte Bohrkernmaterial stammt aus zwei Tiefbohrungen (Puchkirchen 1 und Geretsberg 1) der Rohöl Aufsuchungs AG aus dem Raum Oberösterreich (Abb. 1). Stratigraphisch gehören die untersuchten Proben zur Haller- und Puchkirchener-Serie, zum Abschnitt des Rupel, zum Latdorf-Fischschiefer und zur Limnischen Serie (Tab. 1). Das untersuchte Tiefenintervall erstreckt sich von 590 m bis 2625 m. Der geothermische Gradient in den Bohrungen Puchkirchen 1 und Geretsberg 1 ist  $2.9^{\circ}\text{C}/100\text{ m}$ .

### **3. Probenaufbereitung**

Die äußeren 0.5 cm der Bohrkern wurden entfernt, um mögliche randliche Kontaminationen durch Bohrspülung auszuschalten. Die Proben wurden schonend auf eine Korngröße von 3 mm vorzerkleinert und mit 0.1 M EDTA-Lösung ( $50^{\circ}\text{C}$ , pH 4.5) durch Zerstörung der Karbonate und Eisenhydroxide aufgelöst. Für weitere Dispergierungen wurden die Proben mit einem 400 W Ultraschallstab 6 min lang beschallt. Die natürlich adsorbierten Kationen wurden durch Sättigung mit einer 1 M NaCl Lösung gegen Na ausgetauscht, um Koagulationen beim Sedimentationsvorgang zu verhindern. Das überschüssige Chlorid wurde durch mehrmaliges Waschen und Zentrifugieren entfernt. Die  $< 2\ \mu\text{m}$ -Fraktion wurde durch Sedimentation abgetrennt, die  $< 0.2\ \mu\text{m}$ -Fraktion mittels Zentrifuge. Die gewonnenen Suspensionen wurden durch Eindampfung konzentriert und gefriergetrocknet.

Orientierte Präparate der  $< 0.2\ \mu\text{m}$ -Fraktion für die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen wurden durch Sedimentation der Suspensionen (Konzentration 3 mg/ml) auf Glasplättchen hergestellt. Die Präparate wurden luftgetrocknet und nach Sättigung mit Ethylenglykol (12 h bei  $60^{\circ}\text{C}$ ) mit XRD gemessen.

### **4. Mineralogie**

#### **4.1. Gesamtprobe**

Die Mineralogie der Gesamtproben wurde mit einem Philips Röntgendiffraktometer (PW 3710, Goniometer PW 1810,  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, 45 kV, 35 mA, step scan, step size 0.02, 1s per step) bestimmt. Eine halbquantitative Auswertung der mineralogischen Zusammensetzung wurde nach der modifizierten Methode von SCHULTZ (1964) vorgenommen. Die Mineralogie der jüngeren Sedimente (Miozän bis mittleres Oligozän) ist sehr einförmig, sie bestehen aus Quarz, Plagioklas, Alkalifeldspat, Calcit, Dolomit, Gips, Pyrit und den Tonmineralen Smectit, Kaolinit, Glimmer und Chlorit. Die mineralogische Zusammensetzung der beiden tiefsten Proben des Bohrprofils Puchkirchen (Unteroligozän und Obereozän) und die der tiefsten Probe der Bohrung Geretsberg (Unteroligozän) ist unterschiedlich: Diese Proben haben einen sehr hohen Kaolinit-Gehalt. Diese Unterschiede in der mineralogischen Zusammensetzung der Proben ergeben sich durch die paläogeographisch unterschiedlichen Liefergebiete der Molassesedimente. Im Obereozän und Unteroligozän (bis zur Rupel-Bändermergelstufe) erfolgte die Sedimentation aus dem Norden, der Böhmisches Masse.

Die Heraushebung der Alpen bewirkte eine Änderung des Liefergebietes, die Sedimentation erfolgte nun aus dem alpinen Gebiet im Süden (KURZWEIL, 1973). Für die Herkunft des Kaolinites und seine massive Anreicherung in den älteren Molassesedimenten sind Verwitterungen feldspatreicher Gesteine der Böhmisches Masse die Ursache.

Für die Diageneseuntersuchungen an Tonmineralen wurden im folgenden nur Proben, die aus dem alpinen Einzugsgebiet stammen, herangezogen.

#### 4.2. < 2 µm-Fraktion

Die auch mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) bestimmte mineralogische Zusammensetzung der < 2 µm-Fraktion entspricht weitgehend den Gesamtproben, wobei Calcit und Dolomit wegen der Aufbereitung mit EDTA keine Berücksichtigung finden. In den Röntgendiagrammen ist erstmals das Mixed-Layer-Mineral Illit/Smectit zu beobachten.

Abb. 2 zeigt die Verteilungen der Nicht-Tonminerale mit der Tiefe in den Bohrungen Puchkirchen und Geretsberg. Die Gehalte an Quarz und Kalifeldspat nehmen in beiden Bohrungen mit der Tiefe ab, während der Gesamttonmineralgehalt konstant bleibt.

In Abb. 3 ist die Verteilung der Tonminerale mit der Tiefe dargestellt. Der Anteil an detritärem Illit und Chlorit nimmt mit der Tiefe zu, gleichzeitig ist eine Abnahme des Anteils an Mixed-Layer Illit/Smectit in beiden Profilen zu beobachten. Der Anstieg des Kaolinites in den älteren Sedimenten wurde bereits erwähnt.

#### 4.3. < 0.2 µm-Fraktion

Abb. 4 zeigt XRD-Diagramme der < 0.2 µm-Fraktionen von Proben aus unterschiedlichen Tiefen (801 m, 1622 m, 2378 m). Die < 0.2 µm-Fraktionen bestehen hauptsächlich aus den reinen Mixed-Layer-Phasen, untergeordnet sind detritärer Glimmer, Kaolinit und Chlorit vorhanden. Der starke, breite Peak bei 17 Å weist auf eine zufällige Verwachsung (R0) der I/S-Mixed-Layer hin (MOORE & REYNOLDS, 1997). Zusätzlich zeigen die tieferen Proben einen schwachen Peak bei 27 Å, der wahrscheinlich der 001 einer regelmäßigen I/S-Verwachsung (Superstruktur) ist; in den Diffraktogrammen sind aber keine weiteren Hinweise auf eine R1 Ordnung zu erkennen. Der prozentuelle Anteil an Illit im Mixed-Layer I/S wurde mittels des  $^{\circ}2\Theta$ -Differenzwertes der Peakpositionen 001/002 und 002/003 bestimmt (MOORE & REYNOLDS, 1997). Die exakten Peakpositionen wurden unter Zuhilfenahme der "Fit Profile"-Option der PHILIPS APD-Software 3.5B (1992) festgelegt.

Wie in Abb. 5 zu sehen ist, steigt der Illitanteil im I/S Mixed-Layer mit der Tiefe bis zu einem Maximalwert von 70 %. Die I/S-Mixed-Layer sind bis zu einer Tiefe von 1600 m und einem Illitgehalt im Mixed-Layer von 52 % zufällig verwachsen. Im Tiefenbereich 1600–2500 m der Profile zeigt sich eine Koexistenz von regelmäßigen und zufälligen I/S Verwachsungen (R0+R1). Die zufällig verwachsene I/S-Phase stellt auch noch in einer Tiefe von 2500 m den größeren Anteil, dies ist wahrscheinlich auf den geringen geothermischen Gradienten (2.9°C/100 m) im Molassebecken zurückzuführen. Die in der < 0.2 µm-Fraktion neben dem I/S-Mixed-Layer auftretenden detritären Anteile von Illit, Kaolinit und Chlorit mußten für die Berechnungen der Strukturformeln quantifiziert werden. Die XRD-Peaks, die für die Quantifizierung der < 0.2 µm-Fraktion ausgewählt wurden, waren: I 002/S003, Illit 002 (17.7  $^{\circ}2\Theta$ ), Chlorit 003 (18.8  $^{\circ}2\Theta$ ), Kaolinit 003 (37.7  $^{\circ}2\Theta$ ). Die Peakfläche des Minerals wurde durch Division durch den entsprechenden Mineralintensitätsfaktor (MIF) (REYNOLDS, 1989; MOORE & REYNOLDS, 1997) korrigiert.

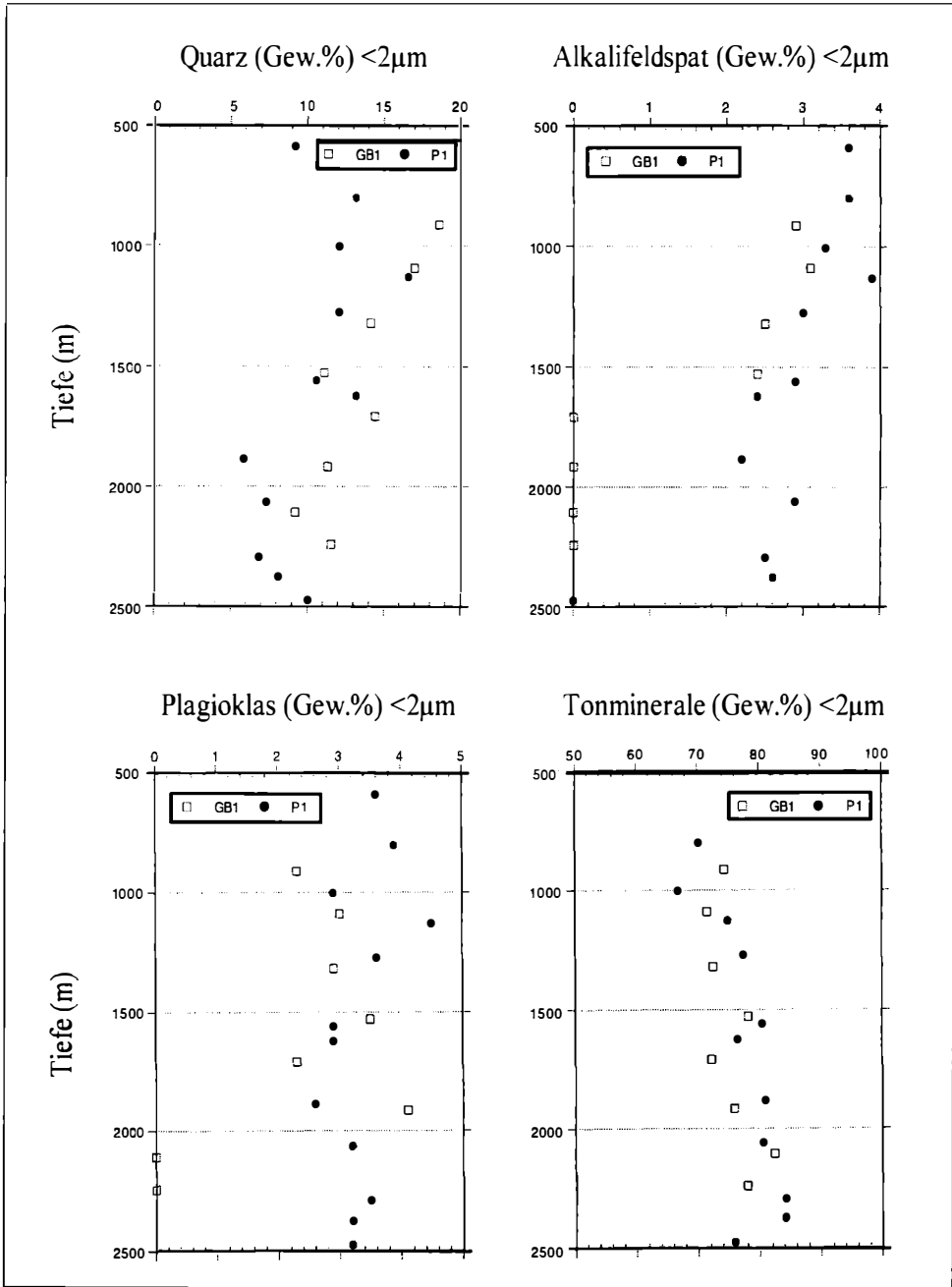


Abb. 2

Tiefenverteilung der Quarz-, Alkalifeldspat-, Plagioklas- und Tonmineralgehalte (<math>< 2\mu\text{m}</math>-Fraktion) der Bohrungen P1 und GB1.



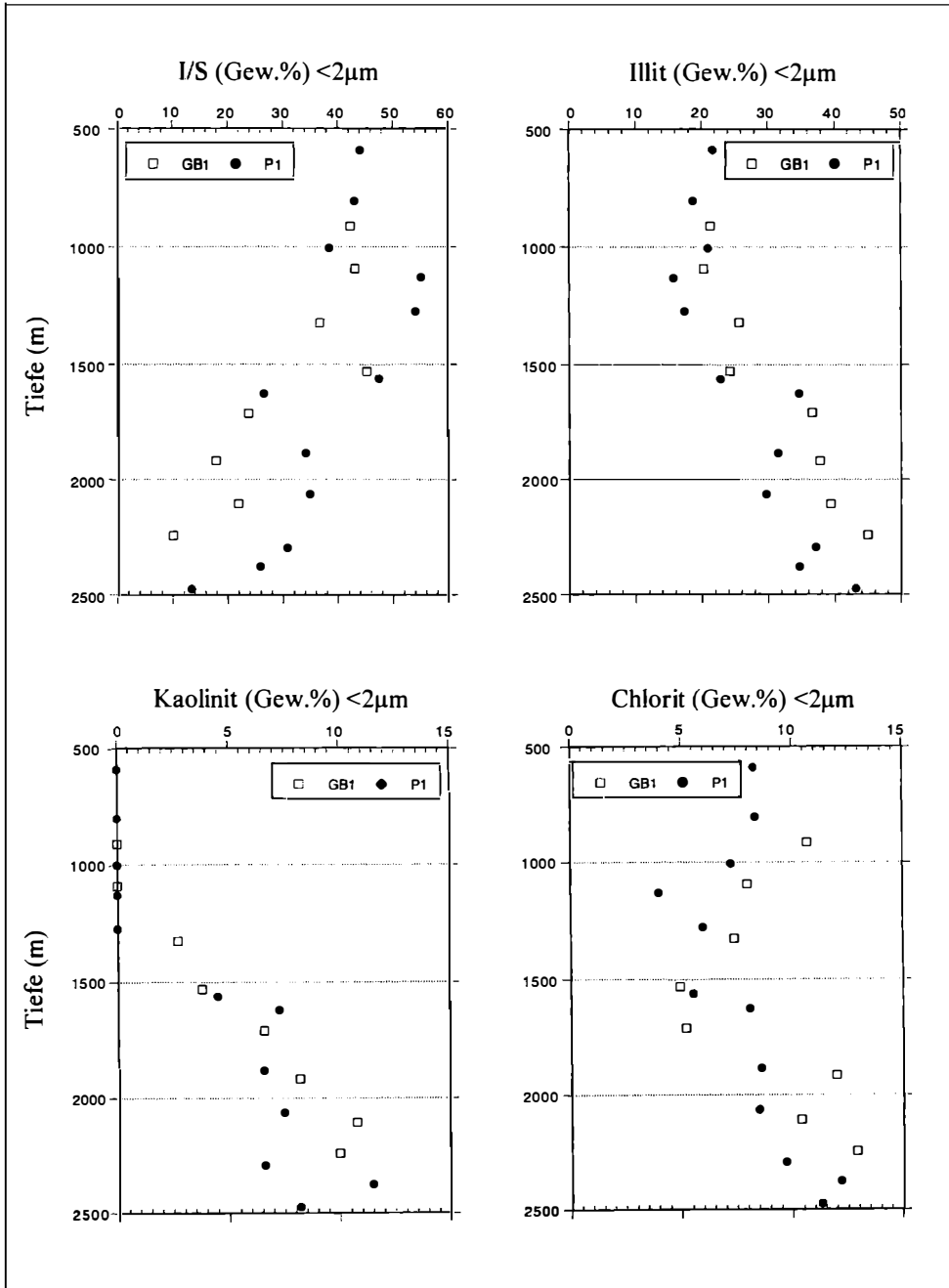


Abb. 3

Tiefenverteilung der I/S-, Illit-, Kaolinit- und Chloritgehalte (<math><2\mu\text{m}</math>-Fraktion) der Bohrungen P1 und GB1.

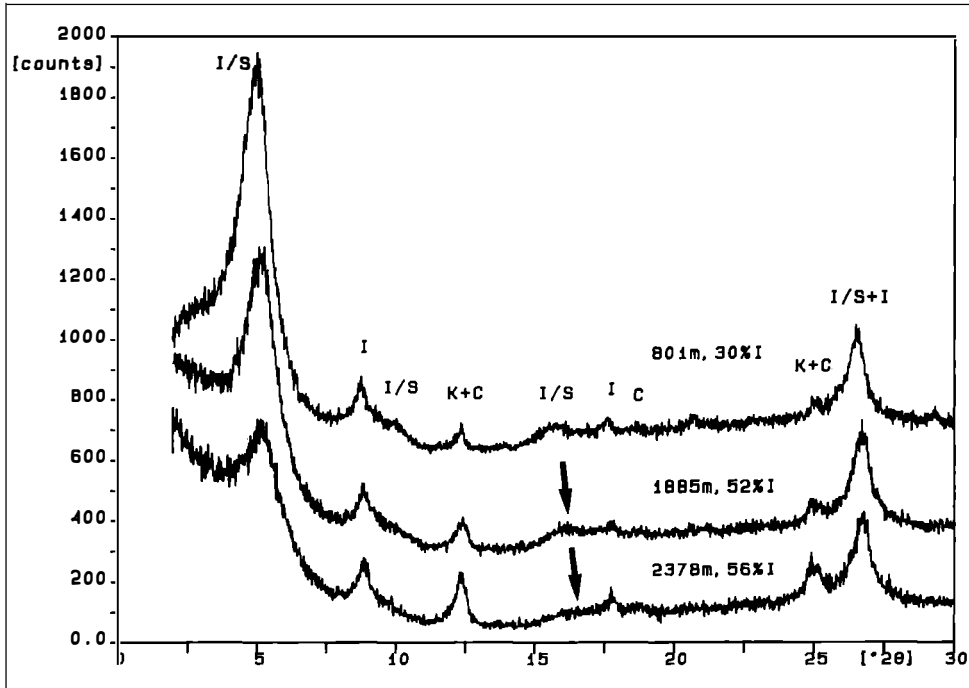


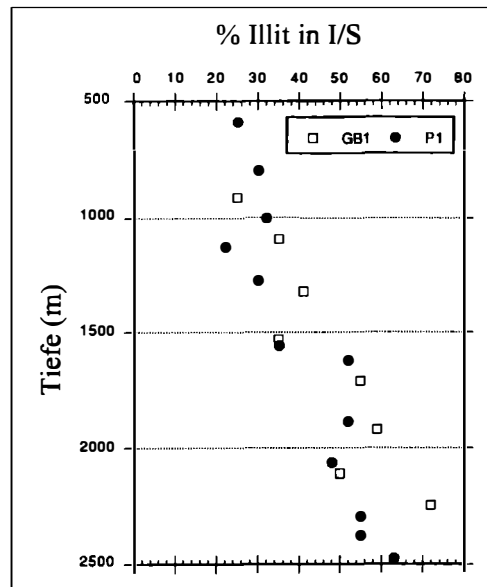
Abb. 4

Röntgendiffraktogramme orientierter, EG-gesättigter  $< 0.2 \mu\text{m}$ -Fraktionen aus den Tiefen 801 m, 1885 m und 2378 m. I/S = Illit/Smectit, I = Illit, K = Kadinit, C = Chlorit. Pfeile geben die Positionen der I/S-Peaks an.

Zur Kontrolle der durchgeführten Quantifizierung der "Verunreinigungen" Illit, Kaolinit und Chlorit wurden mit dem Computerprogramm NEWMOD (REYNOLDS, 1985) Diffraktogramme hergestellt und mit den experimentell gewonnenen verglichen. Untersuchungen der  $d(060)$ -Werte der  $< 0.2 \mu\text{m}$ -Fraktionen zeigten nur dioctaedrische Phasen: Die  $d$ -Werte liegen zwischen  $1.4968 \text{ \AA}$  und  $1.5026 \text{ \AA}$ . Mit der Tiefe ist ein leichter Trend zu höheren Werten zu erkennen, wie es bei steigender tetraedrischer Substitution zu erwarten ist.

Abb. 5

Prozentanteile der Illitlagen im Mixed-Layer I/S der Bohrungen P1 und GB1 im Tiefenprofil.



## 5. Chemie

Die Hauptelementchemie der Gesamtproben wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) (PHILIPS PW 2400) bestimmt. Die chemischen Zusammensetzungen der Gesamtproben reflektieren die mineralogischen Veränderungen innerhalb eines Profils.

Um die Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung durch die diagenetische Smectit-Illit-Transformation zu erkennen, wurde der Schwerpunkt der Untersuchungen auf die  $< 0.2 \mu\text{m}$ -Fraktionen gelegt. Da die Probemengen sehr gering waren, wurden die Proben mit NaOH aufgeschlossen (KÖSTER, 1979) und die Lösungen anschließend mit einem ICP-Spektrometer (JOBIN YVON JY70 PLUS) gemessen.

Die Ergebnisse dieser Analysen für die Bohrungen Geretsberg und Puchkirchen sind in Abb. 6 gegen die Tiefe aufgetragen. In beiden Profilen ist ein Anstieg von  $\text{K}_2\text{O}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und auch ein leichter Anstieg von  $\text{MgO}$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mit der Tiefe zu beobachten;  $\text{SiO}_2$  bleibt einigermäßen konstant.

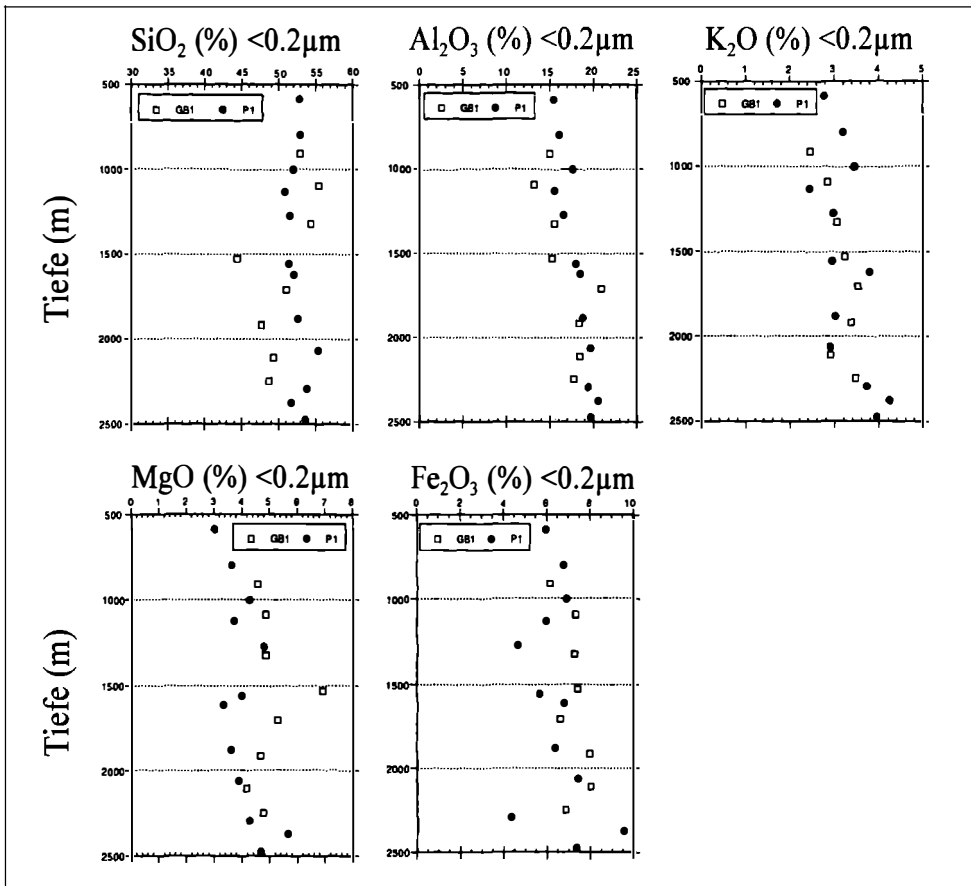


Abb. 6

Tiefenverteilung der chemischen Komponenten der  $< 0.2 \mu\text{m}$ -Fraktion der Bohrungen P1 und GB1.

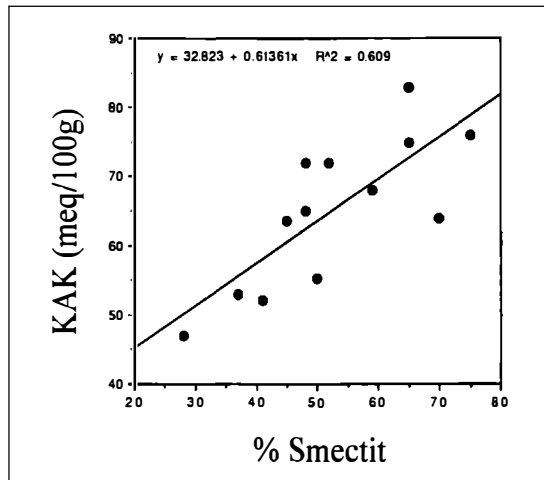
## 6. Kationenaustauschkapazität (KAK)

Die Kationenaustauschkapazität der  $< 0.2 \mu\text{m}$ -Fraktion sollte ein Maß für die Zwischenschichtladung der Smectitkomponente der I/S-Mixed-Layer sein. Die KAK wurde nach BUSENBERG & CLEMENCY (1973) bestimmt. Nach dieser Methode wird die Probe mit Ammoniumionen gesättigt, das Ammonium mit NaOH wieder freigesetzt und das freie Ammoniak mit einer ionensensitiven Elektrode gemessen. Die gemessenen KAK-Werte in meq/100g sind in Abb. 7 gegen % Smectit im I/S Mixed-Layer aufgetragen. Der Plot zeigt, daß die Ammonium-Austauschkapazität eine Funktion des Smectitgehaltes ist. Wird die Regressionsgerade auf 100 % Smectit bzw. 100 % Illit extrapoliert, bekommt man KAK-Werte von 94.2 meq/100 g für Smectit bzw. 32.8 meq/100 g für Illit.

Diese hohe Austauschkapazität des Smectits war der erste Hinweis dafür, daß die Smectitkomponente dieser I/S-Tone eine ungewöhnlich hohe Zwischenschichtladung besitzt, besonders im Vergleich mit ähnlichen Sedimenten aus dem Wiener Becken (HORTON et al., 1985).

Abb. 7

Kationenaustauschkapazität in meq/100 g (KAK) aufgetragen gegen % Smectit in I/S ( $< 0.2 \mu\text{m}$ -Fraktion).



## 7. Berechnung der Strukturformeln von Mixed-Layer I/S sowie von deren Endgliedern Illit und Smectit – Diagenesebilanz

Die chemische Analyse der I/S-Komponente in der  $< 0.2 \mu\text{m}$ -Fraktion bereitet die Basis für die Berechnung der Strukturformeln. Für die Berechnung der Strukturformeln von I/S mußten die in der  $< 0.2 \mu\text{m}$ -Fraktion neben den Mixed-Layer-Phasen auftretenden "Verunreinigungen", wie Illit, Kaolinit und Chlorit aus den chemischen Analysen der  $< 0.2 \mu\text{m}$ -Fraktionen herausgerechnet werden. Der Anteil von Kaolinit an der chemischen Zusammensetzung der Proben wurde aus einem Mineral mit idealer Zusammensetzung berechnet (JASMUND & LAGALY, 1993):

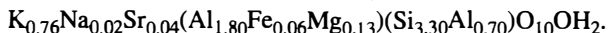
$\text{SiO}_2$  46.55 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  39.50 % und  $\text{H}_2\text{O}$  13.95 %.

Für die Chloritkorrektur diente ein Mineral folgender Zusammensetzung (DEER, HOWIE & ZUSSMAN, 1962):  $\text{SiO}_2$  33.46 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  10.96 %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  2.56 %,  $\text{FeO}$  24.72 %,  $\text{MnO}$  0.4 %,  $\text{MgO}$  16.52 %,  $\text{CaO}$  0.92 %,  $\text{Na}_2\text{O}$  0.29 %,  $\text{H}_2\text{O}$  9.96 %.

Die prozentuellen Anteile von Kaolinit und Chlorit an der chemischen Zusammensetzung der < 0.2 µm-Fraktion wurden berechnet, subtrahiert, und aus den verbliebenen chemischen Daten des reinen Mixed-Layers die Strukturformel nach MARSHALL (1949) auf der Basis von  $O_{10}(OH)_2$  und einer negativen Ladung von 22 ermittelt.

Die für die < 0.2 µm-Fraktion ermittelten Kationenaustauschkapazitäten wurden zu Natriumoxid umgerechnet und in die Formelberechnungen miteinbezogen. Die Proben wurden, wie bereits erwähnt, bei der Materialaufbereitung mit Natrium gesättigt. Da aber die primären Zwischenschichtkationen nicht bekannt sind, wird in den Strukturformeln anstelle von "Na<sup>+</sup>" im weiteren "X<sup>+</sup>" verwendet.

Zur Korrektur des in der < 0.2 µm-Fraktion vorhandenen detritären Glimmers wurde aus den nach MARSHALL berechneten Strukturformeln der Mixed-Layer ein am geeignetsten erscheinender Glimmer sericitischer Zusammensetzung subtrahiert. Die Formel des Sericits wurde aus den Durchschnittswerten von 21 Sericiten berechnet (EBERL et al., 1987):



Weil die Unterscheidung von detritärem Glimmer und diagenetisch neugebildetem Illit aus Röntgendiffraktogrammen schwierig bis unmöglich ist, wurde aus allen Proben ein konstanter Wert von 6 % Glimmer sericitischer Zusammensetzung, der der hangendsten Probe der Bohrung Puchkirchen entspricht, entfernt. Zusätzliche Berechnungen zeigten, daß Variationen von wenigen Prozenten im Anteil des Sericits möglich sind, ohne die Formelzusammensetzungen der Mixed-Layer erheblich zu beeinflussen.

Die resultierenden Formeln der I/S-Mixed-Layer sind in Tab. 2 gelistet und nach ihren Ladungsverhältnissen im Dreieck Muskovit-Seladonit-Pyrophyllit, Abb. 8, (YODER & EUGSTER, 1955) aufgetragen. Aus Abb. 8 ist der diagenetische Trend von smectitischer zu illitischer Zusammensetzung zu erkennen.

Probe	Z (+)	O (-)	T (-)	Z (K)	Z (X+)	O (Al)	O (Fe)	O (Mg)	O (Ti)	T (Si)	T (Al)
2P1	0.60	0.50	0.10	0.28	0.31	1.18	0.38	0.39	0.01	3.90	0.10
6P1	0.67	0.46	0.21	0.26	0.40	1.22	0.32	0.44	0.01	3.79	0.21
7P1	0.64	0.44	0.20	0.34	0.32	1.26	0.36	0.33	0.01	3.80	0.20
8P1	0.59	0.39	0.20	0.26	0.34	1.27	0.34	0.37	0.01	3.80	0.20
9P1	0.59	0.38	0.21	0.22	0.33	1.23	0.37	0.37	0.02	3.79	0.21
10P1	0.66	0.39	0.27	0.31	0.30	1.20	0.37	0.41	0.02	3.73	0.27
12P1	0.62	0.32	0.30	0.33	0.25	1.19	0.37	0.48	0.01	3.70	0.30
27GB1	0.57	0.55	0.02	0.21	0.38	1.14	0.33	0.50	0.01	3.98	0.02
28GB1	0.61	0.61	0.00	0.22	0.35	1.02	0.41	0.53	0.01	4.00	0.00
29GB1	0.59	0.48	0.11	0.25	0.32	1.09	0.39	0.52	0.01	3.89	0.11
32GB1	0.55	0.20	0.35	0.33	0.27	1.15	0.43	0.49	0.02	3.65	0.35
33GB1	0.64	0.37	0.27	0.28	0.30	1.19	0.40	0.39	0.02	3.73	0.27
34GB1	0.67	0.48	0.19	0.37	0.27	1.17	0.33	0.49	0.01	3.81	0.19

Tab. 2

Strukturformeln der I/S Mixed-Layer Phasen basierend auf  $O_{10}(OH)_2$ .

Z<sup>+</sup> = Zwischenschichtladung, O<sup>-</sup> = Oktaederladung, T<sup>-</sup> = Tetraederladung. Fe = Fe<sup>3+</sup>.

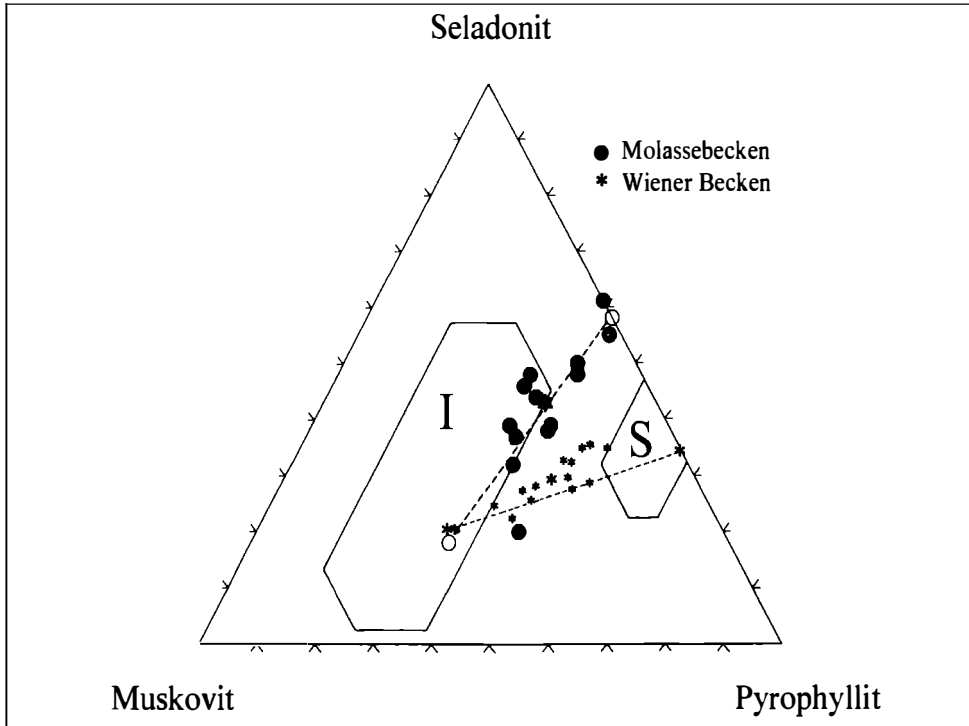


Abb. 8

Vergleich der Diagenesetrends des Molassebeckens und des Wiener Beckens. Oktaedrische, tetraedrische und Zwischenschichtladungen der I/S sind im Muskovit-Seladonit-Pyrophyllit-Diagramm aufgetragen. o = Endglieder, Pfeil = Diagenesetrend, Illit (I)- und Smectit (S)-Felder (KÖSTER, 1981).

Um die generellen diagenetischen Veränderungen in der Zusammensetzung der Mixed-Layer Tonminerale festzustellen, wurden die chemischen Komponenten der Strukturformeln gegen % Smectit im Mixed-Layer aufgetragen. % Smectit wurde gewählt, weil die Abnahme von Smectit ein Indikator für diagenetische Entwicklungen ist.

Abb. 9 zeigt eine Zunahme der Tetraederladung, und daher von  $Al^{3+}$ , und eine Abnahme der Oktaederladung während der Illitisierung. Der nur leichte Anstieg der Zwischenschichtladung weist darauf hin, daß sich die tetraedischen und die oktaedrischen Substitutionen im wesentlichen ausgleichen. Beim Übergang von Smectit zu Illit steigt das Zwischenschicht  $K^+$  an, wogegen das aus der Kationenaustauschkapazität berechnete  $X^+$  (KAK) abfällt (Abb. 10). Die totale Ladung der Zwischenschicht steigt jedoch kaum an, dies deutet auf  $K^+$ -Austausch und -Fixierung in hochgeladenen Schichten hin.

Die Veränderungen des Oktaeder  $Al^{3+}$  und des  $Mg^{2+}$  sind in Abb. 11 zusammengefaßt. Oktaeder  $Al^{3+}$  zeigt eine Zunahme während der Diagenese, Oktaeder  $Mg^{2+}$  dagegen eine Abnahme.

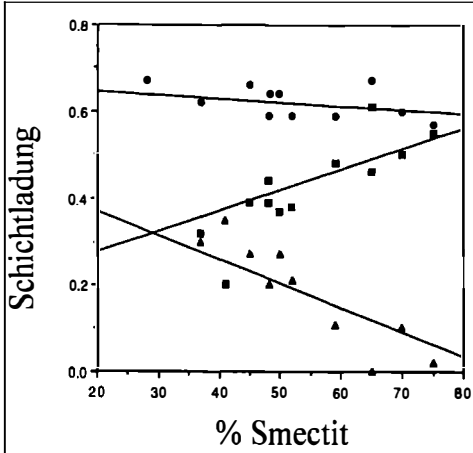


Abb. 9

Zwischenschicht-, Oktaeder- und Tetraederladungen aufgetragen gegen % Smectit.

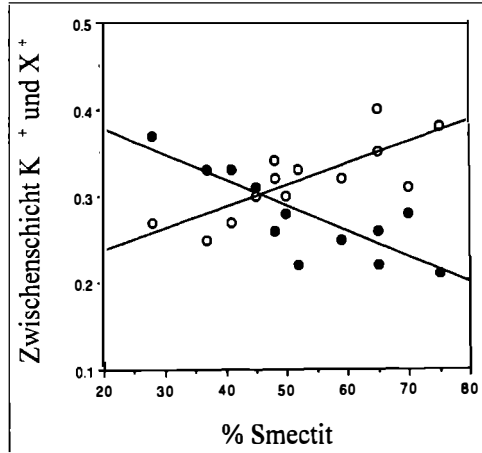


Abb. 10

Zwischenschicht K<sup>+</sup> und X<sup>+</sup> aufgetragen gegen % Smectit.

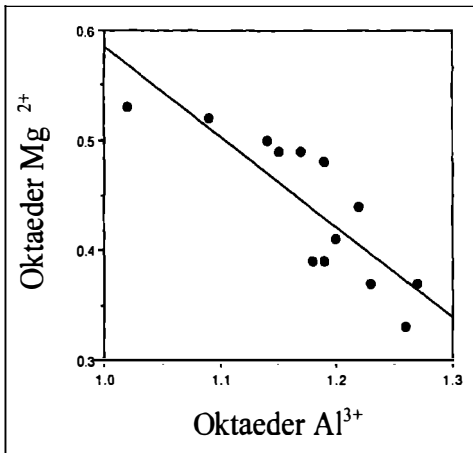
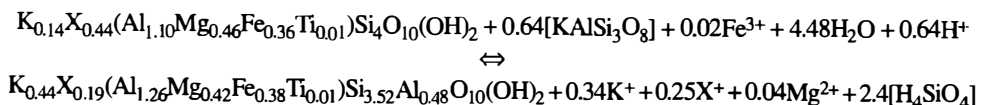


Abb. 11

Oktaeder Al<sup>3+</sup> aufgetragen gegen Oktaeder Mg<sup>2+</sup> in I/S.

Aus der Extrapolation dieser Daten auf 100 % Smectit bzw. 100 % Illit ist es nun möglich, die Zusammensetzung des Ausgangs- bzw. Endproduktes der diagenetischen Entwicklung aus den Regressionsgeraden zu berechnen (Abb. 12). In Abb. 12 sind die Gewinne und Verluste der Komponenten im Zuge der Diagenesereaktion dargestellt.

Die Reaktion kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



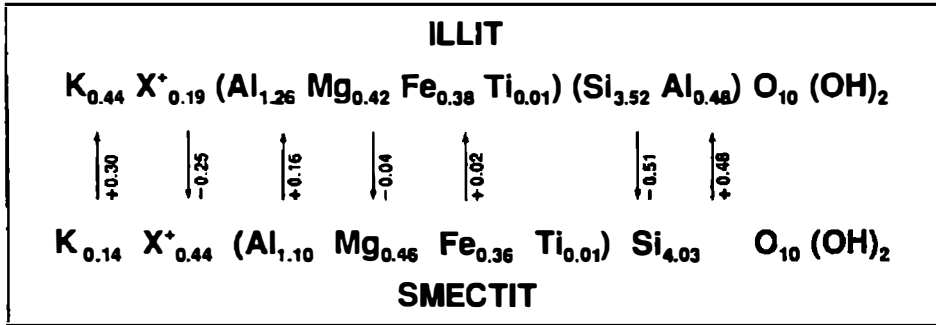


Abb. 12

*Endglieder Smectit und Illit, Gewinne und Verluste durch die Diagenesereaktion.*

Wie aus der Dreiecksdarstellung Muskovit-Seladonit-Pyrophyllit (Abb. 8) zu erkennen ist, fallen die Smectite nicht in das von KÖSTER (1981) für 33 Montmorillonite berechnete Feld, sondern zeigen eine höhere Zwischenschichtladung (0.58), die auch höher ist als dies für die Smectite der I/S Mixed-Layer im Wiener Becken (HORTON et al., 1985) berechnet wurde (+0.38). Studien von K<sup>+</sup>-Fixierungen (EBERL et al., 1986) und NH<sub>4</sub>-Fixierungen (SUCHA & SIRANOVA, 1991) an reinen Smectiten nach K<sup>+</sup>-(NH<sub>4</sub>) Sättigung und wiederholten Wetting and Drying (WD)-Zyklen zeigten, daß hochgeladene Smectitvarietäten (> 0.40 pro O<sub>10</sub>OH<sub>2</sub>) meist eine Mischung aus zwei Komponenten sind, nämlich aus Smectit mit hoher und Smectit mit niedriger Zwischenschichtladung.

Auch Untersuchungen zur Alkylammonium-Orientierung in Smectiten offenbarten eine mixed-layer artige Struktur von hochgeladenen und niedriggeladenen Smectitschichten (LAGALY & WEISS, 1969; STUL & MORTIER, 1974; LAGALY et al., 1976; LAGALY & WEISS, 1976; LAGALY, 1981; LAIRD et al., 1989; LAGALY, 1994; LAIRD, 1994).

Diese Untersuchungen gaben Grund zur Annahme, daß die Smectite der I/S-Phasen der Molassezone auch Schichtladungsheterogenitäten aufweisen, und daß die I/S-Phasen möglicherweise zufällig verwachsene Dreikomponentensysteme sind, die aus Illit, niedriggeladenem Smectit und hochgeladenem Smectit bestehen. Um diese Unterschiedlichkeiten in der Schichtladung des Smectits zu bestätigen, wurden an den Proben die weiterführenden Untersuchungen K<sup>+</sup>-Fixierung und Studien zur Alkylammoniumionen-Orientierung durchgeführt.

## 8. Alkylammonium-Methode

Die Alkylammonium-Methode, bei der die Schichtladung der Smectite durch die interlamellare Anordnung der Alkylammoniumionen bestimmt wird, wurde von LAGALY & WEISS (1969) entwickelt. Schichtladungsheterogenität in Smectiten wird bei steigender Kettenlänge der Alkylammoniumionen durch einen kontinuierlich ansteigenden d(001)-Wert zwischen dem monomolekularen (13.6 Å) und dem bimolekularen (17.8 Å) Plateau erkannt (LAGALY & WEISS, 1976; LAGALY, 1994).



Die < 0.2  $\mu\text{m}$ -Fraktionen zweier Puchkirchenproben mit unterschiedlichen Illitgehalten in I/S (Probe 6P1, I 35/S 65; Probe 12P1, I 63/S 37) wurden 24 h mit Alkylammoniumchlorid-Lösungen von Kettenlängen  $n_c$  5–18 gesättigt. Die Lösungen nach der ersten Zentrifugation wurden mit Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) auf  $\text{K}^+$ -Ionen untersucht. Dadurch ist eine mögliche Aufweitung von detritärem Illit durch die Alkylammoniumionen zu erkennen, wie bei LAIRD et al. (1987) und LAIRD (1994) diskutiert wurde. Jede Probe wurde viermal mit Ethanol und zuletzt mit einem Ethanol-Wasser Gemisch (1:1) gewaschen. Für die XRD Analyse wurden orientierte Präparate auf Keramikplättchen erzeugt (PHILIPS Diffraktometer, PW 1710,  $\text{Cu K}\alpha$  Strahlung, 40 kV, 45 mA).

Die Röntgendiagramme der Alkylammoniumkomplexe dieser Proben (Abb. 13 und 14) sind typisch für Multikomponenten I/S-Mixed-Layer Phasen. Die Breiten der 001-Peaks in den 17–20  $^\circ 2\theta$  und 25–30  $^\circ 2\theta$  Bereichen, wie auch im 5–10  $^\circ 2\theta$ -Bereich, weisen auf ein zufällig verwachsenes System von hoch- und niedriggeladenem Smectit und Illit hin (FREY & LAGALY, 1979). Wird diese Serie von  $d(001)$ -Werten als eine Funktion der Kettenlänge aufgetragen, wie von JORDAN (1949), LAGALY & WEISS (1969) und LAGALY (1994) für normale, reine Smectite vorgeschlagen wurde, können die  $d(001)$ -Werte, die für monomolekulare Lagen 13.6 Å und für bimolekulare Lagen 17.7 Å betragen sollten, nicht beobachtet werden. Statt dessen, wie Abb. 13 und 14 zeigen, liegen die  $d(001)$ -Werte zwischen den Werten, die für hoch- und niedriggeladenen Smectit zu erwarten wären. Das bedeutet, daß die Alkylammoniumzwischenlagen zufällig zwischen mehr als einem Typ Smectitlagen verteilt sind, und daß ein Schichttyp durch die Neigung der Alkylketten auf hohe Schichtladung hindeutet (LAGALY & WEISS, 1969).

Zusätzlich, im Fall von Alkylammoniumkomplexen mit einer Kettenlänge größer als  $n_c$  12, können im niedrigen Winkelbereich (22–30 Å) Reflexionen und ihre höheren Ordnungen in den I/S-Diagrammen beobachtet werden, die auf eine Aufweitung des detritären Illites durch die Alkylammoniumionen hinweisen (LAIRD, 1994). Die Analyse der Alkylammoniumlösungen nach der Sättigung und Zentrifugation zeigte nur geringe Gehalte an  $\text{K}^+$ -Ionen in den Lösungen der kurzen Alkylketten, aber bedeutende  $\text{K}^+$ -Gehalte in den Lösungen der Kettenlängen  $> n_c$  12, was im Einklang mit der Aufweitung der detritären Illitphase steht.

Durch die übliche Auswertung der  $d(001)$ -Werte der Alkylammoniumkomplexe war es nicht möglich, die Anteile an Illit, hochgeladenem Smectit und niedriggeladenem Smectit zu bestimmen (LAGALY & WEISS, 1976). Die Daten weisen aber stark auf die Anwesenheit von hochgeladenen, aufweitbaren Lagen als eine Komponente des I/S Mixed-Layers hin.

Aus diesem Grund wurden alle  $d$ -Werte der Röntgendiagramme im Hinblick auf die Mering-Methode (MERING, 1949) für Mixed-Layer-Phasen-Analysen ausgewertet. Nach MERING befinden sich die Reflexionen der Mixed-Layer-Tonminerale zwischen den Positionen der 001-Peaks der beteiligten Phasen. In diesem Fall ist Illit durch den 10 Å Peak und seine höheren Ordnungen, der niedriggeladene Smectit durch eine rationale Serie bezogen auf 13.6 Å (monomolekular, bei Kettenlängen  $< n_c$  12) und 17.7 Å (bimolekular, bei Kettenlängen  $> n_c$  12) bestimmt (LAGALY & WEISS, 1969).

Basierend auf früheren Studien (JOHNS & SEN GUPTA, 1967) wurden für die hochgeladenen Alkylammoniumsmectite die folgenden  $d(001)$ -Werte bestimmt:

$n_c$  6 = 14.5 Å;  $n_c$  10 = 18.5 Å;  $n_c$  14 = 22.5 Å;  $n_c$  18 = 26.5 Å. Diese Werte gelten für Anordnungen der Alkylammoniumionen im Schichtzwischenraum, die zwischen pseudotrimolekular und paraffinartig liegen (LAGALY & WEISS, 1969).

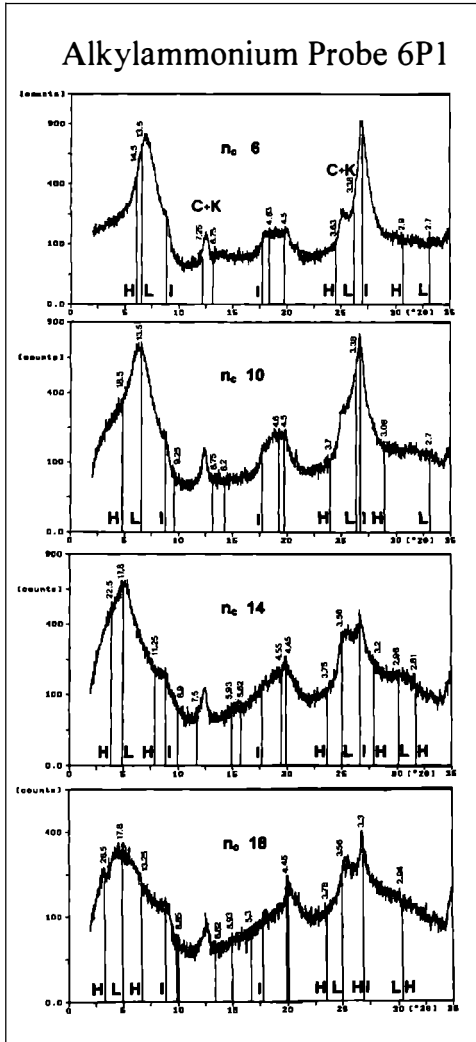


Abb. 13

Röntgendiffraktogramme der Probe 6P1, gesättigt mit Alkylammoniumionen der Kettenlängen  $n_c$  6, 10, 14 und 18.

H = hochgeladener Smectit, L = niedriggeladener Smectit, I = Illit,  $d$ -Werte in Å, C+K = Chlorit + Kaolinit.

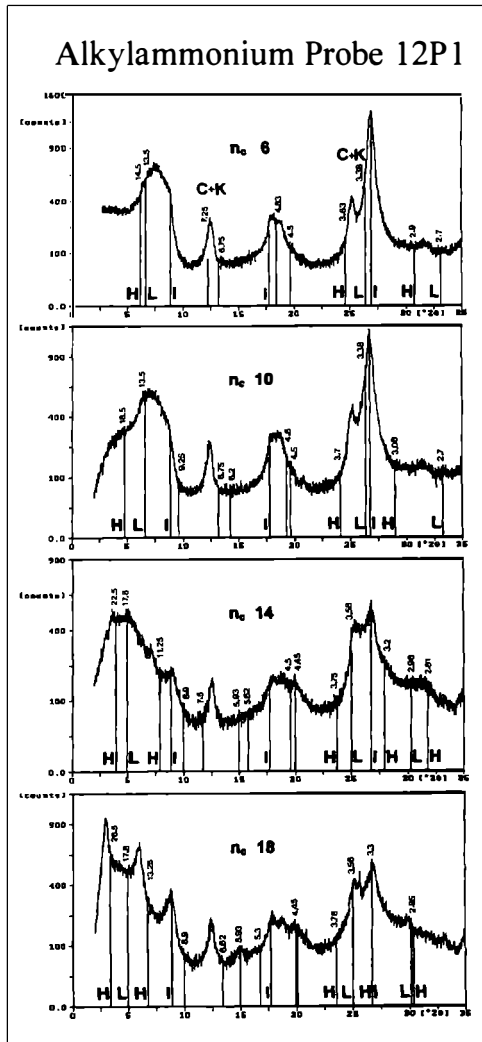


Abb. 14

Röntgendiffraktogramme der Probe 12P1, gesättigt mit Alkylammoniumionen der Kettenlängen  $n_c$  6, 10, 14 und 18.

H = hochgeladener Smectit, L = niedriggeladener Smectit, I = Illit,  $d$ -Werte in Å, C+K = Chlorit + Kaolinit.

Aus den Abb. 13 und 14 ist zu sehen, daß eine Kombination der 3 Reflexionen in jedem Diffraktionsbereich eine Peakverbreiterung wie die beobachtete erzeugen könnte. Dies ist sehr gut sichtbar und diagnostisch im hohen Winkelbereich der Diagramme.

In Abb. 13 und 14 sind die d-Werte der 3 Phasen in die Röntgendiagramme eingetragen und mit H (hochgeladener Smectit), L (niedriggeladener Smectit) und I (Illit) gekennzeichnet. Die relativen Intensitäten wurden der Intensitätsverteilungskurve von BRADLEY (1945) entnommen, die geeignet ist, weil sie experimentell aus Messungen organischer Komplexe hergeleitet wurde. Der Effekt der hochgeladenen Smectitkomponente auf die Röntgendiagramme kann am besten in den  $2\Theta$ -Bereichen, die bereits besprochen wurden, beobachtet werden.

Übersteigt die Alkylkettenlänge  $n_c$  12, weitet der detritäre Illit auf und bildet eine Phase mit paraffinartiger Anordnung der Alkylammoniumionen (LAIRD, 1994); das ist am besten in Abb. 14 für  $n_c$  18 zu beobachten. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die XRD-Daten die Annahme bestätigen, daß es sich bei diesen I/S Mixed-Layern um ein Dreikomponentensystem handelt, bestehend aus zufällig verwachsenem Illit, und zwei Smectiten unterschiedlicher Zwischenschichtladung.

### 9. K-Fixierung durch Wetting and Drying (WD)

Die Untersuchungen zur K-Fixierung wurden an den  $< 0.2 \mu\text{m}$ -Fraktionen von 12 Proben der Bohrung Puchkirchen vorgenommen. 200 mg der Proben wurden durch dreimaliges Schütteln über Nacht mit 1 N KCl-Lösung (50 ml) gesättigt. Anschließend wurden die Proben wiederholt mit destilliertem Wasser gewaschen, bis durch den  $\text{AgNO}_3$ -Test kein Chlorid mehr nachweisbar war. Für die WD-Experimente wurden 200 mg der K-gesättigten  $< 0.2 \mu\text{m}$ -Fraktionen in Behälter gefüllt und mit 20 ml destilliertem Wasser bewässert. 100 WD-Zyklen wurden durchgeführt, 2 Zyklen täglich bei  $60^\circ\text{C}$  in einem Trockenschrank. (EBERL et al., 1986; SUCHA & SIRANOVA, 1991). In Abständen von 10, 20, 40, 60 und 100 Zyklen wurden Teilproben entnommen, mit XRD untersucht und anschließend über Nacht mit 0.1 N  $\text{SrCl}_2$ -Lösung behandelt, um eventuelle nichtfixierte und austauschbare K-Ionen durch Sr-Ionen zu ersetzen. Nach dem Auswaschen des Chlorids wurden orientierte Präparate auf Glashaltern (4 mg/ml) erzeugt. Vor der XRD-Analyse (PAD V Scintag Diffraktometer,  $\text{Cu K}\alpha$ , 40 kV, 30 mA) wurden die Proben mit Ethylenglykol bedampft (8 h bei  $60^\circ\text{C}$ ), um restliche, niedriggeladene Smectitlagen wieder aufzuweiten. Der Illitgehalt, der nun dem Originalgehalt plus den neugebildeten Illitlagen entspricht, wurde durch die  $2\Theta$ -Differenzwerte der Peakpositionen des I 001/S 002 und I 002/S 003 bestimmt (MOORE & REYNOLDS, 1997).

K-Fixierung und die Kontraktion der Schichten der Molasse I/S-Tone wird in den Röntgendiagrammen der Abb. 15 und 16 dargestellt. Abb. 15 zeigt die Röntgendiagramme der Probe 6P1 nach K-Sättigung, nach 0–100 WD-Zyklen und EG-Behandlung (ohne  $\text{Sr}^{2+}$  Austausch). Ein wesentlicher Anteil des Zusammenklappens der Schichten resultiert nur aus der K-Sättigung und Dehydrierung bei  $60^\circ\text{C}$ . Abb. 16 zeigt jedoch, daß dieselben Proben nach K-Sättigung, WD-Zyklen, Sr-Austausch und anschließender EG-Behandlung wieder beachtlich aufweiten. Das bedeutet, daß die  $\text{K}^+$ -Ionen in einigen der zuvor kontrahierten Schichten nicht irreversibel fixiert waren und durch die  $\text{Sr}^{2+}$ -Ionen, die eine größere Hydratisierungsenergie haben (EBERL et al., 1986), wieder ausgetauscht werden konnten. Die fortschreitenden WD-Zyklen stabilisierten jedoch immer mehr  $10 \text{ \AA}$  Schichten gegen den  $\text{Sr}^{2+}$ -Austausch (Abb. 16).

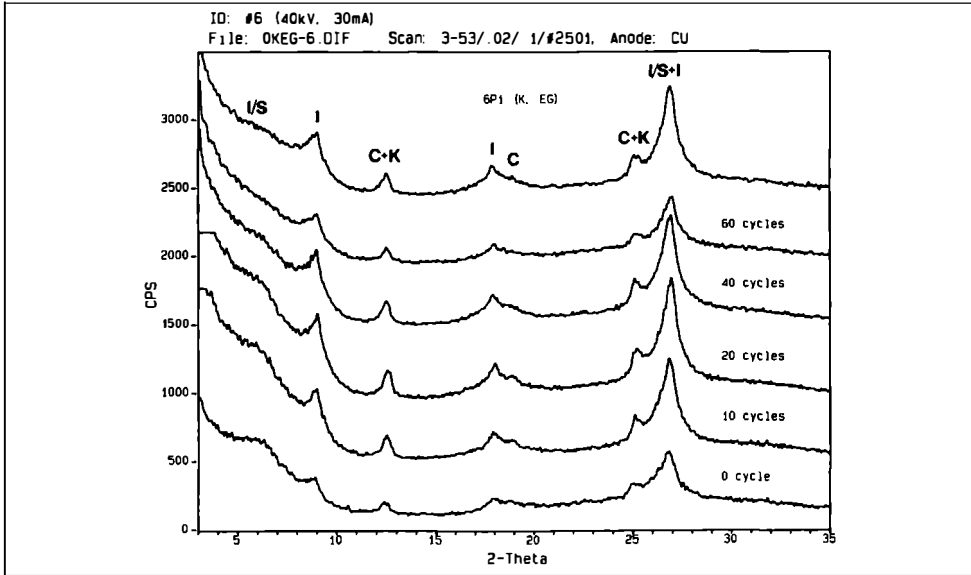


Abb. 15

Röntgendiffraktogramme der K-gesättigten und Ethylenglykol (EG) behandelten Probe 6P1 nach 0–100 WD-Zyklen. I/S = Illit/Smectit, I = Illit, C+K = Chlorit + Kaolinit.

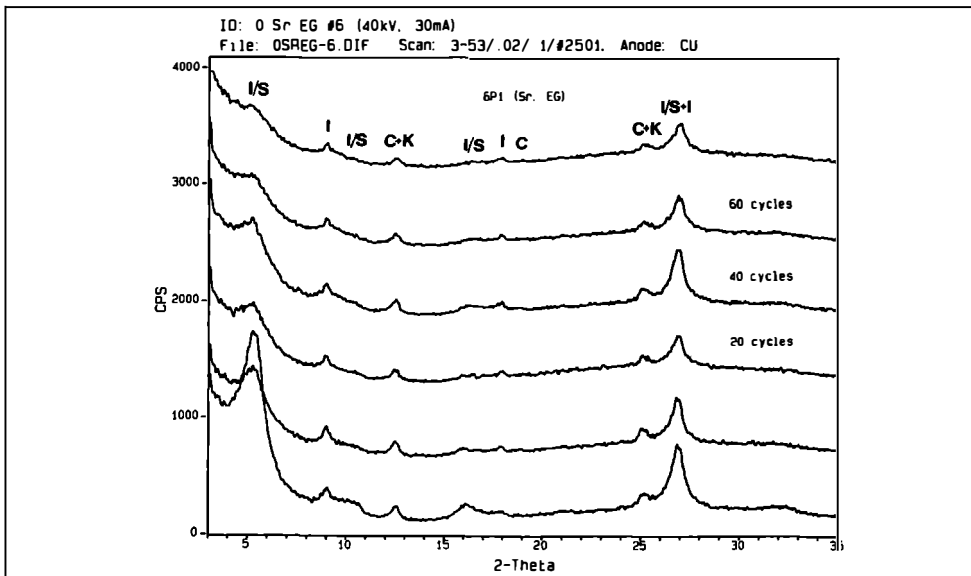


Abb. 16

Röntgendiffraktogramme der K gesättigten und mit Sr und EG behandelten Probe 6P1 nach 0–100 WD-Zyklen. I/S = Illit/Smectit, I = Illit, C+K = Chlorit + Kaolinit.

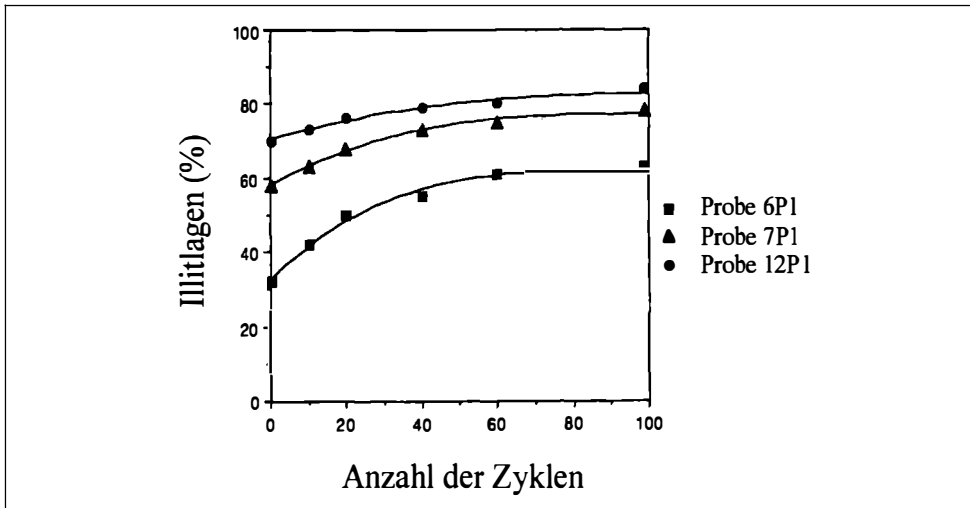


Abb. 17

Anstieg der Illitlagen von 3 Puchkirchenproben nach 0–100 WD-Zyklen.

In Abb. 17 ist der Anstieg des Illitgehaltes dreier mit K behandelte Proben (6P1, 7P1, 12P1, verschiedene Ausgangs- I/S Verhältnisse) durch die fortschreitenden WD-Zyklen zu sehen. Das Zusammenklappen der hochgeladenen Schichten mit gleichzeitiger K-Fixierung ereignet sich schon nach 20 WD-Zyklen, nach 100 WD-Zyklen ist der Prozeß abgeschlossen.

Die Illitlagen der Probe 6P1 steigen von 32 % auf 63 %, der Probe 7P1 von 58 % auf 78 % und der Probe 12P1 von 70 % auf 84 % (Abb. 17).

Diese Anstiege im Illitgehalt nach K-Behandlung und den WD-Zyklen gehen auf ein irreversibles Zusammenklappen der hochgeladenen Smectitschichten zurück (SCHULTZ, 1969; EBERL et al., 1986). Die niedriggeladenen Smectitschichten waren durch den Sr-Austausch wieder aufweitbar. Hochgeladener Smectit wird aus dem Anteil der neuentstandenen Illitlagen berechnet, der Anteil der ursprünglichen Illitlagen ist bekannt, der restliche Anteil bezieht sich auf den wiederaufweitbaren, niedriggeladenen Smectit (Tab. 3)

Probe	S (0WD)	I (0WD)	S (100WD)	I (100WD)	S hoch	S niedrig
2P1	70	30	37	63	33	37
6P1	68	32	37	63	31	37
7P1	42	58	22	78	20	22
9P1	46	54	25	75	21	25
10P1	46	54	24	76	22	24
12P1	30	70	16	84	14	16

Tab. 3

% Smectit und Illit bei 0 WD-Zyklen und nach 100 WD-Zyklen, und % hoch- und niedriggeladener Smectit.

## 10. Diskussion

Detaillierte Untersuchungen dieser pelitischen Sedimente aus dem Molassebecken zeigten eine diagenetische Überprägung, die eine Umwandlung von Smectit zu Illit über Mixed-Layer-Zwischenstufen beinhaltet. Die zunehmende Illitisierung drückt sich im Anstieg von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{K}_2\text{O}$  in der  $< 2 \mu\text{m}$ - bzw.  $< 0.2 \mu\text{m}$ -Fraktion aus. Die Auflösung von Alkalifeldspat, nachgewiesen in der  $< 2 \mu\text{m}$ -Fraktion, kommt als Kalium- und Aluminiumquelle für die Bildung von Illit in Betracht; dies wird u.a. schon in HOWER et al. (1976) sowie in HORTON et al. (1985) diskutiert.

Die Illitisierung der untersuchten Tonminerale aus dem Molassebecken Oberösterreichs produzierte bis zu 70 % Illitlagen im I/S-Mixed-Layer. Die I/S-Phasen sind bis in eine Tiefe von 1600 m irreguläre Verwachsungen von Illit und Smectit, darunter, bis in eine Tiefe von 2500 m, gibt es Hinweise auf eine Koexistenz von irregulär verwachsenem I/S mit regulär verwachsenem (R0+R1). Der regulär verwachsene I/S nimmt aber eine untergeordnete Rolle ein. Das Vorhandensein von irregulär verwachsenem I/S bis in Tiefen von 2500 m steht im Gegensatz zu den Ergebnissen anderer I/S-Untersuchungen aus diversen Tertiärbecken der Welt (HOWER et al., 1976; JOHNS & KURZWEIL, 1979; AWWILLER, 1993; SUCHA et al., 1993; LYNCH, 1997). Der Hauptfaktor für das Ausmaß der Umwandlung von Smectit zu Illit ist die Temperatur und auch die Zeitspanne, der das Sediment diagenetischen Prozessen ausgesetzt war (HOWER et al., 1976). Der aus Temperaturmessungen der Bohrungen Puchkirchen und Geretsberg ermittelte geothermische Gradient gibt einen Wert von  $2.9^\circ\text{C}/100 \text{ m}$ . Das ist in Übereinstimmung mit dem von KUNZ (1978) für das Molassebecken angegeben Normalwert von  $3^\circ\text{C}/100 \text{ m}$ . Im Gegensatz dazu findet im Ost-Slowakischen Becken die Umwandlung von zufällig zu regulär verwachsenem I/S schon in einer Tiefe von 1800 m ( $100\text{--}105^\circ\text{C}$ ) und bei einem Illitgehalt im Mixed-Layer von 60–65 % statt. Der geothermische Gradient liegt dort bei ca.  $5^\circ\text{C}/100 \text{ m}$  (SUCHA et al., 1993). Der geringe geothermische Gradient des Molassebeckens ist daher die wahrscheinlichste Ursache für die Nichtbildung von regulär verwachsenem Mixed-Layer I/S.

Die Berechnung der Strukturformeln der Endglieder aus den I/S-Mixed-Layer-Tonmineralen (Abb. 8) der Bohrungen Puchkirchen (P1) und Geretsberg (GB1) führte zu interessanten Ergebnissen. Die Zwischenschichtladung des Endgliedes Smectit (+0.58) ist höher als dies in der Literatur für typische Smectite angegeben wird (+0.32 bis +0.47, KÖSTER, 1981; Abb. 8) und auch höher als dies für die Smectitendgliedberechnung der I/S Mixed-Layer im Wiener Becken (HORTON et al., 1985) publiziert wurde (+0.38).

Die hohe Zwischenschichtladung von Smectit gab Anlaß zu weiterführenden Untersuchungen, die sich mit Schichtladungsheterogenitäten auseinandersetzen. Es wurden Studien zur Alkylammoniumionen-Orientierung und auch zur  $\text{K}^+$ -Fixierung durch Wetting-and-Drying-Zyklen durchgeführt. Obwohl die Auswertung der alkylammoniumgesättigten Proben durch die Überlagerung durch detritären Illit, Chlorit und Kaolinit in den Röntgendiagrammen etwas kompliziert ist, können diese Alkylammoniumkomplexe als eine 3-Komponentenmischung von zufällig verwachsenem Illit, hochgeladenem und niedriggeladenem Smectit interpretiert werden.

Auch die Untersuchungen zur  $\text{K}^+$ -Fixierung bestätigen, daß es sich im Fall der I/S-Mixed-Layer-Phasen der Molassezone um Wechsellagerungen aus hochgeladenem Smectit, niedriggeladenem Smectit und Illit handelt. Das Bewässern und Trocknen der kaliumgesättigten Proben hat zu einem Zusammenklappen der hochgeladenen Smectitkomponente und zu einer Bildung von neuen Illitlagen, die stabil gegen Sr-Austausch sind, geführt.

In Abb. 18 sind Prozent hochgeladener Smectit (= % der kontrahierten Lagen) und Prozent niedriggeladener Smectit gegen Prozent Illit in den Ausgangsproben aufgetragen. Wenn die Regressionsgerade auf 100 % Smectit extrapoliert wird, bekommt man Werte von 47 % für hochgeladenen und 53 % für niedriggeladenen Smectit im Ausgangssmectit. Das bedeutet, während der diagenetisch bedingten Abnahme des Smectits bleiben die relativen Proportionen von hoch- zu niedriggeladenem Smectit konstant bei 50:50.

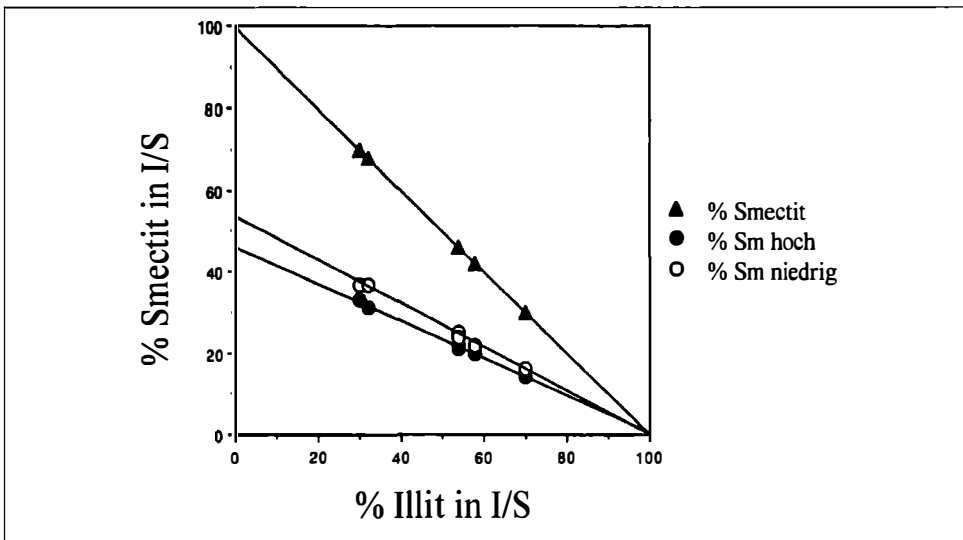


Abb. 18

*% Smectit und Prozentanteil von hochgeladenem Smectit (= % der kontrahierten Lagen) und niedriggeladenem Smectit, aufgetragen gegen % Illit in der Ausgangsprobe.*

Aus dem Dreieck Muskovit-Pyrophyllit-Seladonit (Abb. 19) ist ersichtlich, daß das Endglied Smectit eine mittlere Schichtladung von 0.58 hat. Wenn angenommen wird, daß die niedriggeladene Smectitkomponente eine normale Schichtladung von 0.40 hat, kann die hochgeladene Komponente mit 0.76 berechnet werden; die Zusammensetzung ist seladonitischer als bei herkömmlichen Smectiten. Aus Abb. 19 ist auch zu sehen, daß sich die 2 Arten von Smectit während der Diagenese über 2 verschiedene Reaktionsmechanismen zum Endglied Illit verändern.

Bei niedriggeladenem Smectit erfolgt eine bedeutende Substitution von  $\text{Si}^{4+}$  durch  $\text{Al}^{3+}$  in der Tetraederschicht und eine geringe Substitution von  $\text{Mg}^{2+}$  durch  $\text{Al}^{3+}$  in der Oktaederschicht. Die gleichzeitige  $\text{K}^+$ -Fixierung führt zu einem Anstieg der Zwischenschichtladung während des Illitisierungsprozesses. Bei hochgeladenem Smectit erfolgt eine gleichzeitige Substitution von  $\text{Si}^{4+}$  durch  $\text{Al}^{3+}$  in der Tetraederschicht und von  $\text{Mg}^{2+}$  durch  $\text{Al}^{3+}$  in der Oktaederschicht mit  $\text{K}^+$ -Fixierung. Dies führt nur zu geringer Veränderung der Zwischenschichtladung während des Illitisierungsprozesses. Die unterschiedlichen Ladungen der Smectite sind auf Unterschiede im Ausgangsmaterial zurückzuführen, welches zur frühen Bildung verschiedener hochsmectitischer I/S-Phasen im Sedimentbecken führte.

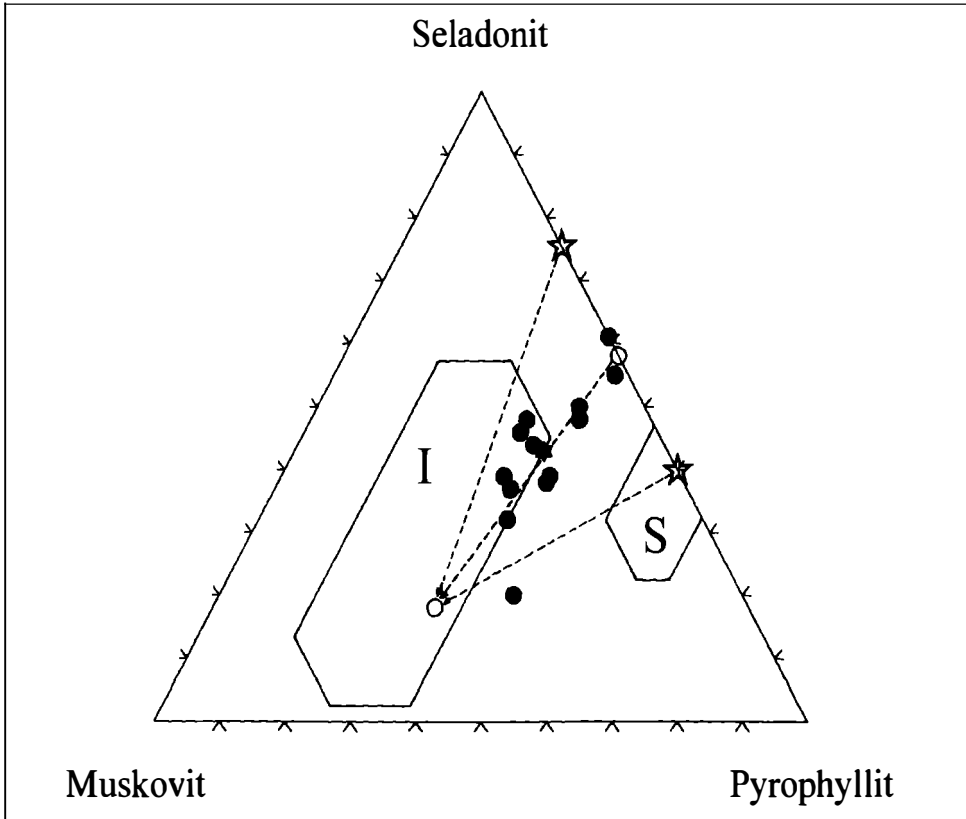


Abb. 19

*Zusammensetzung des hoch- und niedriggeladenen Smectits und die diagenetischen Trends beim Übergang zu Illit.*

#### Literatur

- APD 3.5B (1992): PC-APD 3.5B, PHILIPS PW 1877 Automated Powder Diffraction, Holland.
- AWWILLER, D.N. (1993): Illite/Smectite formation and potassium mass transfer during burial diagenesis of mudrocks: A study from the Texas Gulf Coast Paleocene-Eocene. - *Jour.Sed.Pet.*, 63, No.3, 501-512.
- BRADLEY, W.F. (1945): Diagnostic criteria for clay minerals. - *Am. Mineral.*, 30, 704-713.
- BRUCE, C.H. (1984): Smectite dehydration – its relation to structural development and hydrocarbon accumulation in northern Gulf of Mexico Basin. - *AAPG Bull.*, 68, No.6, 673-683.
- BURST, J.F. (1969): Diagenesis of Gulf Coast clayey sediments and its possible relation to petroleum migration. - *AAPG Bull.*, 53, No.1, 73-93.
- BUSENBERG, E. & CLEMENCY, C.V. (1973): Determination of the cation exchange capacity of clays and soils using an ammonia electrode. - *Clays and Clay Minerals*, 21, 213-217.
- DEER, W.A., HOWIE, R.A. & ZUSSMAN, J. (1962): *Rock-forming minerals – Sheet silicates*. - Vol.3, Longmans.



- EBERL, D.D., SRODON, J., MINGCHOU, L., NADEAU, P.H. & NORTHROP, H.R. (1987): Sericite from the Silverton caldera, Colorado: Correlation among structure, composition, origin and particle thickness. - *American Mineralogist*, 72, 914-934.
- EBERL, D.D., SRODON, J., NORTHROP, H.R. (1986): Potassium fixation in smectite by wetting and drying.- In: DAVIS, J.A. & HAYES, K.F., Hrsg.: *Geochemical processes at mineral surfaces. Amer.Chem.Soc., Symposium Series*, 323, 296-326.
- FREY E., LAGALY, G. (1979): Selective coagulation and mixed-layer formation from sodium smectite solutions. - *Proc. Int. Clay Conf. Oxford*, 131-140.
- HORTON, R.B., JOHNS W.D. & KURZWEIL, H. (1985): Illite diagenesis in the Vienna Basin, Austria. - *TMPM*, 34, 239-260.
- HOWER, J., ESLINGER, E.V., HOWER, M.E. & PERRY, E.A. (1976): Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediment: 1.Mineralogical and chemical evidence. - *Geol.Soc.Am.Bull.*, 87, 725-737.
- JASMUND, K. & LAGALY, G. (Hrsg.) (1993): *Tonminerale und Tone*. - 490 S., Steinkopff, Darmstadt.
- JOHNS, W.D. & KURZWEIL, H. (1979): Quantitative estimation of Illite-Smectite Mixed-Phases formed during burial diagenesis. - *TMPM*, 26, 203-215.
- JOHNS, W.D. & SEN GUPTA, P.K. (1967): Vermiculite-Alkylammonium complexes. - *Am. Mineral.*, 52, 1706-1724.
- JORDAN, J.W. (1949): Organophilic Bentonites, I, Swelling in Organic Liquids. - *J. Phys. Colloid Chem.*, 53, 294-306.
- KÖSTER, H.M. (1979): *Die chemische Silikatanalyse*. - 196 S., Springer-Verlag, Berlin.
- KÖSTER, H.M. (1981): The crystal structure of 2:1 layer silicates. - In: VAN OLPHEN, H. & VENIALE, F. (Hrsg.): *Developments in Sedimentology, Proc.Intern.Clay Conf. 1981*, Amsterdam, 41-71, Elsevier.
- KUNZ, B. (1978): Temperaturmessungen in Erdölbohrungen der Molassezone Oberösterreichs. - *Mitt.Österr.-Geol.Ges.*, 68, 51-58.
- KURZWEIL, H. (1973): Sedimentpetrologische Untersuchungen an den jungtertiären Tonmergelserien der Molassezone Oberösterreichs. - *TMPM*, 20, 169-215.
- KURZWEIL, H. & JOHNS, W.D. (1981): Diagenesis of tertiary marlstones in the Vienna Basin. - *TMPM*, 29, 103-125.
- LAGALY, G. (1981): Characterization of clays by organic compounds. - *Clay Miner.*, 16, 1-21.
- LAGALY, G. (1994): Layer charge determination by alkylammonium ions. - In: MERMUT, A.R., editor: *Layer charge characteristics of 2:1 silicate clay minerals, CMS Workshop Lectures Vol 6*, Boulder, CO, *Clay Miner. Soc.*, 1-46.
- LAGALY, G., FERNANDEZ GONZALEZ, M. & WEISS A. (1976): Problems in layer-charge determination of montmorillonites. - *Clay Miner.*, 11, 173-187.
- LAGALY, G. & WEISS, A. (1969): Determination of the layer charge in mica-type layer silicates. - In: HELLER, L.(Hrsg.): *Proceedings Intern.Clay Conf.*, Tokyo, Israel U.Press, 61-86.
- LAGALY, G. & WEISS, A. (1976): The layer charge of smectitic layer silicates. - *Proceedings Intern. Clay Conf. Mexico 1975*, 157-172.
- LAIRD, D.A. (1994): Evaluation of the structural formula and alkylammonium methods of determining layer charge. - In: MERMUT, A.R., editor: *Layer charge characteristics of 2:1 silicate clay minerals, CMS Workshop Lectures Vol 6*, Boulder, CO, *Clay Miner. Soc.*, 79-104.
- LAIRD, D.A., SCOTT, A.D. & FENTON, T.E. (1987): Interpretation of alkylammonium characterization of soil clays. - *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51, 1659-1663.
- LAIRD, D.A., SCOTT, A.D. & FENTON, T.E. (1989): Evaluation of the alkylammonium method of determining layer charge. - *Clays Clay Miner.*, 37, 41-46.
- LYNCH, F.L. (1997): Frio shale mineralogy and the stoichiometry of the smectite to illite reaction: the most important reaction in clastic sedimentary diagenesis. - *Clays and Clay Miner.* 45, 618-631.

- MARSHALL, C.E. (1949): The structural interpretation of chemical analyses of the clay minerals. - 159 p., New York, Academic Press.
- MÉRING, J. (1949): L'Interférence des Rayons X dans les systems à stratification désordonnée. - Acta Crystallogr., 2, 371-377.
- MOORE, D.M. & REYNOLDS, R.C.jr. (1997): X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. - Oxford Univ.-Press, 332 p., New York.
- PERRY, E.A. & HOWER, J. (1972): Late-stage dehydration in deeply buried pelitic sediments. - AAPG Bull., 56, 2013-2021.
- POWERS, M.C. (1967): Fluid-release mechanisms in compacting marine mudrocks and their importance in oil exploration. - AAPG Bull., 51, No.7, 1240-1254.
- REYNOLDS, R.C.jr. (1985): NEWMOD, a computer program for the calculation of one-dimensional diffraction patterns of mixed-layered clays. - R.C. REYNOLDS jr., 8 Brook Dr., Hanover, New Hampshire.
- REYNOLDS, R.C. jr. (1989): Principles and techniques of quantitative analysis of clay minerals by x-ray powder diffraction. - In: PEVEAR D.R. & MUMPTON F.A., editors. Quantitative Mineral Analysis of Clays, CMS Workshop Lectures Vol 1. Evergreen, CO, Clay Miner. Soc., 4-36.
- SCHULTZ, L.G. (1964): Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for Pierre shale. - U.S. Geol.Survey, Prof.Paper 391-C; Washington.
- SCHULTZ, L.G. (1969): Lithium and potassium absorption, dehydroxylation temperature, and structural water content of aluminous smectites. - Clays Clay Miner., 17, 115-149.
- SUCHA, V., KRAUS, I., GERTHOFFEROVA, H., PETES, J. & SEREKOVA, M. (1993): Smectite to Illite conversion in bentonites and shales of the East Slovak Basin.- Clay Minerals, 28, 243-253.
- SUCHA, V. & SIRANOVA, V. (1991): Ammonium and potassium fixation in smectite by wetting and drying. - Clays and Clay Miner., 39, 556-559.
- STUL, M.S. & MORTIER, W.J. (1974): The heterogeneity of the charge density in montmorillonites. - Clays Clay Miner., 22, 391-396.
- TOLLMANN, A. (1985): Die Molassezone. - In: Geologie von Österreich, Band 2, Verlag Franz Deuticke, 710 S.
- YODER, H.S. & EUGSTER, H.P. (1955): Synthetic and natural muscovites. - Geochimica et Cosmochimica Acta, 8, 225-280.

**THE DISSOLUTION BEHAVIOR OF ALBITE FELDSPAR  
AT ELEVATED TEMPERATURES AND PRESSURES:  
THE ROLE OF SURFACE CHARGE AND SPECIATION**

by

**Roland Hellmann**

Crustal Fluids Group - Fluides et Transferts, L.G.I.T.  
Université J. Fourier, CNRS, Observatoire de Grenoble, BP 53X, Grenoble Cedex 09, France  
E-Mail address: Roland.Hellmann@obs.ujf-grenoble.france

Lecture to the Austrian Mineralogical Society  
12<sup>th</sup> January 1998 Vienna, 13<sup>th</sup> January 1998 Graz and 14<sup>th</sup> January 1998 Salzburg

**Abstract**

The dissolution behavior of albite feldspar at temperatures ranging from 100–300°C and at pH ranging from 1.4 to 10.3 are presented in the form of a review of the results from HELLMANN (1994, 1995), and HELLMANN et al. (1997). The experiments were run using hydrothermal flow-through systems. The measured dissolution rates, based on Si release, represent "limiting rates" since they were measured at conditions far from albite saturation. The dissolution kinetics of albite display a strong dependence on pH, as shown by U-shaped log dissolution rate vs. pH curves at each temperature. The apparent dependence of the rates on pH increases with temperature. The measured activation energies of dissolution are higher at acid and basic pH (89 and 85 kJ mol<sup>-1</sup>, respectively) than at neutral pH (69 kJ mol<sup>-1</sup>). The stoichiometry of dissolution at acid pH conditions measured as a function of time shows that both Na and Al are preferentially released with respect to Si, thereby creating Na and Al leached layers. The preferential release of these elements is related to the incorporation of H into these leached layers, as shown both by solution analyses and ion beam-generated depth profiles of the near surface. Sodium and Al preferential leaching and H enrichment are processes that are pH-dependent; they decrease in magnitude with increasing pH in the acid to neutral pH region.

The dissolution behavior of albite is investigated within the context of surface complexation theory. Surface titrations of albite powders at 25°C were carried out in order to determine the surface charge as a function of pH. The H<sup>+</sup> and OH<sup>-</sup> adsorption isotherms show that albite surfaces carry increasingly net positive and net negative charge at pH < 6 and pH > 10, respectively. The pH region from 6–10 corresponds to the region of minimum surface charge for albite; the exact pH of surface neutrality (pH<sub>ZPC</sub>) is a function of the chemical composition of the titrating fluid as well as the specific characteristics of the albite surfaces.

The surface charge and speciation of albite surfaces as a function of pH is used to interpret the following observed dissolution behavior of albite and other feldspars: dissolution rate vs. pH, preferential leaching of Al, H penetration of leached layers, and relative dissolution rates of the plagioclase feldspars. The application of surface complexation theory with respect to the above dissolution phenomena underlines the importance of charged surface and near-surface groups, as well as the speciation of these groups.

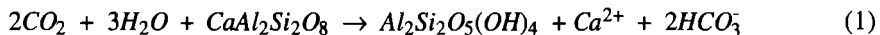
## Introduction

The evolution of the lithosphere can, in a simplified manner, be thought of in terms of positive and negative crustal processes. Positive processes can be considered to be the creation of crust at mid-ocean ridges and the formation of folded and thrust mountain terranes and volcanic arcs at zones of plate convergence. Negative processes, on the other hand, lead to the destruction of crust. The most obvious example of this occurs in subduction zones, where cool, rigid lithospheric plates are resorbed into the asthenosphere. Perhaps less dramatic, but nonetheless also of great importance, is the breakdown of crustal rock by physical and chemical processes.

Physical processes encompass the mechanical fragmentation and the subsequent erosion and transport of crustal materials at the surface. Chemical processes generally involve the interaction of aqueous fluids with rocks, leading to their breakdown by way of the decomposition and/or transformation of their constituent minerals. Water-rock interactions span a wide variety of environments within the crust. In terms of increasing temperature and pressure conditions, water-rock interactions occur in the following generalized geological environments: chemical weathering reactions at the Earth's surface, diagenetic reactions in sedimentary basins and in subduction zones, hydrothermal reactions in the shallow crust (< 20 km), and finally, metamorphic reactions at similar or even greater depths.

The chemical reactions which define water-rock interactions have many broad implications. Perhaps most importantly, they control to a large degree the composition of natural waters, these including rivers, lakes, and oceans, as well as subsurface waters, ranging from near-surface ground waters to much deeper hydrothermal systems. At the Earth's surface, the development and evolution of soils is in large part regulated by water-rock interactions. These interactions also regulate the long-term acid-neutralizing capacity of soils and the availability of plant nutrients. With respect to the subsurface, the formation of ore and mineral deposits is in large parts controlled by the chemical nature of water-rock interactions, both in terms of dissolution and precipitation processes.

The increasingly important question of climate control and atmospheric CO<sub>2</sub> is also related to rock-water interactions, since the weathering of silicate rocks is now recognized as a possibly important mechanism for the removal of atmospheric CO<sub>2</sub>, especially over multimillion-year time scales (BERNER, 1992). The following example, based on the dissolution of plagioclase feldspar and concomitant formation of kaolinite (BERNER, 1992; see original references therein), shows that increased levels of chemical weathering lead to an increased degree of CO<sub>2</sub> removal from the atmosphere by production of HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ion:



In the realm of industrial and technical applications, water-rock interactions also play many important roles. The long-term underground burial of glass-encapsulated radwastes at acceptably low levels of risk, for example, relies on the accurate forward modeling of glass-water interactions. In addition, a comprehensive understanding of the long-term geological stability of potential underground storage sites requires extensive knowledge of the chemical and physical nature of the fluids that circulate within the host rock formations; here again, water-rock interactions play a key role. Other industrial and technical applications of rock-water interactions include such domains as petroleum extraction (oil reservoirs, oil shales, etc.), geothermal power development, in-situ mining and mine waste leaching, concrete durability, and acid rain destruction of historical monuments.

The study of water-rock interactions either in the laboratory, field, or via computer models is not a simple undertaking. Understanding the behavior of rocks in contact with an aqueous solution requires knowledge of how the individual component minerals interact. This requires the detailed study of individual mineral-water interactions in the laboratory; this is a fundamental and necessary precursor to the understanding the overall complexity of rock-water interactions.

In choosing an appropriate mineral for water-mineral investigations, the feldspar minerals are an appropriate choice due to their widespread occurrence in all types of crustal rocks (= 40–60 volume % in crust: ANDERSON, 1989). Albite is frequently used in experimental studies due to its pure end member composition, extensive characterization in the mineralogical literature, and ease of availability. Experiments investigating the dissolution behavior of feldspars date back to the middle of the 19<sup>th</sup> century. The first modern-day approach to feldspar dissolution studies was carried out in the 1930's (TAMM, 1930; CORRENS & VON ENGELHARDT, 1938). During the past few decades, much experimental work has been dedicated to feldspar dissolution, especially at ambient, room temperature conditions. Perhaps no other mineral has been so intensively studied with respect to mineral-water interactions. On the other hand, relatively few studies have been carried out at temperatures above 100°C (for a detailed review of the feldspar dissolution literature, see HELLMANN, 1994).

One of the main problems associated with feldspar dissolution studies at elevated temperatures is the rapid precipitation of secondary phases, thereby often making the interpretation of the experimental data problematical. On the other hand, room temperature studies have often produced kinetic data with a high degree of scatter, characterized by differences in rates of more than an order of magnitude. This is most probably attributable to the long periods of time necessary to reach steady state; few studies in the literature have convincingly reached steady-state conditions at low temperature conditions. The purpose of this article is two-fold. First, this article serves as a review of albite dissolution behavior at elevated temperatures and pressures. For the purposes of this review, data from three studies in particular are cited: HELLMANN (1994), HELLMANN (1995) and HELLMANN et al. (1997).

Where applicable, the dissolution behavior of albite in these studies is compared to those of other studies concerning both albite and other feldspars, as well. The second purpose of this article is to link various aspects of the dissolution behavior of albite to surface adsorption processes. In order to fulfill this goal, a series of surface titration experiments were carried out at 25°C using albite powders. The measured H<sup>+</sup> and OH<sup>-</sup> adsorption isotherms as a function of pH allowed for the surface charge behavior of albite to be elucidated. Surface charge and speciation data as a function of pH are used to interpret many aspects of the observed dissolution behavior of albite and other feldspars.

## Experimental Methods and Calculations

For the experimental results reported here, pure Amelia albite was used (composition in Table 1, HELLMANN, 1994). Samples, on the order of several mm on a side, were cleaved from a parent sample and then ultrasonically cleaned in alcohol. The surface area of the samples was 0.013 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, as based on the BET multipoint gas adsorption technique. The stock solutions used in the experiments were pH-adjusted with either HCl or KOH; no pH buffers were used. The chemistry of the output solutions was measured by standard analytical techniques using matrix-matched standards. The complete details on experimental procedures used can be found in HELLMANN, 1994, 1995.

The experiments were carried out with one pass circulating systems, either using a tubular flow system or a continuously stirred tank reactor (CSTR). Until recently, most kinetic dissolution experiments have been carried out using static autoclaves. The tubular flow system that was used was configured to resemble a CSTR (see Appendix, HELLMANN, 1994). There are several advantages to the use of CSTR vs. static reactors: (1) the rate of dissolution is a direct function of the output concentration of a given element (2) the affinity of the reaction and the pH of the solution in contact with the mineral remain constant during the steady-state operation of the reactor (3) on the other hand, the affinity of the reaction can be easily changed by varying the flow rate (4) the chemistry of the input stock solution is easily changed during an experiment. A schematic diagram of the CSTR flow system used is given in Fig. 1.

The dissolution rates were calculated according to two methods: mass loss and output concentration. The mass loss method gives an average dissolution rate over the entire duration of the experiment. The following formula is used to calculate the dissolution rate  $r$  in terms of mass loss (units of mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>)

$$r = \frac{\Delta m}{(M)(t)(A)} \quad (2)$$

where  $\Delta m$  is the difference in mass of the sample before and after the experiment,  $M$  is the formula weight of albite (262.219 g mol<sup>-1</sup>),  $t$  is the experimental time in  $s$ , and  $A$  is the total surface area of the sample in m<sup>2</sup>. Alternatively, the instantaneous rate  $r$  can be determined as a function of the output chemistry, based on the following formula:

$$r = \frac{(C_{out}) (\vartheta_0) (10^{-6})}{(M) (\delta) (A)} \quad (3)$$

where  $C_{out}$  is the output concentration of a given element in  $\text{mg l}^{-1}$ ,  $\vartheta_0$  is the input flow rate in  $\text{ml s}^{-1}$ ,  $M$  is the atomic weight of the element chosen,  $\delta$  is the formula stoichiometric coefficient for the element chosen (Na, Al = 1; Si = 3 for pure albite), and  $A$  is the total surface area in  $\text{m}^2$ . Note that the stoichiometric coefficient normalizes the rate with respect to the element chosen; thus, the normalized elemental rates of dissolution represent the overall dissolution rate of albite.

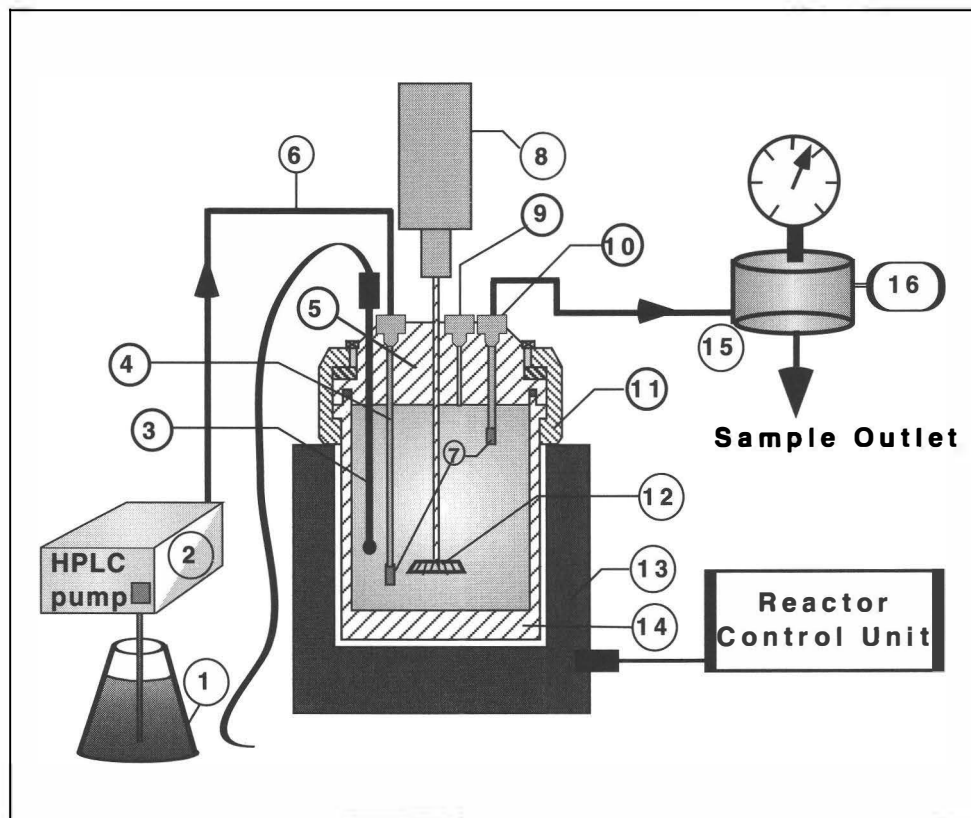


Fig. 1

*Hydrothermal flow system incorporating a continuously stirred tank reactor (CSTR).*

*The individual components are as follows (from HELLMANN et al., 1997):*

1. fluid reservoir
2. high precision HPLC pump (Knauer® series 64)
3. well for J-type thermocouple
4. inlet tubing (Ti)
5. reactor head
6. 1/8" Ti tubing
7. 5 μm Ti filters
8. magnetic stirrer housing
9. burst disk assembly
10. Ti Swagelok® fittings
11. split ring
12. impeller
13. furnace
14. Ti autoclave, 300 ml volume (Parr® 4560 series)
15. back pressure regulator (Grove Mity Mite® S91XW)
16. high pressure gas source.

Instantaneous rates, as determined with Eqn. 3, can be representative of either non-steady-state or steady-state dissolution behavior. The initial stages of dissolution for most minerals are usually characterized by non-steady-state behavior. This type of behavior is generally transient and gives way to a steady state, where the dissolution rate remains constant over time. In addition, steady-state dissolution is often (but not always) characterized by congruent dissolution, where the relative rates of release of elements into solution reflect the stoichiometry of the elements in the solid. Thus, for albite, congruent dissolution is defined by the condition where  $[Na] = [Al] = 1/3[Si]$  in the output solution. For more details on the determination of rates, as well as steady-state vs. non-steady-state behavior, see HELLMANN (1994, 1995).

Many types of rate laws exist in the geochemical literature. A very commonly used generalized rate law, as proposed by AAGAARD & HELGESON (1982), can be written as follows:

$$r_{diss} = k_+ \prod a_i^{-n_{ij}} f(\Delta G_{diss}) \quad (4)$$

where  $r_{diss}$  is the overall rate of dissolution,  $k_+$  is the forward rate constant of the dissolution reaction,  $a_i$  is the activity of the  $i$ th rate-determining species in the  $j$ th reaction, raised to some power  $n$ , and  $f(\Delta G_{diss})$  is the Gibbs free energy term for the overall reaction. The Gibbs free energy term can be neglected for dissolution reactions occurring far from equilibrium (i.e.  $f(\Delta G_{diss}) = 1$ ). Note that by definition  $\Delta G_{diss}$  is equal and opposite to the chemical affinity of the dissolution reaction.

## Results

### *Dissolution rates at 100, 200, and 300°C*

The measured rates of steady-state dissolution at 100, 200 and 300°C, based on mass loss and Si release, are shown in Fig. 2 (data in HELLMANN, 1994). Note that the pH values shown in Fig. 2 represent the in-situ pH, as calculated by the geochemical computer code EQ3NR (WOLERY, 1983). All of the rates shown in Fig. 2 are representative of chemical affinities ranging from 64 to 238 kJ mol<sup>-1</sup>. This range of chemical affinities is representative of dissolution conditions far from equilibrium, where the rate is independent of the chemical affinity. Rates that are independent from the affinity are called plateau or limiting rates (for more details concerning chemical affinities and reaction rates, as well as for a comparison with other published rates for feldspars, see HELLMANN, 1994).

There are several important points to notice with respect to the dissolution rates shown in Fig. 2. Perhaps the most important point is the strong dependence of the rates on pH at all temperatures. This U-shaped dependence of rate on pH, which is quite evident in Fig. 2, is a dissolution phenomenon that is observed for almost all minerals, and glasses, as well. There are numerous ways of expressing the dependency of dissolution rates on pH. One simple way is to divide the U-shaped dissolution rate curve, for any given temperature, into 3 separate regions corresponding to acid, neutral, and basic pH. For each respective pH region, a separate rate law for the dissolution rate  $r$  can be written as follows:



$$\text{acid pH: } r = k_+ (a_{H^+})^{-n} \quad (5)$$

$$\text{neutral pH: } r = k_+ (a_{H^+} + a_{OH^-})^{-n=0} = k_+ \quad (6)$$

$$\text{basic pH: } r = k_+ (a_{OH^-})^n \quad (7)$$

where  $k_+$  is the intrinsic forward dissolution rate constant (in theory independent of pH) and  $a$  is the activity of the given subscripted species ( $H^+$  or  $OH^-$ ) raised to an exponent  $n$ . The exponent  $n$  is a measure of the pH-dependency of the rate.

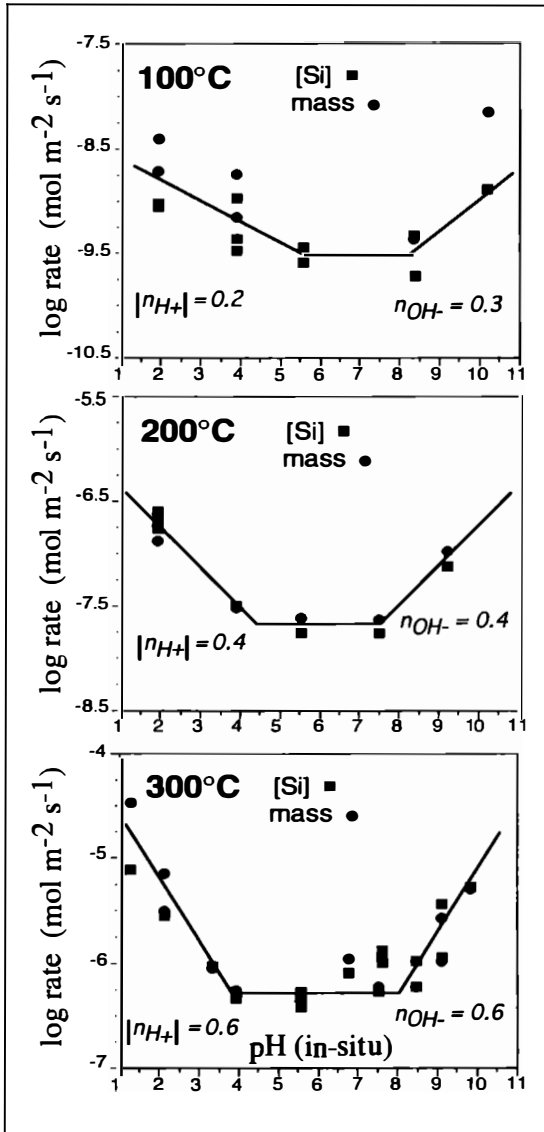


Fig. 2

Dissolution rates of albite, determined by  $[Si]$  and mass loss, as a function of the in-situ pH at 100, 200 and 300°C. The pH-dependence of the dissolution rates is described by the slope of the lines (given by  $|n_{H^+}|$  and  $n_{OH^-}$ ) in the acid, neutral, and basic pH regions. The apparent increase in  $|n_{H^+}|$  and  $n_{OH^-}$  indicates that increasing the temperature increases the pH-dependence of the dissolution reaction at acid and basic pH conditions (data from HELLMANN, 1994).

In Fig. 2, the rates of dissolution show no dependence on pH in the neutral and near-neutral pH range, and for this reason  $n = 0$  in Eqn. 6, and as a result, the dissolution rate is equal to the rate constant  $k_+$ . On the other hand, in the acid and basic pH regions there is a linear dependence of  $\log r$  with respect to pH, such that a linear regression can be used to evaluate the slope  $n$ . It is interesting to note that the absolute value of  $n$  increases with temperature (100 to 300°C), both in the acid and basic pH ranges (increasing from 0.2 to 0.6 at acid pH, increasing from 0.3 to 0.6 at basic pH – see Fig. 2; for more details, see Table 6, as well as discussion in HELLMANN, 1994).

If this increase in  $n$  is real, then this implies that the pH-dependency of the dissolution rate increases with increasing temperature. A review of aluminosilicate dissolution reactions as a function of temperature by WALTHER (1996) strongly supports this idea that the pH-dependency of dissolution rates increases with increasing temperature. The same linear regression mentioned above (i.e.  $\log r$  vs. pH) can be used to calculate the values of  $k_+$  for each pH region and each temperature. Values of  $k_+$  are used to evaluate the temperature dependence of the overall reaction for each pH region (see Fig. 5, HELLMANN, 1994) via the classical Arrhenius relationship

$$k_+ = A \exp(-E_a / RT) \quad (8)$$

where  $A$  is a pre-exponential factor,  $E_a$  is the activation energy,  $R$  is the universal gas constant, and  $T$  is the temperature (K). Based on Eqn. 8, the activation energies for albite dissolution are 89, 69, and 85  $\text{kJ mol}^{-1}$  in the acid, neutral, and basic pH ranges, respectively. It is important to note that these values are more correctly called *apparent activation energies*, since they reflect the energetics associated with the entire process of dissolution (e.g. including enthalpies of  $\text{H}^+$  and  $\text{OH}^-$  adsorption), and not just elementary bond hydrolysis reactions (for details, see CASEY & SPOSITO, 1992).

### ***Stoichiometry of dissolution***

As was mentioned earlier, the initial stages of mineral dissolution are usually characterized by non-steady-state behavior, as evidenced by dissolution rates that change rapidly as a function of time. Non-steady-state dissolution behavior is often accompanied by incongruent dissolution. Congruent and incongruent dissolution rates relate to whether or not the relative release rates of elements into solution are the same as the elemental ratios in the solid. In the case of feldspars, and citing albite in particular, the initial stages of dissolution are highly incongruent, especially at acid pH conditions. This is based on the rates of release (i.e. dissolution rates that are stoichiometrically normalized) of Na, Al, and Si measured as a function of time. An example of the transition from incongruent to congruent dissolution behavior with respect to Na and Si release rates is shown in Fig. 3; this figure also shows the concomitant transition from non-steady-state to steady-state behavior. The results that are presented below have been taken primarily from HELLMANN (1995); this study also contains a detailed review of published research concerning non-stoichiometric dissolution with respect to other feldspars. The following discussion on the stoichiometry of dissolution is limited to results in the acid and neutral pH range.

Fig. 3 shows typical dissolution behavior of albite in an acid medium. The initial dissolution rates of albite are shown, based on the normalized release rates of Na and Si. The significantly higher rate of Na vs. Si release implies that Na is stripped from the albite structure at a higher rate than Si, resulting in the formation of a near-surface structure that is depleted in Na. At acid pH conditions, Al also is released at a higher rate than Si (see Fig. 4), thereby also resulting in the creation of an Al-depleted near-surface zone. Near-surface structures that are depleted in certain elements are generally referred to in literature as altered or leached layers.

It is important to note that this type of dissolution behavior is transient for albite, since after a certain amount of time, dissolution becomes stoichiometric (i.e. congruent). In Fig. 3, congruency is evidenced by the super-position of the Na and Si release curves. In contrast, the superposition of the Na, Al, and Si curves is not achieved over the time span shown in Fig. 4, due to the lower temperature (100 vs. 200°C). It is interesting to note that while incongruent behavior is transient with albite, other feldspars, such as labradorite, apparently do not always achieve congruent dissolution behavior in laboratory studies at ambient temperatures, even over extremely long time periods (see STILLINGS & BRANTLEY, 1995).

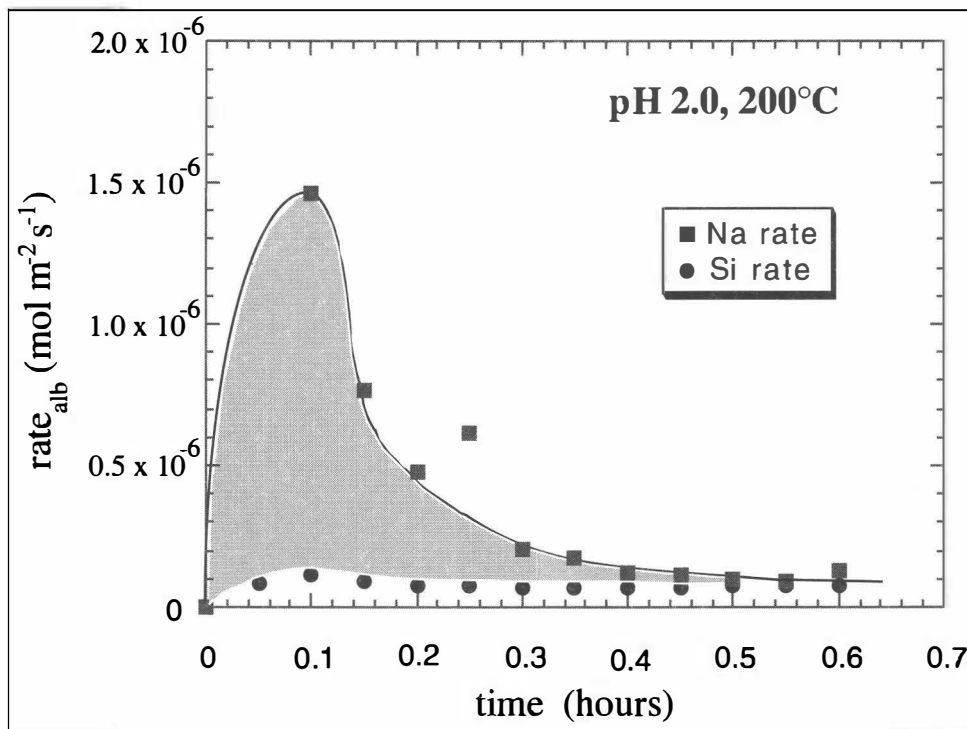


Fig. 3

*The rates of Na and Si release (stoichiometrically normalized) reveal that the initial stages of dissolution are highly incongruent at acid pH conditions. The difference in the time-integrated Na vs. Si rate curves, as represented by the shaded area, indicates the formation of a Na-depleted near-surface zone. Note the attainment of steady-state, congruent dissolution after  $\approx 0.6$  hours (adapted from HELLMANN, 1995).*

The transient nature of this non-stoichiometric dissolution is governed by two processes (see detailed explanation in HELLMANN, 1995; and original references therein): the rate of release of species from the surface (i.e. as a function of Si release, which displays conservative behavior) and the diffusion of preferentially released elements (i.e. Na and Al). When the fluxes of Na and Al diffusing from within the leached layer to the surface become equal to the surface flux of Si, the leached layers reach their steady-state thicknesses and dissolution becomes stoichiometric.

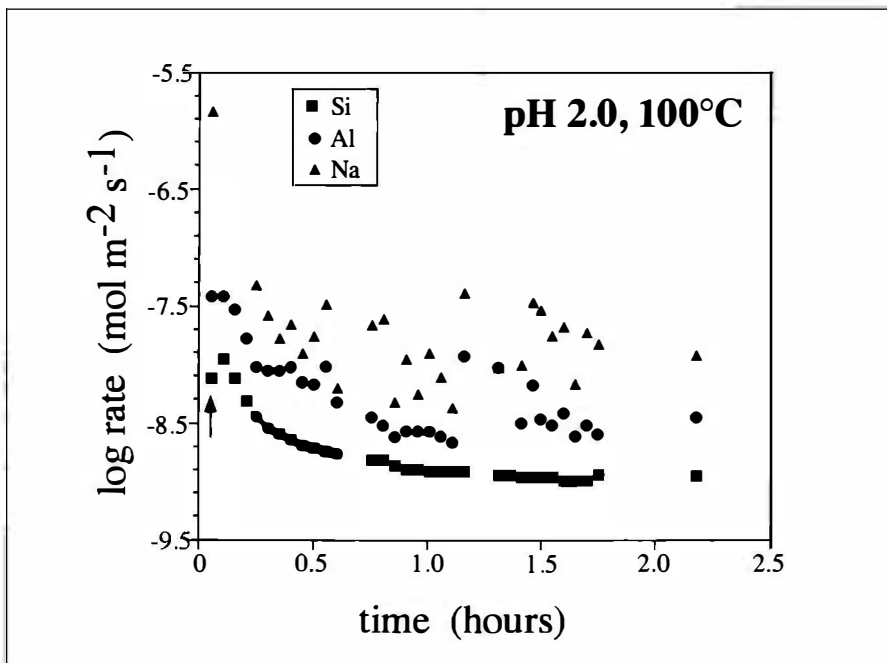


Fig. 4

Initial rates of release of Na, Al, and Si (stoichiometrically normalized) at acid pH conditions and 100°C. The higher rate of Na vs. Al release indicates that the depth of Na preferential leaching is deeper than Al preferential leaching. As in Fig. 3, depths of Na and Al preferential leaching are determined with respect to Si release rates (adapted from HELLMANN, 1995).

It is important to note that each preferentially-leached element has its own characteristic depth of depletion. For the case of albite, Na depletion depths are greater than those of Al at any given temperature and pH (see results in HELLMANN, 1995; HELLMANN et al., 1997). With respect to the feldspars and other minerals in general, the depths of elemental depletion are a function of two main variables: the mineral (structure and composition) and the fluid (composition, ionic strength, pH, temperature). Taking albite as an example, preferential leaching depths of Na and Al can range from several tens to several thousands of Å, depending on temperature, pH, and fluid composition (e.g. CHOU & WOLLAST, 1984; HELLMANN, 1995; HELLMANN et al., 1997; and references therein).

Fig. 5a shows the uptake of protons, as measured by the difference in the pH of the initial solution and the solution at the outlet of the reactor, that occurs when albite dissolves at acid pH conditions. As was the case for Na preferential release, the non-steady-state rate of H<sup>+</sup> uptake is a transient phenomenon, as can be noted by the achievement of a steady-state rate of H<sup>+</sup> uptake after several hours in Fig. 5a. Fig. 5b shows the concentration of H as a function of depth from the surface of an acid pH-reacted albite; the profile shows the pervasive penetration of H to depths of > 6000 Å (note that the analytical limits of the RNRA method were exceeded).

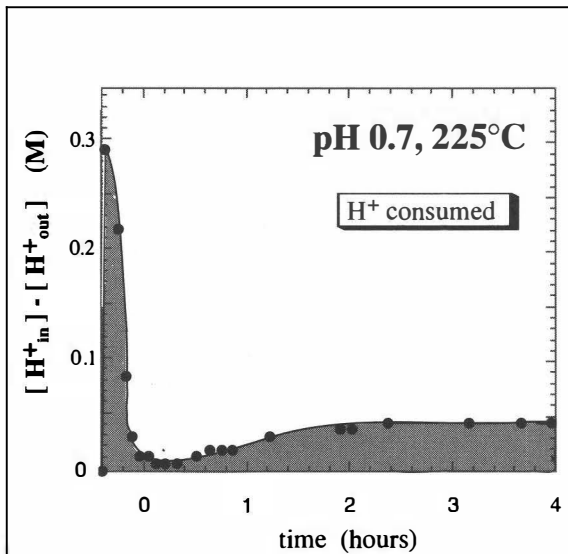


Fig. 5a

The initial stages of dissolution at acid pH conditions are also characterized by the net transfer of  $H^+$  from the solution to the albite. This transfer of  $H^+$  is related to the loss of  $Na^+$  from the solid, as shown in Figs. 3 and 4, via an ion exchange process (see text for details) (adapted from HELLMANN, 1995).

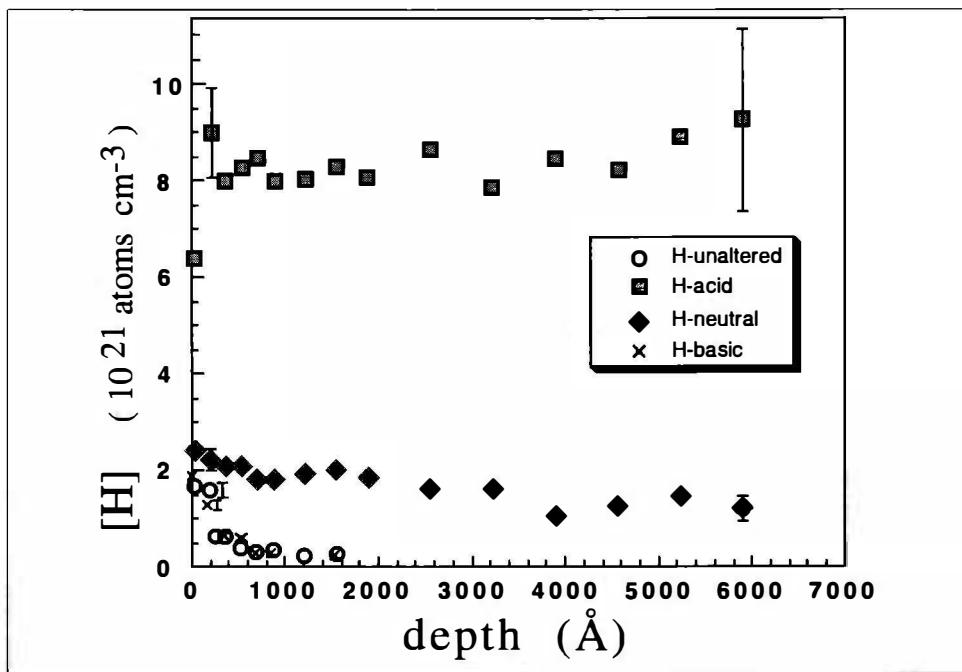


Fig. 5b

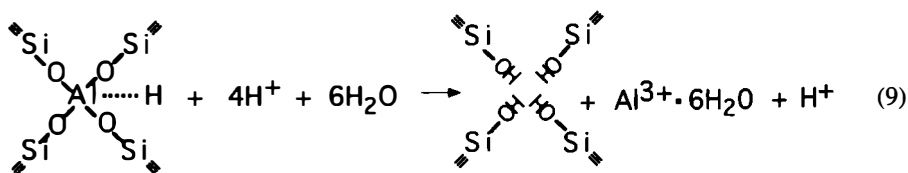
The net transfer of  $H^+$  from the solution to the albite structure results in the incorporation of  $H$  deep into the leached layer. These depth profiles show that the penetration of  $H$  into the leached zone decreases with increasing pH. The depth profiles were measured by RNRA, an ion beam technique particularly adapted to measuring  $H$  profiles (from HELLMANN et al., 1997).

Fig. 4 and 5a,b are important in that they demonstrate that at acid pH conditions, the preferential release of Na occurs concomitantly with H uptake into the leached layer. The leaching of Na and the incorporation of H results in what is more correctly called a leached/H-enriched layer.

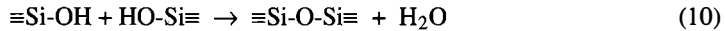
The concomitant leaching of Na and incorporation of H into the solid is due to a coupled ion exchange process at the surface and near surface, given by  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + \text{H}_{\text{aq}}^+ \leftrightarrow \text{Na}_{\text{aq}}^+ + \text{HAlSi}_3\text{O}_8$ . This ion exchange occurs very rapidly since Na is easily removed from the interstitial crystallographic sites where it is bound as a charge-balancing cation. It is not known, however, whether the inward diffusing species (i.e. from the solution/solid interface towards the bulk structure) is  $\text{H}^+$  or  $\text{H}_3\text{O}^+$ , or even a combination of  $\text{H}^+$  and  $\text{H}_2\text{O}$  (see discussion of this in HELLMANN et al., 1997). Feldspars containing other charge-balancing ions, such as Ca-rich plagioclases, undergo a similar ion exchange reaction that can be represented by:  $\text{CaAlSi}_2\text{O}_8 + 2\text{H}_{\text{aq}}^+ \leftrightarrow \text{Ca}_{\text{aq}}^{2+} + \text{H}_2\text{AlSi}_2\text{O}_8$  (for results concerning preferential leaching and plagioclase dissolution at ambient temperatures, see for example: CASEY et al., 1988; MUIR et al., 1990; SCHWEDA et al., 1997; and references therein). Various models describing the diffusion of species within leached/H-enriched layers are treated in detail in HELLMANN (1997). It is interesting to note that there is also evidence for a limited amount of ion exchange at basic pH conditions, between surface and near-surface  $\text{Na}^+$  (for the case of albite) and cations in solution (see evidence in HELLMANN et al., 1990, 1997).

In addition to the loss of Na due to the  $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$  ion exchange reaction, Al is also preferentially released at acid pH conditions during the dissolution of albite and other feldspars. Preferential Al loss has been directly measured both in terms of the stoichiometry of dissolution and by ion beam techniques for albite (CHOU & WOLLAST, 1985; HELLMANN, 1995; HELLMANN et al., 1990, 1997; and references therein), as well as for Ca-rich plagioclases (e.g. MUIR et al., 1990; SCHWEDA et al., 1997 and references therein). Fig. 4 shows an example of both Na and Al preferential release during the dissolution of albite at acid pH conditions and at elevated temperatures.

Based on elemental depth profiles generated by various ion beam techniques, the concentrations of H, Na, Ca, and Al have been measured in albite and other plagioclases after dissolution. As an example, measured H and Na profiles in albite after reaction at acid pH at 300°C show that H/Na is  $\approx 2$  over a depth of at least 2000 Å (see Fig. 10, HELLMANN et al., 1997). If it is assumed that  $\text{H}^+$ , and not  $\text{H}_3\text{O}^+$ , is the species that participates in the exchange reaction with  $\text{Na}^+$  (this argument is based on the size difference of  $\text{H}^+$  vs.  $\text{H}_3\text{O}^+$ ), then this "excess" H must participate in other reactions within the leached zone. One possibility is that H species also partake in framework bond hydrolysis reactions within the leached layer (see *ab initio* results in XIAO & LASAGA, 1994). The study by HELLMANN et al. (1997: see Eqns. 4a, b) hypothesizes that excess H is incorporated into silanol groups that are created by the preferential hydrolysis of tetrahedrally-coordinated Al within the leached zone. This process is illustrated by the following equation (note that  $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$  ion exchange has already been considered in the equations below):



In addition to processes that serve to increase H levels in leached layers (e.g.  $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$  and Eqn. 9 above), others serve to decrease H levels. The process of recondensation of adjacent silanol groups (see silanol groups on right-hand side of Eqn. 9) results in the loss of H; it can be represented as follows:



Recondensation not only results in the loss of H by the production of free water, it also serves to restructure and stabilize the leached layer by adding cross links to existing Si groups. Recondensation reactions, such as shown above, have been documented in glass dissolution studies (PEDERSON et al., 1986; BUNKER et al., 1988) and have been inferred to occur in a similar manner in leached layers formed during the dissolution of various silicate minerals (CASEY et al., 1988; PETIT et al., 1990; HELLMANN et al., 1997; SCHWEDA et al., 1997).

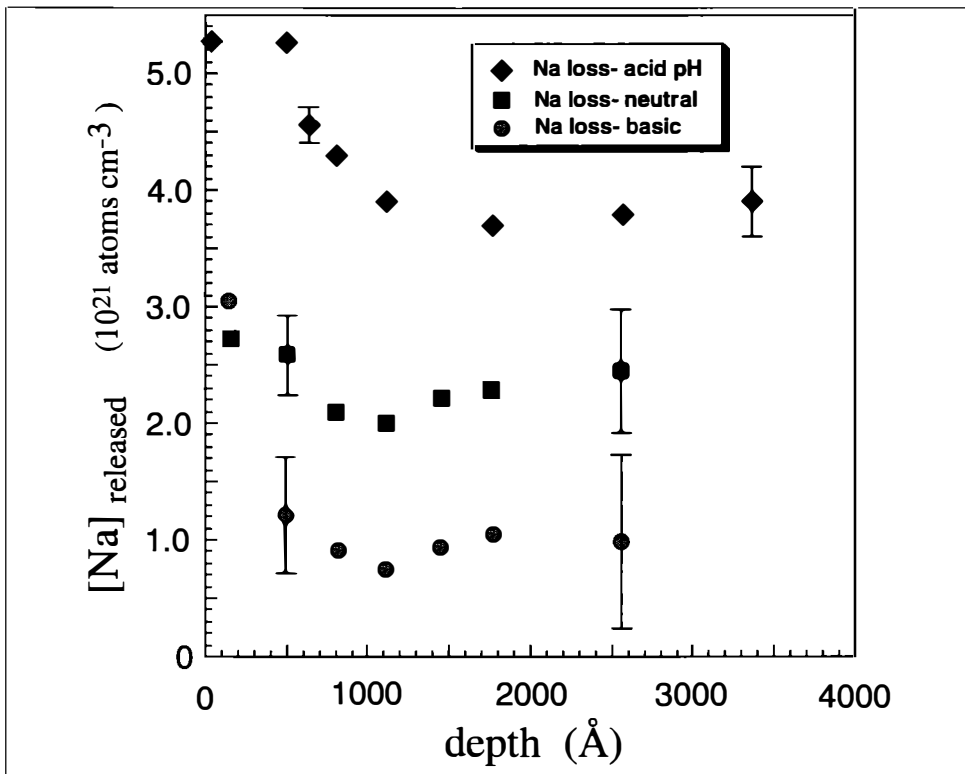


Fig. 6

Sodium loss in albite, defined as  $[\text{Na}]_{\text{bulk}} - [\text{Na}]_{\text{meas}}$ , as a function of pH. Note that Na loss decreases with increasing pH. The rough correlation between H incorporation and Na loss is evidence for the ion exchange relation between  $\text{H}^+$  and  $\text{Na}^+$  that leads to the formation of Na-depleted and H-enriched near-surface zones during dissolution at acid to neutral pH conditions. Sodium profiles were also measured by RNRA (from HELLMANN et al., 1997).

Fig. 5b shows profiles of H in albite feldspars that have been reacted at acid, neutral and basic pH conditions. This figure shows that the concentrations and depths of H penetration significantly decrease with increasing pH of the solution. The concentrations and depths of Na released (calculated on the basis of  $[\text{Na}]_{\text{bulk}} - [\text{Na}]_{\text{meas.}}$ ) after dissolution are shown in Fig. 6. Comparison with Fig. 5b shows that the pH-dependence of Na preferential release is closely related to the pH-dependence of H penetration. The preferential release of Al also decreases as a function of increasing pH from acid to neutral conditions. Nonetheless, as shown in HELLMANN (1995), the preferential leaching of Al at elevated temperatures is difficult to measure due to the rapid precipitation of Al oxy-hydroxides. Feldspar dissolution studies carried out at ambient temperatures clearly show the preferential leaching of Al vs. Si as a function of pH (e.g. CHOU & WOLLAST, 1984, 1985). The behavior of Ca and Al preferential leaching and H penetration in calcium-rich plagioclase feldspars has also been well documented via elemental depth profiles of the near surface (e.g. CASEY et al., 1988, 1989; MUIR et al., 1990; SCHWEDA et al., 1997 and references therein).

### **Surface Complexation Theory: a brief review**

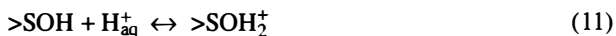
Over the past ten to twenty years, surface complexation theory has been very successfully applied to the adsorption behavior of aqueous species at the fluid/solid interface of minerals. In particular, this theory describes in mathematical terms the equilibrium adsorption of aqueous species on surfaces. Since it is generally accepted that mineral-water interactions are in large part controlled by physical and chemical processes occurring at the fluid/solid interface, this theory has received wide-spread attention in the past few years. As will be discussed further on, the adsorption of aqueous species, especially  $\text{H}^+$  and  $\text{OH}^-$  on surfaces can shed important information on many of the observed characteristics of mineral-water interactions. With respect to minerals and glasses, one of the main applications of surface complexation theory is the pH-dependence of the kinetics of dissolution. With respect to albite, the feldspars, and many other aluminosilicate minerals, this theory can also be used to examine the preferential leaching of Al vs. Si at acid to neutral pH conditions, the pH-dependency of H penetration/retention in leached layers, and the relative kinetics of dissolution as applied to the plagioclase series.

The theory of surface complexation comprises not just a single theory, but rather a great number of models that describe the equilibrium thermodynamics of the adsorption of aqueous species at fluid-solid interfaces. A detailed description or review of these models is much beyond the scope of this paper (e.g. the interested reader can refer to articles in ANDERSON & RUBIN (1981), and references therein). Nonetheless, in simplified terms, most of the models differ from each other with respect to the following criteria: the types of surface species and surface reactions, the mathematical treatment of surface concentrations and mass laws, and the expression for the Coulombic term (MOREL et al., 1981).

In the current literature, three surface models stand out in terms of their frequency of application (their brief descriptions below follow MOREL et al., 1981). The simplest model is called the single layer or constant capacitance model. It is based on the premise that all ions adsorb at one surface plane, all ions have the same potential, and no surface coordination of major electrolytes occurs.

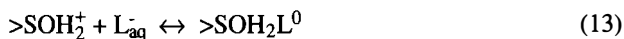


The second model, also referred to as the double layer or diffuse layer model, still uses a single adsorption plane, but includes the effects of surface coordination of electrolytes within the compact layer. In addition, this model includes the effects of the ionic strength of the background electrolyte, which in turn influences the thickness of the diffuse layer that is situated between the compact layer and the bulk solution. The third model, called the triple layer model, is based on the specific adsorption of protons and hydroxide ions in an inner layer adjacent to the fluid/solid interface, while electrolytes and ligands are adsorbed in an outer layer. Both the inner and the outer layers constitute the compact layer; extending from the compact layer to the bulk solution is the diffuse layer (for a detailed analysis of these models, as well as original references, see MOREL et al., 1981). Surface complexation reactions depend on reactions between specific surface sites and aqueous species. Metal ions at the surface of a metal oxide are unstable since they are coordinatively unsaturated. Adsorption of water molecules, followed by dissociated chemisorption, results in the presence of metal-hydroxyl groups at the surface (SCHINDLER, 1981). These surface groups can be represented by  $>S-OH$ , where the ">" indicates bonding of the central metal ion  $S$  via bridging oxygens to the bulk structure. The simplest set of reactions are related to acid-base reactions at the surface. Surface hydroxyl groups can behave in the following manner (PARKS, 1965; SCHINDLER & STUMM, 1987):



Equations 11 and 12 therefore represent the protonation of a neutral and negative surface hydroxyl group, respectively. In addition to these simple acid-base reactions, surface hydroxyl groups can react with electrolytes and ligands.

The following two equations show their interaction with a negatively charged ligand  $L^-$  and a positively-charged metal ion  $M^+$ , respectively (SCHINDLER & STUMM, 1987):



Similar expressions can be written that express more complex reactions involving, for example, bi-dentate ligands, etc. For each of the reactions above (Eqns. 11–14), equilibrium thermodynamic relations expressing the interaction between aqueous species and the surface can be written in terms of mass law expressions. Thus, the mass law expressions for the acid-base reactions given by Eqns. 11 and 12, respectively, can be written as:

$$K_{s,1} = \frac{a_{>SOH_2^+}}{a_{>SOH} a_{H_{aq}^+}} 10^{F\psi_0/2.303RT} \quad (15)$$

$$K_{s,2} = \frac{a_{>SOH}}{a_{>SO^-} a_{H_{aq}^+}} 10^{F\psi_0/2.303RT} \quad (16)$$

In the above two expressions,  $K_s$  represent the equilibrium constants, the  $a$  terms represent the activity of each subscripted species (i.e. either a surface species or an aqueous species),  $F$  equals the Faraday constant,  $R$  is the universal gas constant, and  $T$  is the temperature (K). The exponential term in both of the above equations represents the Coulombic interaction term; it is simply equal to the electrostatic energy necessary to bring an ion from the bulk solution to the charged surface having a given potential  $\Psi_0$ . Similar mass law expressions can be written for reactions describing electrolyte and ligand interactions with surface groups (i.e. Eqns. 13 and 14).

Another useful concept associated with surface complexation theory is the pH of pristine point of zero charge ( $\text{pH}_{\text{PPZC}}$ ). For a mineral surface in contact with a solution the  $\text{pH}_{\text{PPZC}}$  is the pH where the surface carries no net surface charge (the surface charge being dependent only on the adsorption of  $\text{H}^+$  and  $\text{OH}^-$ ). The definition of the  $\text{pH}_{\text{PPZC}}$  is as follows (notation from SAHAI & SVERJENSKY, 1997:  $K_{s,1}$  and  $K_{s,2}$  refer to the equilibrium constants defined in Eqns. 15 and 16, respectively):

$$\text{pH}_{\text{ZPPC}} = 0.5 (\log K_{s,1} + \log K_{s,2}) \quad (17)$$

As pointed out by SAHAI & SVERJENSKY (1997), it is difficult to measure experimentally the "true"  $\text{pH}_{\text{PPZC}}$  of a mineral due to the specific adsorption of electrolyte ions. Nonetheless, the  $\text{pH}_{\text{PPZC}}$  is a very useful physical property since the net surface charge of a mineral will be positive at  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PPZC}}$  and negative at  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PPZC}}$ . Another more general measure of surface neutrality is called the pH of zero point of charge ( $\text{pH}_{\text{ZPC}}$ ); in this case, electrolyte adsorption is not excluded.

The acid-base behavior of complex, multi-oxide mineral surfaces can often be understood in terms of the individual  $\text{pH}_{\text{PPZC}}$  or  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$  values of analog materials. This is based on the assumption that the overall acid-base behavior of a multi-oxide surface is a function of the individual oxide surface groups. As an example, the  $\text{pH}_{\text{PPZC}}$  and  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$  values associated with silica and aluminum oxide or oxy-hydroxides are often used to model the acid-base characteristics of  $>\text{Si}-\text{OH}$  and  $>\text{Al}-\text{OH}$  surface groups occurring on minerals and glasses.

Typical  $\text{pH}_{\text{PPZC}}$  (or  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$ ) and  $\log K_{s,1}$  and  $K_{s,2}$  values for amorphous silica (average values calculated from original references listed in Table 1, SAHAI & SVERJENSKY, 1997),  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (HOHL & STUMM, 1976),  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  (KUMMERT & STUMM, 1980) and  $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$  (PULFER et al., 1984), as determined from surface titration experiments, are shown in the table below.

	$\log K_{s,1}$	$\log K_{s,2}$	$\text{pH}_{\text{PPZC}}$
am. silica	-0.7	+7.7	+3.5
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	+7.2	+9.5	+8.35
$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	+7.4	+10.0	+8.7
$\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$	+5.24	+8.08	+6.66

In addition to the Al-phases shown above, boehmite, diasporite, and gibbsite are also commonly used as analog minerals to model surface  $>\text{Al}-\text{OH}$  groups. These various Al phases show a large variation in  $\text{pH}_{\text{PPZC}}$  and  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$  values, as can be noted above (see also Table II in PARKS, 1965).

All of these Al phases contain Al in 6-fold coordination (i.e.  $^{VI}\text{Al}$ ). On the other hand, Al is tetrahedrally coordinated ( $^{IV}\text{Al}$ ) in feldspars. For this reason, the exact  $\text{pH}_{\text{PPZC}}$  of surface  $>\text{Al}-\text{OH}$  groups in feldspars is difficult to estimate and depends very much on which analog Al-bearing mineral is used to estimate the  $\text{pH}_{\text{PPZC}}$ . Theoretical estimates of the  $\text{pH}_{\text{PPZC}}$  of  $^{IV}\text{Al}$  have been attempted (see PARKS, 1967).

The use of  $\text{pH}_{\text{PPZC}}$  values of monometallic oxide and (oxy)hydroxide minerals allows one to predict with relatively good accuracy the net charges associated with surface  $>\text{Si}-\text{OH}$  and  $>\text{Al}-\text{OH}$  groups on a variety of minerals. When the afore mentioned  $\text{pH}_{\text{PPZC}}$  or  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$  values are applied to feldspar surfaces, for example, it is possible to predict that  $>\text{Al}-\text{OH}_2^+$  and  $>\text{Si}-\text{OH}$  groups predominate at acid pH conditions ( $\text{pH} \leq 5$ ), giving the surface a net positive charge. Due to the  $\log K_{s,1}$  value for amorphous  $\text{SiO}_2$  ( $\approx -0.7$ ),  $>\text{Si}-\text{OH}$  groups will not have a tendency to protonate at low pH. At near-neutral to neutral pH conditions, the surface should have a very low net charge, due to the predominance of neutral  $>\text{Al}-\text{OH}$  and  $>\text{Si}-\text{OH}$  groups and equivalent, but low concentrations of both  $>\text{Si}-\text{OH}_2^+$  and  $>\text{Si}-\text{O}^-$  groups, as well as  $>\text{Al}-\text{OH}_2^+$  and  $>\text{Al}-\text{O}^-$  groups.

With increasing pH from neutral to basic pH conditions, the feldspar surface starts to acquire an overall negative charge, due to the increasing predominance of both  $>\text{Si}-\text{O}^-$  and  $>\text{Al}-\text{O}^-$  groups. According to the  $\log K_{s,2}$  values listed in the table above, with a shift in pH from neutral to basic pH conditions,  $>\text{Si}-\text{O}^-$  groups should, nonetheless, start to form at a lower pH than  $>\text{Al}-\text{O}^-$  groups. At basic pH conditions, the identity and importance (especially with respect to the kinetics of dissolution) of the predominant negatively-charged species on albite and other aluminosilicate surfaces has been the subject of debate; according to BRADY & WALTHER (1989) and WALTHER (1996),  $>\text{Si}-\text{O}^-$  groups predominate, whereas BLUM & LASAGA (1991) postulate the predominance of  $>\text{Al}-\text{O}^-$  groups.

## Surface Titrations of Albite

Surface titrations are a convenient method for determining surface charge and surface speciation of a solid in contact with an aqueous fluid (e.g. HUANG, 1981; FORNI, 1973; and references therein). The method is based on adding discrete amounts of either an acid or a base to an aqueous suspension of a mineral powder. The composition and the pH of the suspension are continuously measured during the addition of acid or base. The concentration of adsorbed  $\text{H}^+$  or  $\text{OH}^-$  at a given pH is calculated by the difference between the amount of acid ( $\text{H}^+$ ) or base ( $\text{OH}^-$ ) added to the system and the pH that is measured.

Several surface titration studies have been carried out with respect to feldspars (BLUM & LASAGA, 1988, 1991; AMRHEIN & SUAREZ, 1988; SCHOTT, 1990; UNWIN & BARD, 1992; STILLINGS et al., 1995). With the exception of the study by UNWIN & BARD (1992) the above studies are based on surface titrations that were carried out by the continuous titration of an aqueous suspension in the manner described above.

In a study by HELLMANN (submitted) a slightly different method was used. The technique consists of taking individual aliquots (1–20 ml) of CO<sub>2</sub>-free water (which may contain a background electrolyte), and pH adjusting each aliquot with HCl or KOH, such that the aliquots have starting pH's ranging from  $\approx$  1–13. The pH of each aliquot is precisely measured and then a given amount of powder is added, on the order of 0.1–0.5 g. The suspension is agitated continuously to ensure efficient mixing between the suspended powder and the solution. The concentration of H<sup>+</sup> or OH<sup>-</sup> adsorbed is determined as a function of the difference between the starting and final pH (a stable pH reading was generally achieved within 5 min.). The main advantage of this method is that each titration measures H<sup>+</sup> or OH<sup>-</sup> adsorption on fresh, unaltered powder (this is not the case with the continuous titration method described earlier, where the surface chemistry potentially changes during the course of the titration).

It is important to note that various experimental factors may dramatically influence the adsorption behavior of H<sup>+</sup> and OH<sup>-</sup>, and other species, as well. Perhaps one of the most important factors is related to the properties and characteristics of the surface, these include grinding effects, surface rugosity (e.g. step and kink density), dislocation density, ageing (time of exposure to atmosphere), presence of surface films or adventitious elements, degree of surface crystallinity, crystallographic orientation, and surface treatments (e.g. annealing at elevated temperatures, etc.). Equally important are the properties of the solution in contact with the powder: ionic strength, presence or absence of an electrolyte, and composition of the electrolyte and titrating solution. In addition to the factors listed above, the powder surface area to fluid ratio also influences the relative position of the adsorption isotherms with respect to pH. Bearing in mind the influence of the above factors, care must be taken when comparing surface titration data.

Two series of titration experiments were carried out in this study, using both unaltered and previously hydrolyzed albite powders. Fig. 7 shows a typical set of surface adsorption data for an experiment conducted with albite powder in the presence of 10<sup>-2</sup> M KNO<sub>3</sub>. The concentrations of H<sup>+</sup> and OH<sup>-</sup> adsorbed show a typical "V" shape, where the data on the left-hand side represent H<sup>+</sup> adsorption and the creation of net positive surface charge, whereas the right-hand side data represent OH<sup>-</sup> adsorption and the creation of net negative surface charge. The "V" trend is indicative of the net positive surface charge increasing with decreasing pH in the neutral to acid pH range, and similarly, in the neutral to basic pH range, the surface charge becomes increasingly negative with increasing pH. In the pH 6–9 range, the concentrations of adsorbed H<sup>+</sup> or OH<sup>-</sup> are extremely low, this corresponding to the pH region where the albite surface has the lowest net charge, due to the predominance of >Si–OH and >Al–OH groups, and very low concentrations of adsorbed H<sup>+</sup> or OH<sup>-</sup>. The concentrations of released Na, Al and Si are also shown in Fig. 7. Sodium concentrations are approximately constant over the pH range 1–10, on the order of  $\approx$ 10<sup>-6</sup> mol m<sup>-2</sup>. In the surface titration study of albite by BLUM & LASAGA (1991), the concentration of Na released also remained constant (pH 3–8), but the Na concentrations were markedly higher ( $\approx$  10<sup>-5</sup> mol m<sup>-2</sup>). As shown in Fig. 7, aluminum and silicon release show a pH dependency, with minima in the neutral pH range. With the exception of the neutral and near-neutral pH range ( $\approx$  5–9), the concentrations of adsorbed H<sup>+</sup> or OH<sup>-</sup> are significantly higher than the concentrations of Na, Al, and Si released into solution. This large difference in concentrations (more than one order of magnitude) implies that corrections to [H<sup>+</sup>] or [OH<sup>-</sup>] adsorbed due to H<sup>+</sup>-Na<sup>+</sup> exchange or hydrolysis reactions of Al and Si species can be neglected at pH < 4 and pH > 10.

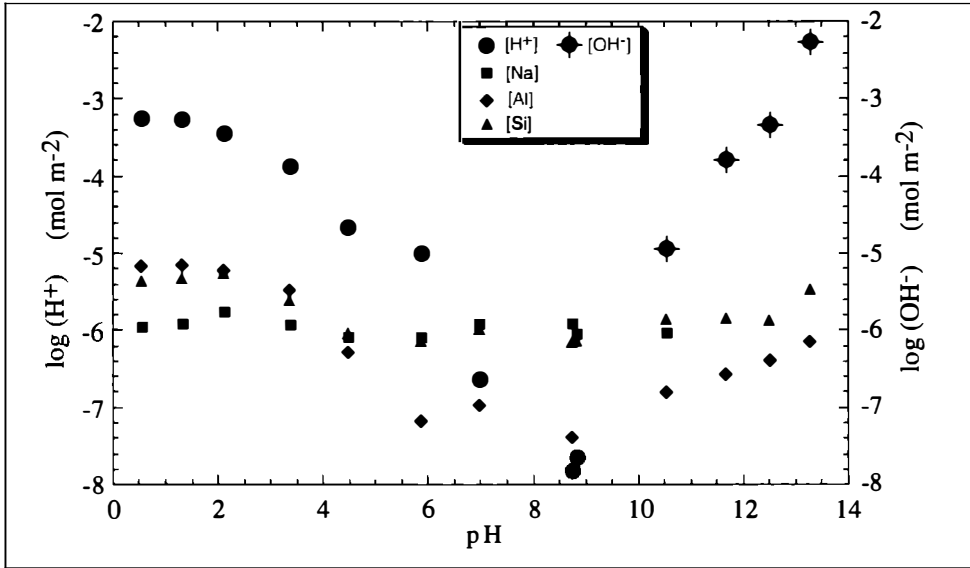


Fig. 7

A set of typical  $H^+$  and  $OH^-$  adsorption isotherms for albite as a function of pH; also shown are  $[Na]$ ,  $[Al]$  and  $[Si]$  released due to dissolution. The "V" shape of the adsorption isotherms indicates increasing positive surface charge with decreasing pH ( $pH < 7$ ) and increasing negative surface charge with increasing pH ( $pH > 10$ ). In the pH region  $\approx 7-9$ , the surface carries essentially a net neutral charge. Note that at acid pH conditions ( $pH < 6$ ), the degree of  $H^+$  adsorption exceeds  $Na^+$  released. (adapted from HELLMANN, submitted)

The data from two series of surface titrations (HELLMANN, submitted) are interpreted in terms of  $H^+$  adsorption in the acid to neutral pH range and  $OH^-$  adsorption in the basic pH range. These adsorption reactions can be examined in the context of three basic types of reactions: ion exchange, adsorption at surface  $>Si-OH$  and  $>Al-OH$  groups (see Eqns. 11, 12) and adsorption at surface bridging oxygen bonds (BLUM & LASAGA, 1991). The first type of adsorption reaction, previously discussed in detail above, is associated with the exchange reaction between  $H_{aq}^+$  and surface and near-surface  $Na^+$  (in accordance with previous results, e.g. GARRELS & HOWARD, 1957; CHOU & WOLLAST, 1985; and references therein). This exchange reaction produces what can be termed a surface zone of hydronium feldspar (HELGESON et al., 1984). Since this reaction involves  $H_{aq}^+$  it is constrained to occur at acid to near-neutral pH conditions. It is interesting to note that in the acid to neutral pH range, there is always an excess of H adsorbed with respect to Na released (Fig. 7). This same excess of H adsorbed vs. Na released, albeit much less pronounced, has been noted in near-surface depth profiles of albite hydrothermally altered at acid pH (i.e.  $[H] / [Na] \approx 2$  to a depth of  $\approx 3500 \text{ \AA}$ ; see Fig. 10 in HELLMANN et al., 1997).

As mentioned above, adsorption of  $H^+$  and  $OH^-$  from solution also occurs on a variety of other surface sites, namely surface  $>Si-OH$  and  $>Al-OH$  groups, as well as surface bridging oxygen sites.

The latter type of site is predicted to be very hydrophobic (ILER, 1979) and therefore is not qualitatively important (for a detailed discussion, see BLUM & LASAGA, 1991). For this reason, the following analysis of results will concentrate on the behavior of surface  $>Si-OH$  and  $>Al-OH$  sites. Correctly quantifying the adsorption behavior of these sites, however, requires knowledge of competing adsorption reactions.

As shown in Fig. 7 and based on the results from the two series of titration experiments,  $[H^+]_{ads} \gg [Na]$  in the pH range 1–5. Therefore, in this pH range the Na correction due to ion exchange is negligible and  $H^+$  adsorption can be attributed to  $>Si-OH$  and  $>Al-OH$  sites (neglecting adsorption at bridging oxygen sites). On the other hand, in the neutral and near-neutral pH range (pH 5–9), the situation is much more complicated because the concentrations of adsorbed  $H^+$  and  $OH^-$  rapidly decrease to very low levels ( $< 10^{-7}$  mol  $m^{-2}$ ), and in addition, their concentrations are lower than those of Na, Al, and Si (Fig. 7). In this pH region, where the surface is essentially neutrally charged, it is difficult to correct the  $[H^+]$  and  $[OH^-]$  adsorption data. In the basic pH region ( $\geq$  pH 9), it is not necessary to correct the  $OH^-$  adsorption data with respect to Na release, since these species do not participate in mutual ion exchange reactions. As mentioned earlier, the hydrolysis of aqueous Al species at basic pH is also of minor importance, due to the fact that  $[OH^-]_{ads} \gg [Al]_{aq}$ .

The complete results of the two titration series are shown in Figs. 8 and 9. In both cases the data show total concentrations of  $H^+$  and  $OH^-$  adsorbed, no corrections for Na exchange or hydrolysis reactions of aqueous species were made. The adsorption data were not combined since the first series of data was measured in solutions without a background electrolyte (Fig. 8), whereas the second series was measured in the presence of  $10^{-2}$  M  $KNO_3$  as a background electrolyte (Fig. 9). The samples used in both titration series came from the same parent sample, but there were, nonetheless, significant differences in sample preparation, pretreatment, and grain size. In both Figs. 8 and 9,  $H^+$  and  $OH^-$  adsorption data on albite from BLUM & LASAGA (1991) have been included; in their study the titrations in the acid pH region were conducted in the presence of  $10^{-2}$  M  $NH_4Cl$ .

In Fig. 8 the adsorption data corresponding to the lowest surface charge occur at  $pH \approx 8-10$ , whereas in Fig. 9, the lowest surface charge region occurs at  $pH \approx 6-8$ . The difference in the relative position of the low surface charge region in Fig. 8 (no electrolyte) with respect to that in Fig. 9 ( $10^{-2}$  M  $KNO_3$ ) may be due to several factors, but is most probably due to the effect of the background electrolyte. It is interesting to note that in a titration study of adularia feldspar by STILLINGS et al. (1995) a series of titrations was carried out with increasing concentrations of KCl (0,  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-1}$  M KCl). Their adsorption data showed that the minimum charge region shifted from  $pH \approx 9$  to 7 with increasing ionic strength. As noted by STILLINGS et al. (1995), there is often confusion regarding the various definitions for the zero point of charge of mineral surfaces. For the purposes of this discussion, the general term  $pH_{ZPC}$  will be used. The  $pH_{ZPC}$  is defined to be the pH where the surface has no net charge, irrespective of the source of the charge (adsorption of  $H^+$ ,  $OH^-$ , anions, cations, ligands, etc.). Thus, the data in Fig. 8 indicate a  $pH_{ZPC}$  in the pH range of  $\approx 8.5-10.0$ . The spread in the data and  $pH_{ZPC}$  reflect several factors: titrations of albite powders having different surface characteristics and chemistries (due to pretreatments), imprecision and drift in pH measurements at low ionic strengths, and differing solid/fluid ratios.

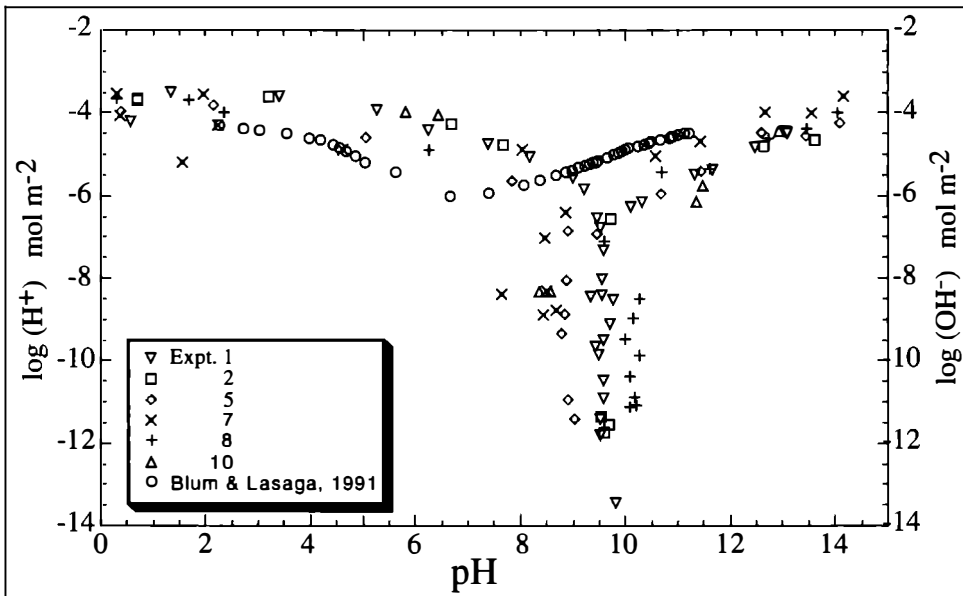


Fig. 8

*H<sup>+</sup> and OH<sup>-</sup> adsorption curves for albite from titration experiments carried out without a background electrolyte. The pH region where the surfaces carry a net neutral charge varies from pH  $\approx$  8.5–10.0. The adsorption behavior of albite from BLUM & LASAGA (1991) is shown for comparison. (adapted from HELLMANN, submitted)*

The  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$  determined from the data in Fig. 9, due to the paucity of data in the basic pH region, can effectively only be estimated from the pH where  $\text{H}^+$  adsorption decreases sharply; this occurs at  $\approx$  pH 6.0. As noted earlier, the adsorption isotherms in Figs. 8 and 9 were not corrected for  $\text{H}^+$ - $\text{Na}^+$  exchange. Correction of the  $\text{H}^+$  isotherms for this exchange reaction results in a downward shift of the  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$  by several pH units, to  $\approx$  pH 5. The BLUM & LASAGA (1991) albite titration data suggest a  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$  of  $\approx$  7.0 (in excess of  $\text{Na}^+$  desorption). The values for the  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$  (ion exchange corrected) of adularia in STILLINGS et al. (1995) vary between pH 7–9, depending on the composition and concentration of the titration medium. At any given pH, the overall concentrations of  $\text{H}^+$  and  $\text{OH}^-$  adsorbed are often quite variable (see data in Figures 8 and 9, including those from BLUM & LASAGA, 1991), due to the reasons listed earlier. Nonetheless, several of the  $\text{H}^+$  adsorption curves in Fig. 9 are nearly identical with the  $\text{H}^+$  adsorption curve from BLUM & LASAGA (1991), especially at pH 4–6, where nearly all of the adsorption curves overlap. At pH < 4, the  $\text{H}^+$  adsorption curves have a tendency to diverge from one another, this being due primarily to the adsorption curves becoming flatter with decreasing pH. Some of the adsorption curves start to flatten out at  $\leq$  pH 4, whereas others tend to become flatter at  $\leq$  pH 3. The flattening of the  $\text{H}^+$  adsorption curves denotes a constancy in  $\text{H}^+$  adsorption on the surface, perhaps due to a saturation of proton adsorption sites (BLUM & LASAGA, 1988).

It is interesting to note that this flattening out of the adsorption curves occurs in the pH range (pH 3–4) where the concentration of  $>\text{Si-OH}_2^+$  groups starts to increase slowly (recalling that amorphous silica has a  $\text{pH}_{\text{ppZC}} \approx 3.5$ ).

Nonetheless, the exact reasons for this constancy in  $\text{H}^+$  adsorption are still not known, nor why this seems to occur over a range in pH (pH 2–4). On the other hand, the  $\text{OH}^-$  adsorption curves are relatively linear over the pH range of 10–14 (see Fig. 8; also BLUM & LASAGA, 1988).

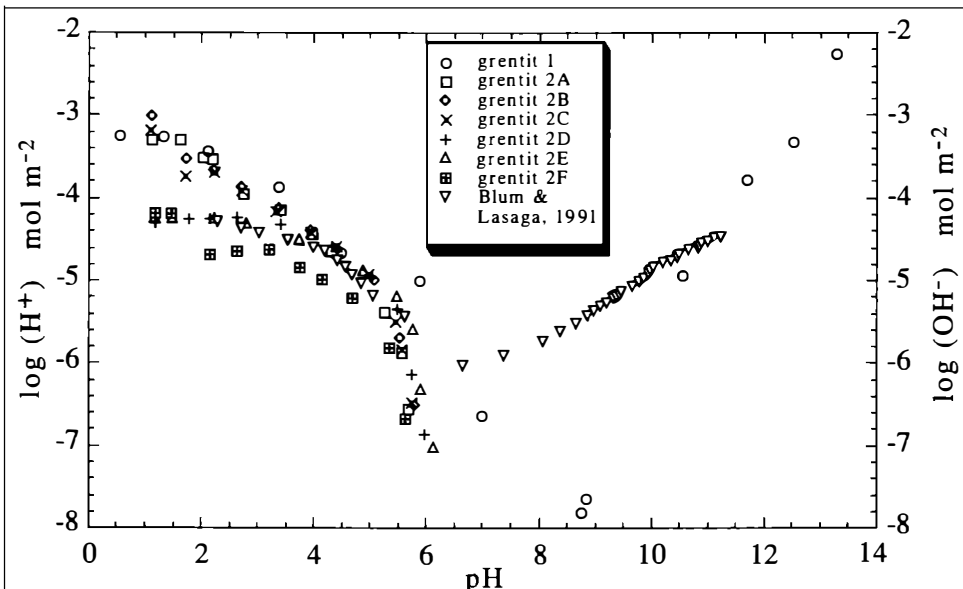


Fig. 9

$\text{H}^+$  and  $\text{OH}^-$  adsorption curves for albite from titration experiments carried out in the presence of  $10^{-2}\text{M KNO}_3$  background electrolyte. Note the pH region of net neutral charge is shifted to a lower pH ( $\approx 6-7$ ) with respect to Fig. 8. The adsorption behavior of albite from BLUM & LASAGA (1991) is shown for comparison. (adapted from HELLMANN, submitted)

The dependence of  $\text{H}^+$  and  $\text{OH}^-$  adsorption on pH is a function of the slopes determined by linear regressions of the adsorption curves shown in Figs. 8 and 9. In the acid pH range, the linear part of each  $\text{H}^+$  adsorption curve was regressed; in general, this corresponds to the data ranging from  $\text{pH} \leq 4-5$  to the pH where the adsorption curve starts to flatten out. Evaluation of the pH-dependence of the  $\text{H}^+$  adsorption data for non-altered albite (Figs. 8 and 9) yields slopes ranging from  $-0.18$  to  $-0.48$  (avg.  $-0.34$ ); for altered albite the slopes range from  $-0.25$  to  $-0.44$  (avg.  $-0.32$ ). In the basic pH range, the  $\text{OH}^-$  adsorption curves were regressed in the region  $\text{pH} \geq 10$ . The pH-dependence of the  $\text{OH}^-$  adsorption data for non-altered albite (Figs. 8 and 9) yields slopes ranging from  $+0.60$  to  $+0.94$  (avg.  $+0.82$ ); for altered albite the slopes range from  $+0.39$  to  $+0.58$  (avg.  $+0.51$ ). In comparison, BLUM & LASAGA (1988, 1991) report pH dependencies for albite of  $-0.57$  and  $-0.52$  for  $\text{H}^+$  adsorption, respectively, and  $+0.29$  and  $+0.37$  for  $\text{OH}^-$  adsorption, respectively. STILLINGS *et al.* (1995) determined a value of  $-0.25$  for the pH-dependence of  $\text{H}^+$  adsorption on adularia feldspar.



## Discussion

The relation between surface charge and the detachment of metal atoms from surface sites is of crucial importance in understanding many aspects of mineral dissolution kinetics and behavior. In a study of the dissolution of Fe oxides, ZINDER et al. (1986) suggested a dissolution rate law where the rate is proportional to the concentration of adsorbed protons on the surface. These authors argue that proton adsorption results in the polarization and weakening of the surface metal-oxygen bonds. In addition, the above study proposes that proton adsorption, coupled with electron reduction of the metal center, are the key steps in the dissolution of all oxides. Much work over the past decade has been done trying to relate surface charge and speciation to the observed kinetics of dissolution of various minerals and glasses. In the discussion below, the importance of surface charge and speciation is examined as it applies to various aspects of dissolution behavior applied to albite and other feldspars.

### *Dissolution rate and pH*

Studies of proton adsorption on oxide surfaces (e.g. ZINDER et al., 1986; STUMM & FURRER, 1987; and references therein) have drawn attention to the influence that surface charge exercises on the rate of surface metal detachment and the overall dissolution rate. It appears that almost all mineral and glass studies in the literature show a U or V-shaped relationship between surface charge and pH (note that the exact shape of the adsorption curve is dependent on whether log surface charge or simply surface charge is plotted as a function of pH). Quite interestingly, the dissolution behavior (i.e. rate) of most minerals and glasses also displays a very similar U-shaped relationship with respect to pH. It is this qualitative resemblance in the adsorption and rate curves as a function of pH that is suggestive of a strong link between adsorption and dissolution behavior.

Taking the specific example of albite dissolution, both at elevated temperatures (see Fig. 2) and at 25°C (e.g. CHOU & WOLLAST, 1985), the rate of albite dissolution is strongly pH-dependent: it increases with decreasing pH in the acid pH region, and it increases with increasing pH in the basic pH region. The pH-dependence of this relationship is expressed in terms of the exponent  $n$  associated with the activity terms for  $H^+$  and  $OH^-$ , respectively, in the overall rate law (see Eqns. 5, 7). Therefore, the rate  $r$  can be expressed in terms of  $r \propto a_{H^+}^{-n}$  and  $r \propto a_{OH^-}^{+n}$  in the acid and basic pH regions, respectively. With increasing temperature (100 - 200 - 300°C),  $n$  was found to vary from -0.2 to -0.6 in the acid pH region while in the basic pH region,  $n$  varied from 0.3–0.6 (HELLMANN, 1994). In comparison, CHOU & WOLLAST (1985) determined that  $n = -0.5$  at acid pH and  $n = 0.3$  at basic pH and 25°C. It is important to note that temperature may effect the value of  $n$  over a given pH range, such that a comparison of  $n$  between various temperatures is not rigorous.

Surface titration data allow for the determination of surface charge and speciation as a function of pH. Since surface titrations are not (yet) feasible at temperatures > 100°C, only data from low temperature surface titrations are currently available. Based on the titration results at 25°C in the study by HELLMANN (submitted), the average slopes of the data (from Figs. 8 and 9) representing log  $[H^+]$  adsorbed vs. pH are -0.34 and -0.32 for unaltered and altered albite, respectively; the average slopes of the log  $[OH^-]$  vs. pH adsorption isotherms are +0.82 and +0.51, for unaltered and altered albite, respectively.

To compare, BLUM & LASAGA (1988, 1991) report pH dependencies for albite of -0.57 and -0.52 for H<sup>+</sup> adsorption, respectively, and +0.29 and +0.37 for OH<sup>-</sup> adsorption, respectively. With the exception of the log [OH<sup>-</sup>] vs. pH dependency for unaltered albite in the study of HELLMANN (submitted), the slopes mentioned above correspond moderately well with the respective acid and basic pH slopes associated with log dissolution rate vs. pH data for albite dissolution at 25°C in the literature. As an example, the albite study of CHOU & WOLLAST (1985) reports log rate vs. pH data in the acid and basic pH regions with slopes equal to -0.49 and +0.30, respectively. In addition, these values are not too different from the slopes of the rate vs. pH data in the acid and basic pH regions at elevated temperatures in HELLMANN (1994). For the case of K-feldspars, STILLINGS et al. (1995) determined a slope equal to -0.25 for log [H<sup>+</sup>] adsorbed as a function of pH; these authors compare this H<sup>+</sup> adsorption-pH dependency with data for microcline (SCHWEDA, 1990) that yields a slope of -0.5 for log rate vs. pH data in the acid pH region.

It is interesting to note, however, that the flattening of the H<sup>+</sup> adsorption curves at low pH (pH < 3–4) that was noted in this study (Figs. 7–9), as well as in BLUM & LASAGA (1988, 1991), is not reflected in the corresponding dissolution rate trends at these low pH. Both at 25°C (e.g. CHOU & WOLLAST, 1985) and at elevated temperatures (Fig. 2), the rates of dissolution do not flatten out with decreasing pH, even down to pH ≈ 1. Thus, this is an example where the relation between H<sup>+</sup> adsorption and dissolution rate is not well understood.

Based on the overall close similarity between the slopes of their H<sup>+</sup> and OH<sup>-</sup> adsorption vs. pH data and the slopes of the rate vs. pH data of CHOU & WOLLAST (1985), BLUM & LASAGA (1988) concluded that there is a simple first-order dependence of the dissolution rate of albite on the surface concentrations of adsorbed H<sup>+</sup> and OH<sup>-</sup>. Thus, the dissolution rate *r* in the acid and basic pH regions, respectively, can be expressed as follows (adapted from BLUM & LASAGA, 1988):

$$r \propto c_{S-OH_2^+}^{1.0} \text{ at pH} < 6 \quad (18)$$

$$r \propto c_{S-O^-}^{1.0} \text{ at pH} > 7 \quad (19)$$

Based on the information discussed above with respect to the acid-base behavior of surface silica and alumina groups, the identity of the metal center *S* in Eqns. 18, 19 with respect to the feldspars can be determined. At acid pH, the rate will be proportional to the concentration of surface >Al–OH<sub>2</sub><sup>+</sup> groups, whereas at mildly basic pH conditions, the rate will be dependent on the surface concentration of Al–O<sup>-</sup> groups or Si–O<sup>-</sup> groups (Al vs. Si is a point of conjecture – it depends on which Al phase is chosen as an analog for >Al–OH groups: refer to discussion concerning pH<sub>PPZC</sub> above, as well as discussion in BLUM & LASAGA, 1991). At extremely basic pH conditions, the charge-determining surface groups should be comprised of both >Si–O<sup>-</sup> and >Al–O<sup>-</sup> groups. The near-neutral pH range, where the dissolution rate data are more or less pH-independent (see Fig. 2), should correspond to a minimum in the concentration of charged groups, such as >Al–OH<sub>2</sub><sup>+</sup>, >Al–O<sup>-</sup>, >Si–OH<sub>2</sub><sup>+</sup> and >Si–O<sup>-</sup> surface groups, and concomitantly, a maximum in the concentration of neutral >Al–OH and >Si–OH groups (see Figs. 7–9). The correspondence between surface charge, rates of dissolution, and pH, while not perfect in all aspects, seems to hold moderately well.

In a review paper concerning the dissolution behavior of a wide variety of aluminosilicate minerals, WALTHER (1996) shows many examples of the direct relation between surface charge and speciation, pH, and dissolution kinetics. According to this aforementioned study, surface complexation theory can be broadly applied to explain many aspects of the dissolution behavior of nearly all aluminosilicate minerals (and glasses, by implication), even in chemically complex solutions. Nonetheless, the general applicability of this theory has been the subject of recent debate, as discussed in WALTHER et al. (1997).

### ***Preferential leaching***

As was discussed above, the dissolution behavior of albite, and other feldspars as well, is characterized by the preferential leaching of charge-compensating interstitial cations (Na, K, Ca), as well as Al, a framework forming element (e.g. CHOU & WOLLAST, 1984, 1985; HELLMANN et al., 1990, 1995; STILLINGS & BRANTLEY, 1995; SCHWEDA et al., 1997; and references therein). The pH-dependency of these preferential leaching phenomena is complex (see HELLMANN, 1995; HELLMANN et al., 1997), especially when considering conditions ranging from very acid to very basic pH at elevated temperatures. For the purposes of the following discussion, we will restrict ourselves to pH conditions ranging from acid and neutral. As was discussed above and shown in Figs. 3, 4, and 6, the preferential leaching of Na (or K for K-feldspars and Ca for plagioclases) is very pH-dependent (for brevity, only Na preferential leaching is considered below). This is primarily a result of the fact that this type of preferential leaching is due to ion exchange of Na<sup>+</sup> with H<sup>+</sup> (or H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) in solution (see HELLMANN, 1997 with respect to Na<sup>+</sup>-H<sup>+</sup> inter-diffusion models). The degree of Na loss and H penetration into the altered/leached structure depends primarily on the respective Na and H gradients between the solution and the solid. The H gradient is a function of pH; thus, acid pH conditions favor ion exchange and the replacement of Na by H (HELLMANN et al., 1997; and references therein). Similarly, decreasing the Na gradient (e.g. by adding Na to the solution), also serves to decrease the degree of ion exchange (see results in PETIT et al., 1989).

The preferential leaching of Al vs. Si at acid to neutral pH conditions, on the other hand, is a phenomenon due to Al detachment being kinetically more favorable than Si detachment (for albite: see Fig. 4 above, HELLMANN et al., 1990, HELLMANN et al., 1997; for plagioclase: see results in SCHWEDA et al., 1997; and references therein). The primary reason for this is related to the charge associated with surface Al and Si groups. As mentioned earlier, at acid pH conditions, surface Al groups primarily occur as >Al-OH<sub>2</sub><sup>+</sup>, whereas surface Si groups occur predominantly as neutral >Si-OH. Since the Al surface groups carry a positive charge, they are inherently more reactive and are more easily hydrolyzed. The underlying principle of Al preferential leaching is the same as was discussed for the overall rate of dissolution: the dissolution rate is proportional to the concentration of charged surface groups (i.e.  $r \propto c_{S-OH^{\pm}}$  at acid pH conditions).

Recalling that Al preferential leaching decreases with increasing pH (see discussion above), this pH-dependency can be explained by the decreasing concentration of positively-charged >Al-OH<sub>2</sub><sup>+</sup> groups as the pH approaches neutrality. Thus, at neutral or near-neutral pH conditions, >Al-OH and >Si-OH groups predominate, and hence Al detachment rates should become roughly equal to those of Si.

In reality, the degree of Al preferential leaching does not completely vanish, this being due to the fact that  $>Al-O_{br}$  bonds are slightly longer (and therefore weaker) than  $>Si-O_{br}$  bonds (GEISINGER et al., 1985), where  $O_{br}$  denotes a bridging O bond between two metal atoms. Nonetheless, as shown by the results in HELLMANN (1995) and HELLMANN et al. (1997), Al and Si detachment rates in albite at neutral pH and elevated temperatures can, within the error of analysis, be considered to be roughly equal, with no appreciable Al leached layers forming. A very similar result is shown at 25°C in the albite dissolution study of CHOU & WOLLAST, 1994, 1995.

### *H penetration of leached layers*

In the neutral to acid pH range, H penetration into the leached/altered zone of albite increases with decreasing pH (see Fig. 5b). This trend has also been found in other feldspars, such as the plagioclases (CASEY et al., 1988, 1989; SCHWEDA et al., 1997; and references therein). As discussed above, this can be attributed to the ion exchange reaction between  $Na^+$  ( $Na^+$  and/or  $Ca^{2+}$  for the plagioclases) in the near-surface structure and  $H^+$  (or  $H_3O^+$ ) in solution. Even though this process can be thought of as being predominantly responsible for the incorporation of H into the leached/altered zone, the preferential leaching of Al may also play a role (see details in HELLMANN et al., 1997).

The preferential release of Al from the near surface is responsible for the creation of Al depleted layers, as discussed above and shown schematically in Eqn. 9. According to the formulation in Eqn. 9, the preferential hydrolysis of tetrahedrally coordinated Al atoms results in the creation silanol groups; more precisely, the hydrolysis and removal of one tetrahedrally-coordinated Al leaves behind 4 silanol groups (i.e.  $\equiv Si-OH$ ), resulting in a net gain of 3 H within the leached layer. Thus, the preferential loss of Al to significant depths should result in the incorporation of significant amounts of H into the leached structure. Counterbalancing this incorporation of H into the leached structure is the process of recondensation of silanol groups, as shown in Eqn. 10.

The same arguments that apply to the preferential removal of surface  $Al-OH_2^+$  groups at acid pH conditions are postulated to hold true for the behavior of  $Al-OH$  groups created by hydrolysis reactions within the leached layer. According to the ab initio results of XIAO & LASAGA (1994),  $>Al-O_{br}-Si<$  bonds are intrinsically more reactive than  $>Si-O_{br}-Si<$  bonds ( $O_{br}$  denotes a bridging oxygen). This translates to the hydrolysis of tetrahedrally-coordinated Al being kinetically favored with respect to the hydrolysis of tetrahedrally-coordinated Si. Hydrolysis of  $>Al-O_{br}-Si<$  bonds results in the formation of  $>Al-OH$  groups. The penetration of  $H^+$  (or  $H_3O^+$ ) into the leached layer is then postulated to result in the protonation of these  $>Al-OH$  groups, resulting in the formation of  $>Al-OH_2^+$  groups within the leached layer. Just as is the case with respect to surface  $>Al-OH_2^+$  groups, the positive charge on  $>Al-OH_2^+$  groups can be envisioned to catalyze hydrolysis reactions of the remaining bonds that serve to bind  $>Al-OH_2^+$  groups within the leached layer (i.e. the remaining bonds are denoted by the ">" symbol). Complete hydrolysis of  $>Al-OH_2^+$  groups within the leached layer results in the detachment and removal of Al from the leached layer.

The above scenario, while not experimentally verified, is nonetheless, a plausible explanation for the interrelationship between charge, speciation, and preferential release kinetics of Al within leached layers. The main difference between this and the preceding arguments is that these reactions occur within the near surface, leached layer zone and not directly on the surface. It is also interesting to note that the pH-dependence of Al removal (i.e. less Al is preferentially removed as pH increases) may also be related to the pH-dependence of Na removal via the ion exchange,  $\text{Na}^+\text{-H}^+$  interdiffusion mechanism. Thus, as pH increases from acid to neutral pH conditions, less  $\text{H}^+$  is exchanged with  $\text{Na}^+$ , thereby making less  $\text{H}^+$  available for the preferential hydrolysis of  $\text{>Al-O}_{\text{br}}\text{-Si}<$  bonds within the leached layer.

### ***Dissolution rates of plagioclases***

Various studies have found that plagioclase composition, which varies from the albite end-member ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) to the anorthite end-member ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), is itself a factor in the rate of dissolution, all other experimental parameters being equal. In a study of the dissolution rates of plagioclase at pH 2 and 3, Casey and co-workers found that the rates of dissolution increased in a non-linear fashion as a function of Ca (i.e. anorthite) content (CASEY et al., 1991). Their results show that as the anorthite mole percent of the plagioclase increases from 0 to almost 100 %, the rates of dissolution increase by several orders of magnitude. Results similar to these were determined in a study of plagioclases by OXBURGH et al. (1994) and STILLINGS & BRANTLEY (1995).

The three aforementioned studies were carried out under acid to near-neutral pH conditions. Based on arguments pertaining to surface charge and speciation presented earlier, these pH conditions require that  $\text{>Al-OH}_2^+$  and  $\text{>SiOH}$  are the predominant surface groups with respect to the entire plagioclase series. As expected for these pH conditions, preferential removal of surface  $\text{>Al-OH}_2^+$  groups occurs in the acid pH range, due to their positive charge. As was also discussed immediately above, it is plausible that  $\text{>Al-OH}_2^+$  groups are also created within the leached layers, this eventually resulting in the preferential removal of Al. The measured depths of Al preferential leaching in the plagioclase series also show a positive dependence on anorthite concentration (see Fig. 15, HELLMANN, 1995; based on data in CASEY et al., 1991).

These results concerning overall plagioclase dissolution rates and composition can be examined from several angles. First of all, as the anorthite content increases, the Al content increases concomitantly. This implies that at a given pH in the acid to neutral range, the surface concentration of  $\text{>Al-OH}_2^+$  groups increases as a function of [Al] in the solid. Recalling that overall dissolution rates are proportional to surface charge (Eqns. 18, 19), the increase in positive surface charge due to increasing Al concentration (i.e. anorthite content) is probably one of the main reasons for the increased dissolution rate as a function of plagioclase composition at acid to neutral pH conditions (WALTHER, 1996). It has also been postulated that as the Al to Si ratio increases from 1:3 in albite to 1:1 in anorthite, the cation-oxygen bonds become weaker, and therefore the rates of dissolution should increase with increasing anorthite content (BRADY & WALTHER, 1989). Structural differences in the plagioclases also play a potentially important role. The albite structure ( $\text{Ab}_{97}$  -  $\text{Ab}_{100}$ ) contains  $\text{SiO}_4$  tetrahedra that are interconnected with each other; the loss of  $\text{AlO}_4$  tetrahedra does not isolate the  $\text{SiO}_4$  tetrahedra, rather a partially polymerized and stable network remains.

On the other hand, the anorthite structure ( $An_{73} - An_{100}$ ) contains  $SiO_4$  and  $AlO_4$  tetrahedra on a regular alternating basis, due to the Al-avoidance rule. The plagioclases with compositions ranging from approximately  $An_{22}$  to  $An_{73}$  have an intermediate structure (DEER, HOWIE & ZUSSMAN, 1979). These structural and compositional differences in the plagioclase series imply that the loss of surface  $AlO_4$  tetrahedra (i.e.  $>Al-OH_2^+$  groups) will affect the kinetics of surface  $SiO_4$  tetrahedra detachment (i.e.  $>SiOH$  groups).

The important point in the above argument is that the trend of increasingly isolated  $SiO_4$  tetrahedra translates to an increased rate of dissolution (CASEY et al., 1991). The increased rate of dissolution, in turn, is due to the loss of structural continuity at the surface caused by the preferential loss of  $AlO_4$  tetrahedra and the concomitant creation of detached and isolated  $SiO_4$  tetrahedra. The same idea of isolated  $SiO_4$  tetrahedra as discussed above has also been presented in terms of a bond hydrolysis argument: dissolution of albite requires the hydrolysis of both  $>Al-O_{br}-Si<$  and  $>Si-O_{br}-Si<$  bonds, whereas the dissolution of anorthite only requires the hydrolysis of weaker  $>Al-O_{br}-Si<$  bonds (OELKERS & SCHOTT, 1995). A final argument with respect to plagioclase dissolution rates is applicable to the plagioclase series ranging from albite to bytownite, but not including anorthite. Based on data presented in CASEY et al. (1991), HELLMANN (1995) determined that the rate of Si release (i.e. overall rate of dissolution) has a positive, non-linear dependence on the depth of Al preferential leaching. The fact that Al preferential leaching depths increase with *increasing* dissolution rates indicates that the preferential loss of  $AlO_4$  tetrahedra (for the plagioclase series albite to bytownite) results in the formation of leached layers that are structurally stable. This suggests that isolated  $SiO_4$  tetrahedra are not created, as would be the case for anorthite. The question then becomes what is the relationship between depths of leaching and overall dissolution rates? The loss of  $AlO_4$  tetrahedra, as well as interstitial cations such as Na, K, and Ca, from within the leached zone serve to structurally "open up" this altered zone, leaving it more permeable and susceptible to penetration by aqueous species, such as  $H^+$  (see details on estimated increased rates of diffusion in leached zones in HELLMANN, 1995). The penetration of aqueous species into the leached structure may render a greater population of  $>Si-O_{br}-Si<$  and  $>Al-O_{br}-Si<$  framework bonds available to hydrolysis reactions, and this in turn, may serve to enhance the overall rate of dissolution. This argument is based on surface groups becoming detached not only from "frontal attack" by hydrolysis reactions at the fluid-surface, but also via "back attack" from within the leached zone. Thus, an increased number of hydrolysis reactions per surface group should translate to an overall greater rate of surface detachment, and hence a faster global rate of dissolution.

It is also possible to speculate that the retreat of the fluid/solid interface may not always occur via the uniform detachment of individual surface groups. An alternative to an uniform rate of detachment is based on the idea that hydrolysis reactions deep within a leached layer may lead to the rupture of a sufficient number of bonds such that a large fragment of the leached layer detaches itself from the bulk structure and is then subsequently dissolved in the solution. Such a mechanism requires a positive relationship between the depth of leached layers and their potential for detachment. Partial support of this idea is based on evidence of the fragile nature of leached layers, and the ease of their mechanical removal, as is discussed in the labradorite dissolution study of SCHWEDA et al. (1997).

The relation between leaching depths, Al content, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>+</sup>-H<sup>+</sup> ion exchange, and the concentration of framework bonds susceptible to hydrolysis reactions may also be partially responsible for the pH-dependency of all feldspar dissolution rates. Thus, at acid pH conditions where significant leached layers are formed, dissolution rates should predictably be higher due to the increased availability of surface *and* near-surface framework bond hydrolysis sites. The interdependence of overall dissolution rates and depths of preferential leaching implies that dissolution is not strictly a 2-D surface process, but rather a 3-D volume process that involves reaction both at surface sites and at sites within the near-surface zone (HELLMANN 1995, 1997; HELLMANN et al., 1997; MUIR & NESBITT, 1997).

## Conclusions

The application of many of the techniques derived from the rapidly changing field of surface science has led to many important advances in understanding the behavior of mineral-water interactions. It is becoming increasingly apparent that surface charge and speciation need to be an integral part of theories that describe not only equilibrium processes at fluid-mineral interfaces, but also the kinetics of these interfacial processes. An example of this is the formulation of kinetic rate laws that specifically formulate the rate dependence of dissolution or precipitation as a function of the adsorption of aqueous species on surfaces. Rate laws that incorporate adsorption processes have the potential for more accurately modeling water-mineral interactions.

As noted in BLUM & LASAGA (1988), surface charge and speciation data serve as an important tool in unifying dissolution rate data and dissolution mechanisms. As has been discussed in this and other studies, such diverse aspects of feldspar dissolution behavior as the pH dependence of dissolution rates, the preferential leaching of Al, H penetration into leached layers, and the relative rates of dissolution of the plagioclase series can be related to surface charge and speciation. One of the main challenges in the future will be understanding the relation between surface speciation and charge with respect to dissolution and precipitation rates of minerals and glasses in chemically complex solutions, as well as at elevated temperatures and pressures; this will necessitate advances in both experimental and theoretical approaches.

## References

- AMRHEIN, C. & SUAREZ, D. L. (1988): The use of a surface complexation model to describe the kinetics of ligand-promoted dissolution of anorthite. - *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 2785-2793.
- ANDERSON D. L. (1989): *Theory of the Earth*. - Blackwell Scientific Publications.
- ANDERSON, M. A. & RUBIN, A. J. (1981): Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces. - *Anne Arbor Science, Ann Arbor, MI*, 357p.
- BERNER, R. A. (1992): Weathering, plants, and the long-term carbon cycle. - *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 3225-3231.
- BLUM, A. E. & LASAGA, A. C. (1988): Role of surface speciation in the low-temperature dissolution of minerals. - *Nature* 331, 431-433.
- BLUM, A. E. & LASAGA, A. C. (1991): The role of surface speciation in the dissolution of albite. - *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 2193-2201.
- BRADY, P. V. & WALTHER, J. V. (1989): Controls on silicate dissolution rates in neutral and basic pH solutions at 25°C. - *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 2823-2830.
- BUNKER, B. C., TALLANT, D. R., HEADLEY, T. J., TURNER, G. L., & KIRKPATRICK, R. J. (1988): The structure of leached sodium silicate glass. - *Physics and Chemistry of Glasses* 29, 106-120.
- CASEY, W. H. & SPOSITO, G. (1992): On the temperature dependence of mineral dissolution rates. - *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 3825-3830.
- CASEY, W. H., WESTRICH, H. R., & ARNOLD, G. W. (1988): Surface chemistry of labradorite feldspar reacted with aqueous solutions at pH = 2, 3, and 12. - *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 2795-2807.
- CASEY, W. H., WESTRICH, H. R., ARNOLD, G. W. & BANFIELD, J. F. (1989): The surface chemistry of dissolving labradorite feldspar. - *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 821-832.
- CASEY, W. H., WESTRICH, H. R., & HOLDREN, G. R. (1991): Dissolution rates of plagioclase at pH = 2 and 3. - *Amer. Mineral.* 76, 211-217.
- CHOU, L. & WOLLAST, R. (1984): Study of the weathering of albite at room temperature and pressure with a fluidized bed reactor. - *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 2205-2217.
- CHOU, L. & WOLLAST, R. (1985): Steady-state kinetics and dissolution mechanisms of albite. - *Am. J. Sci.* 285, 963-993.
- CORRENS, C. W. & von ENGELHARDT, W. (1938): Neue Untersuchungen über die Verwitterung des Kalifeldspates. - *Chemie der Erde* 12, 1-22.
- DEER, W. A., HOWIE, R. A. & ZUSSMAN, J. (1978): *An Introduction to the Rock Forming Minerals*. - Longman.
- FORNI, L. (1973): Comparison of the methods for the determination of surface acidity of solid catalysts. - *Catal. Rev.* 8, 65-115.
- GARRELS, R. M. & HOWARD, P. (1957): Reactions of feldspar and mica with water at low temperature and pressure. - *Proc. 6th Natl. Conf. on Clays and Clay Minerals*, pp. 68-88. Pergamon Press, Oxford.
- GEISINGER, K. L., GIBBS, G. V. & NAVROTSKY, A. (1985): A molecular orbital study of bond length and angle variations in framework structures. - *Phys. Chem. Minerals* 11, 266-283.
- HELGESON, H. C., MURPHY, W. M. & AAGAARD, P. (1984): Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. II. Rate constants, effective surface area, and the hydrolysis of feldspar. - *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 2405-2432.
- HELLMANN, R. (1994): The albite-water system: Part I. The kinetics of dissolution as a function of pH at 100, 200 and 300°C. - *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 595-611.
- HELLMANN, R. (1995): The albite-water system: Part II. The time-evolution of the stoichiometry of dissolution as a function of pH at 100, 200 and 300°C. - *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 1669-1697.



- HELLMANN, R. (1997): The albite-water system: Part IV. Diffusion modeling of leached and hydrogen-enriched layers. - *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 1595-1611.
- HELLMANN, R. (submitted): Surface charge and speciation of albite and albite glass as a function of pH: the effects of surface composition and structure. - *Geochim. Cosmochim. Acta*
- HELLMANN, R., DRAN, J.-C. & DELLA MEA, G. (1997): The albite-water system: Part III. Characterization of leached and hydrogen-enriched layers formed at 300°C using MeV ion beam techniques. - *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 1575-1594.
- HELLMANN, R., EGGLESTON, C. M., HOHELLA, M. F. Jr. & CRERAR, D. A. (1990): The formation of leached layers on albite surfaces during dissolution under hydrothermal conditions. - *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 1267-1281.
- HOHL, H. & STUMM, W. (1976): Interaction of Pb<sup>+2</sup> with hydrous  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. - *J. Colloid Interface Sci.* 55, 281-288.
- HUANG, C. P. (1981): The surface acidity of hydrous solids. - In: *Adsorption of Inorganics at Solid Solution Interfaces* (eds. M. A. ANDERSON & A. J. RUBIN); pp. 183-217. Ann Arbor Science.
- ILER, R. K. (1979): *The Chemistry of Silica*. - John Wiley & Sons.
- KUMMERT, R. & STUMM, W. (1980): Surface complexation of organic acids on hydrous  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. - *J. Colloid Interface Sci.* 75, 373-385.
- MOREL, F. M. M., WESTALL, J. C. & YEASTED, J. G. (1981): Adsorption models: A mathematical analysis in the framework of general equilibrium calculations. - In: *Adsorption of Inorganics at Solid Solution Interfaces* (eds. M. A. ANDERSON & A. J. RUBIN); pp. 263-294. Ann Arbor Science.
- MUIR, I. J., BANCROFT, G. M., SHOTYK, W. & NESBITT, H. W. (1990): A SIMS and XPS study of dissolving plagioclase. - *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 2247-2256.
- MUIR, I. J. & NESBITT, H. W. (1997): Reactions of aqueous anions and cations at the labradorite-water interface: Coupled effects of surface processes and diffusion. - *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 265-274.
- OELKERS, E. H. & SCHOTT, J. (1995): The dependence of silicate dissolution rates on their structure and composition. - In: *Water-Rock Interaction WRI-8* (eds. Y. K. KHARAKA & O. V. CHUDAIEV); pp. 153-156. Balkema.
- OSBURN, R., DREVER, J. I. & SUN, Y.-T. (1994): Mechanism of plagioclase dissolution in acid solution at 25°C. - *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 661-669.
- PARKS, G. A. (1965): The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo-complex systems. - *Chemical Reviews* 65, 177-198.
- PARKS, G. A. (1967): Aqueous surface chemistry of oxides and complex oxide minerals. - In: *Equilibrium Concepts in Natural Water Systems*; Amer. Chem. Soc. Adv. Chem. Ser. 67, pp. 121-160.
- PEDERSON, L. R., BAER, D. R., McVAY, G. L. & ENGELHARD, M. H. (1986): Reaction of soda-lime silicate glass in isotopically labelled water. - *Journal of Non-Crystalline Solids* 86, 369-380.
- PETIT, J.-C., DELLA MEA, G., DRAN, J.-C., MAGONTHIER, M.-C., MANDO, P. A. & PACCAGNELLA, A. (1990): Hydrated layer formation during dissolution of complex silicate glasses and minerals. - *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 1941-1955.
- PETIT, J.-C., DRAN, J.-C., DELLA MEA, G. & PACCAGNELLA, A. (1989): Dissolution mechanisms of silicate minerals yielded by intercomparison with glasses and radiation damage studies. - *Chem. Geol.* 78, 219-227.
- PULFER, K., SCHINDLER, P. W., WESTALL, J. C. & GRAUER, R. (1984): Kinetics and mechanism of dissolution of bayerite ( $\gamma$ -Al(OH)<sub>3</sub>) in HNO<sub>3</sub>-HF solutions at 298.2°K. - *J. Colloid Interface Sci.* 101, 554-564.
- SAHAI, N. & SVERJENSKY, D. A. (1997): Evaluation of internally consistent parameters for the triple-layer model by the systematic analysis of oxide surface titration data. - *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 2801-2826.
- SCHINDLER, P. W. (1981): Surface complexes at oxide-water interfaces. - In: *Adsorption of Inorganics at Solid Solution Interfaces* (eds. M. A. ANDERSON & A. J. RUBIN); pp. 1-47. Ann Arbor Science.

- SCHINDLER, P. W. & STUMM, W. (1987): The surface chemistry of oxides, hydroxides, and oxide minerals. - In: Aquatic Surface Chemistry (ed. W. STUMM); pp. 83-110. John Wiley & Sons.
- SCHOTT, J. (1990): Modeling of the dissolution of strained and unstrained multiple oxides: the surface speciation approach. - In: Aquatic Chemical Kinetics (ed. W. STUMM); pp. 337-365. John Wiley & Sons, Inc.
- SCHWEDA, P. (1990): Kinetics and mechanisms of alkali feldspar dissolution at low temperatures. - Ph.D. dissertation, Stockholms Universitets Institution för Geologi och Geokemi.
- SCHWEDA, P., SJÖBERG, L., & SÖDERVALL, U. (1997): Near-surface composition of acid-leached labradorite investigated by SIMS. - *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 1985-1994.
- STILLINGS, L. L. & BRANTLEY, S. L. (1995): Feldspar dissolution at 25°C and pH 3: Reaction stoichiometry and the effect of ionic strength. - *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 1483-1496.
- STILLINGS, L. L., BRANTLEY S. L., & MACHESKY, M. L. (1995): Proton adsorption at an adularia feldspar surface. - *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 1473-1482.
- STUMM, W. & FURRER, G. (1987): The dissolution of oxides and aluminum silicates; examples of surface-coordination-controlled kinetics. - In: Aquatic Surface Chemistry (W. STUMM, ed.), pp. 197-219, John Wiley and Sons, N.Y.
- TAMM, V. O. (1930): Experimentelle Studien über die Verwitterung und Tonbildung von Feldspäten. - *Chemie der Erde* 4, 420-430.
- UNWIN & BARD (1992): Ultramicroelectrode voltammetry in a drop of solution: a new approach to the measurement of adsorption isotherms at the solid-liquid interface. - *Anal. Chem.* 64, 113-119.
- WALTHER, J. V. (1996): Relation between rates of aluminosilicate mineral dissolution, pH, temperature, and surface charge. - *Am. J. Sci.* 296, 693-728.
- WALTHER, J. V., BRANTLEY, S. L., & STILLINGS, L. L. (1997): Comment and Reply: Feldspar dissolution at 25°C and low pH. - *Am. J. Sci.* 297, 1012-1032.
- WOLERY, T. J. (1983): EQ3NR, A Computer Program for Geochemical Aqueous Speciation-Solubility Calculations: User's Guide and Documentation.
- XIAO, Y. & LASAGA, A. C. (1994): Ab initio quantum mechanical studies of the kinetics and mechanisms of silicate dissolution: H<sup>+</sup> (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) catalysis. - *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 5379-5400.
- ZINDER, B., FURRER, G., & STUMM, W. (1986): The coordination chemistry of weathering: II. Dissolution of Fe(III) oxides. - *Geochim. Cosmochim. Acta* 50, 1861-1869.

**EINSATZMÖGLICHKEITEN DER IR-MIKROSKOPIE FÜR DIE UNTERSUCHUNG  
VON FLÜSSIGKEITSEINSCHLÜSSEN IN OPAKEN MINERALEN**

von

**Volker Lüders**

GeoForschungsZentrum GFZ Potsdam  
Telegrafenberg, D-14473 Potsdam

Vortrag vor der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft  
gehalten am 31. Mai in Wien, am 1. Juni in Leoben und am 2. Juni in Salzburg

In der modernen Lagerstättenforschung ist die Untersuchung von Fluideinschlüssen in Mineralen zu einem unerläßlichen Hilfsmittel geworden. Über mikrothermometrische Daten ist es möglich, insbesondere Aussagen über die bei der Bildung von hydrothermalen Lagerstätten herrschenden Temperaturen, Drücke und Fluidzusammensetzungen zu machen und somit Fluidentwicklungen zu rekonstruieren.

Die aus Fluideinschlüssen gewonnenen Daten sind nicht nur für lagerstättenkundliche Fragestellungen von besonderem Interesse, sondern werden auch in der Prospektion und Exploration zur Definition und Abgrenzung von Mineralisationen und Lagerstättenprovinzen verwendet. Üblicherweise werden in der Lagerstättenkunde Fluiduntersuchungen an durchlichttransparenten Begleitmineralen (wie z.B. Quarz, Karbonaten oder Fluorit) der Erze durchgeführt, unter der Annahme, daß die auftretenden Mineralassoziationen (Erz-Gangart) kogenetisch und somit die aus Fluideinschlußuntersuchungen in der Gangart gewonnene P-T-X-Informationen für die Bedingungen bei der Erzabscheidung repräsentativ sind. Die IR-Mikroskopie mit hochauflösender IR-Kamera im Wellenbereich 0.8 bis 2.5  $\mu\text{m}$  bietet nun die Möglichkeit für einige Mineralassoziationen diese Annahme direkt zu prüfen (CAMPBELL, 1991).

Die IR-Transparenz von Mineralen hängt von der Energie der Bandlücke (Sulfide) und IR-aktiven Schwingungen von Anionen oder Molekülen im untersuchten Kristallgitter ab. Speziell Minerale wie Sulfide, die Halbleiter-Eigenschaften aufweisen, zeigen qualitativ sehr unterschiedliche IR-Transparenz. Kristallstruktur als auch Chemismus definieren die Energie der Bandlücke, welche wiederum die Absorptionsbanden für IR-Licht festlegen. Verunreinigungen durch Spurenelemente mit unterschiedlichen Ladungen können die elektronische Konfiguration im Mineral verändern und somit die Lage der Bandlücke beeinflussen, was zur Veränderung der IR-Transparenz führen kann.

Die individuelle IR-Transparenz verschiedener Erzminerale läßt sich mittels Fourier-Transformation IR-(FTIR)-Spektroskopie ermitteln. Die Anwendung dieser Methode erlaubt Aussagen darüber, ob bestimmte Minerale im Spektralbereich IR-sensibler Kameras (0.8–max. 2.5  $\mu\text{m}$ ) IR-transparent sind und somit für IR-mikroskopische Untersuchungen überhaupt in Frage kommen.

Neben nativen Metallen sind Erzminerale mit sehr geringer Energie der Bandlücke wie z.B. Arsenopyrit nicht IR-transparent. Andere Sulfide wie z.B. Bleiglanz haben IR-Absorptionsbanden, die außerhalb des Spektralbereichs höchstauflösender IR-Kameras liegen. Am Beispiel von Pyrit zeigen sich charakteristische Unterschiede in der IR-Transparenz in Abhängigkeit von den Bildungsbedingungen (LÜDERS & ZIEMANN, 1999).

Neben einigen Sulfiden und Sulfosalzen sind verschiedene Oxid- und Hydroxid-Erze (z.B. Wolframit, Hämatit oder Hausmannit) für IR-mikroskopische Untersuchungen geeignet (CAMPBELL & ROBINSON-COOK, 1987; LÜDERS et al., 1999).

Studien an Flüssigkeitseinschlüssen in Wolframiten und vergleichende Untersuchungen in vermeintlich kogenetischen Quarzen verdeutlichen, daß häufig starke Diskrepanzen sowohl hinsichtlich der Salinität als auch der Homogenisierungstemperaturen vom Flüssigkeitseinschlüssen in den beiden Mineralen bestehen (Abb. 1), obwohl von Gefügebild her deutliche Hinweise auf eine kogenetische Bildung der Minerale bestehen (CAMPBELL & PANTER, 1990; LÜDERS, 1996).

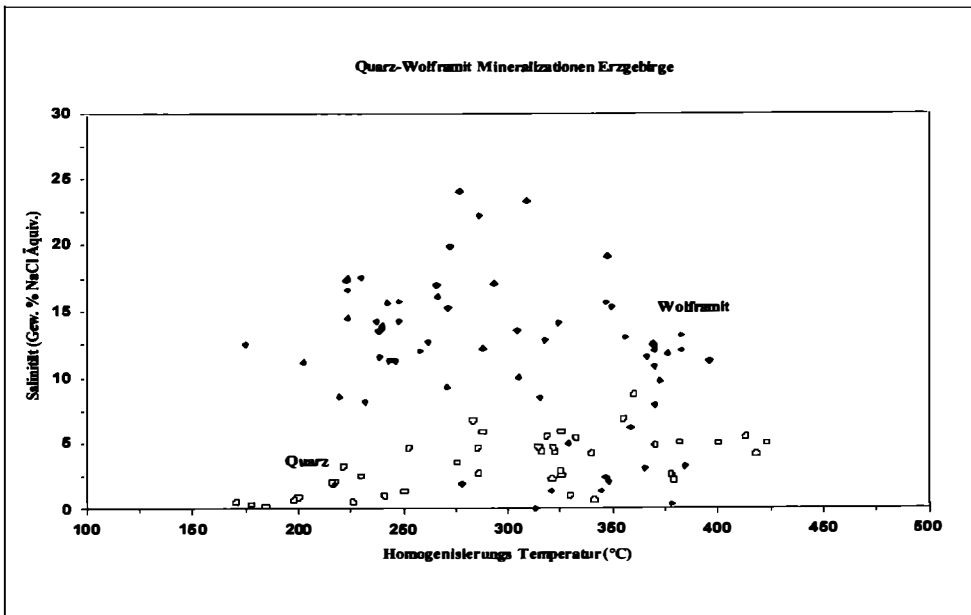


Abb. 1

*T<sub>h</sub>/Salinitäts-Diagramm zweiphasiger Flüssigkeitseinschlüsse in Wolframiten und Quarzen verschiedener Vorkommen im Erzgebirge.*

Mittels IR-Mikroskopie ließen sich erstmals auch Flüssigkeitseinschlüsse in Enargit (MANCANO & CAMPBELL, 1995), Antimonit (LÜDERS, 1996; BAILLY et al., 1999; COVAN et al., 1999), Bourmonit (LÜDERS, 1996), Pyrit (LÜDERS & ZIEMANN, 1999; KOUZMANOV et al., 1999) mikrothermometrisch untersuchen und lieferten neue Ergebnisse zum mineralogischen Verständnis von Erzlagerstätten.

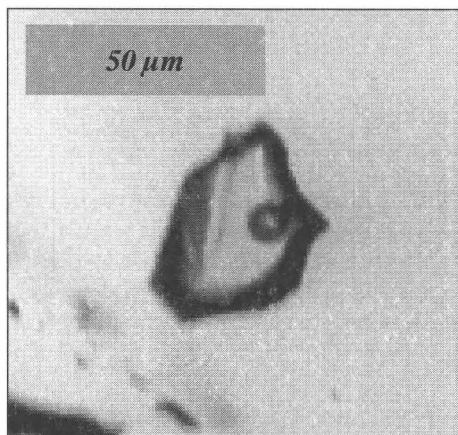


Abb. 2

*Primärer Flüssigkeitseinschluß in Hämatit  
(Kalahari Mn-Feld).*

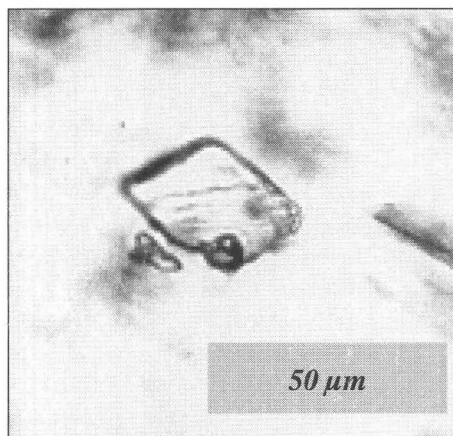


Abb. 3

*Primärer Flüssigkeitseinschluß in Hausmannit  
(Kalahari Mn-Feld).*

Die Untersuchung von Flüssigkeitseinschlüssen in Hämatit (Abb. 2) und Hausmannit (Abb. 3) aus sogenannten "high-grade Wessels-type manganese ore", das im stark alterierten NW-Teil des Kalahari-Mangan-Erzfelds (Süd-Afrika) störungsgebunden auftritt, ergab, daß diese Minerale zusammen mit Calcit und anderen Gangartmineralen aus hoch-salinaren Lösungen abgeschieden worden sind (LÜDERS et al., 1999). Die hohe Salzfracht der mineralbildenden Lösungen läßt sich auf die Wechselwirkung hydrothermalen Fluids mit Ca-Mn-Mg-Karbonat-reichen Protoerz zurückführen. Die durch IR-Mikroskopie ermittelten Bildungstemperaturen der ökonomisch bedeutenden Manganerze (Mn-Gehalte bis 51 Gew. % Mn) lagen unterhalb 200°C und somit deutlich unterhalb der abgeschätzten Bildungstemperaturen von bis zu 400°C, die auf der Basis von thermodynamischen Gleichgewichten von Mineralparagenesen ermittelt worden sind (MIYANO & BEUKES, 1987).

## Literatur

- CAMPBELL, A.R. (1991): Geologic applications of infrared microscopy. - *SEPM short course Vol. 25*, 161-171.
- CAMPBELL, A.R. & ROBINSON-COOK, S. (1987): Infrared fluid inclusion microthermometry on coexisting wolframite and quartz. - *Econ. Geol.*, 82, 1640-1645.
- CAMPBELL, A.R. & PANTER, K.S. (1990): Comparison of fluid inclusions in coexisting (cogenetic?) wolframite, cassiterite and quartz from St. Michels Mount and Cligga head, Cornwall, England. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, 673-681.
- CHOVAN, M., LÜDERS, V. & HURAI, V. (1999): Fluid inclusions and C, O-isotope constrains on the origin of granodiorite-hosted Sb-As-Au-W deposit at Dúbrava (Nízke Tatry Mts., Western Carpathians. - *Terra Nostra*, 99/6, 83-85.
- KOUZMANOV, K.; BAILLY, L. & RAMBOZ, C. (1999): Fluid inclusions in pyrite: morphology, origin and IR-light microthermometry. - *Terra Nostra*, 99/6, 173-175.
- LÜDERS, V. (1996): Contribution of infrared microscopy to fluid inclusion studies in some opaque minerals (wolframite, stibnite, bournonite): Metallogenic implications. - *Econ. Geol.*, 91, 1462-1468.
- LÜDERS, V. & ZIEMANN, M. (1999): Possibilities and limits of infrared light microthermometry applied to studies of pyrite-hosted fluid inclusions. - *Chem. Geol.*, 154, 169-178.
- LÜDERS, V.; GUTZMER, J. & BEUKES, N.J. (1999): Fluid inclusion studies in cogenetic hematite, hausmannite, and gangue minerals from high-grade manganese ores in the Kalahari Manganese Field, South Africa. - *Econ. Geol.*, 94, in press.
- MANCANO, D.P. & CAMPBELL, A.R. (1995): Microthermometry of enargite-hosted fluid inclusions from Lepanto, Philippines, high-sulfidation Cu-Au deposit. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, 3909-3916.
- MIYANO, T. & BEUKES, N.J. (1987): Physicochemical environments for the formation of quartz-free manganese oxide ores from Early Proterozoic Hotazel Formation, Kalahari manganese field, South Africa. - *Econ. Geol.*, 82, 706-718.

**DER LÖSUNGSMECHANISMUS VON WASSER  
IN SILIKATGLÄSERN UND SILIKATSCHMELZEN**

von

**Marcus Nowak**

Institut für Mineralogie, Universität Hannover  
Welfengarten 1, D-30167 Hannover

Vortrag vor der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft  
gehalten am 12. Oktober 1998 in Wien

Gelöstes Wasser beeinflusst sehr stark physikochemische Eigenschaften von silikatischen Schmelzen. Die Viskosität von hochpolymerisierten Aluminosilikatschmelzen nimmt mit zunehmendem Wassergehalt deutlich ab. Dadurch werden petrologisch relevante Prozesse wie z. B. Magmenmobilität, Magmenmischung, Kristallfraktionierung und Schmelzentgasung beeinflusst. Weiterhin steigen in diesen Schmelzen die Diffusivitäten von chemischen Komponenten, wie z. B. Si, Al, Ca, Zr und H<sub>2</sub>O signifikant mit zunehmendem Wassergehalt an. Zur Interpretation von thermodynamischen und kinetischen Einflüssen von gelöstem Wasser auf Silikatschmelzen ist es notwendig den Lösungsmechanismus zu verstehen.

Daher wurde der strukturelle Einbau von Wasser in haplogranitischen Gläsern und Schmelzen (wasserfreie Zusammensetzung nach CIPW-Norm: Qz<sub>28</sub>Ab<sub>38</sub>Or<sub>34</sub>) mit der Spektroskopie im nahen Infrarot (NIR) untersucht. Zur quantitativen Bestimmung der Wasserspezies (H<sub>2</sub>O und OH) wurden die Absorptionsbanden bei 4500 cm<sup>-1</sup> (OH) und bei 5200 cm<sup>-1</sup> (H<sub>2</sub>O) verwendet.

Haplogranitgläser mit bis zu 6.2 Gew.% Wasser wurden bei 1 bar auf einem Heitzisch bis maximal 600°C aufgeheizt und die Spektren im NIR in situ gemessen. Zur spektroskopischen Untersuchung von Haplogranitschmelzen mit 1.27 bis 5.15 Gew.% Wasser wurde eine neue Messzelle entwickelt. In dieser extern beheizten Messzelle wird die Probe in einem Platinring zwischen einem Saphirfenster und einem Hartmetallstempel komprimiert. Die bis jetzt maximal realisierten Druck- und Temperaturbedingungen liegen bei 3000 bar und 800°C.

Die NIR-Messungen bei 1 bar und Temperaturen bis 600°C deuten darauf hin, dass schon im Glaszustand unterhalb der Transformationstemperatur Wassermoleküle mit Brückensauerstoffen zu Hydroxylgruppen reagieren. Die Hochdruck-Hochtemperaturmessungen ergaben, dass im Schmelzzustand Wassermoleküle und Hydroxylgruppen stabile Spezies sind.

Die Konzentration der Hydroxylgruppen in der Schmelze nimmt mit zunehmender Temperatur stark zu und ist bedeutend höher, als von früheren Untersuchungen an Gläsern bei Raumtemperatur vorausgesagt. Mit den experimentell gewonnenen Daten ist es möglich, für haplogranitische Schmelzen in einem ausgedehnten Temperatur-, Druck- und Wasserkonzentrationsbereich die Massenwirkungskonstante  $K_1$  der Reaktion ( $\text{H}_2\text{O} + \text{O} = 2\text{OH}$ ) über folgende Gleichung zu berechnen:

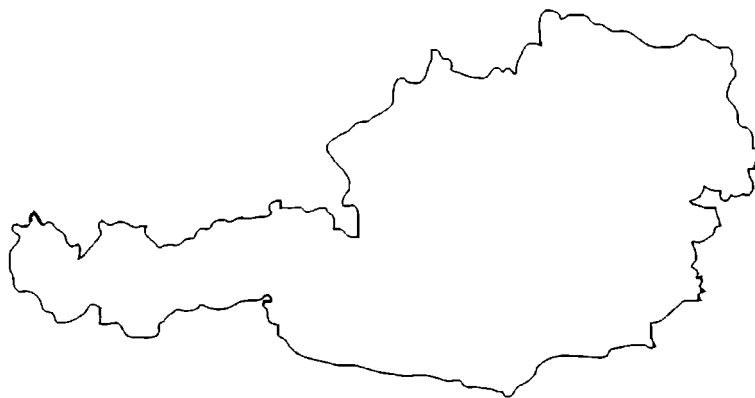
$$\ln K_1 = -(33.3 \text{ kJ mol}^{-1}) / (RT) + (29.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) / R$$

Weiterhin wurde der Einfluss von Wasser auf den Einbau von  $\text{Co}^{2+}$  und  $\text{Ni}^{2+}$  in Albitglas mit der Ligandenfeldspektroskopie untersucht, da Übergangsmetalle die wichtigsten Spurenelemente in magmatischen Systemen sind. Die VIS-Spektren der  $\text{Co}^{2+}$ -dotierten Gläser ändern sich nur sehr wenig mit zunehmendem Wassergehalt bis 5.6 Gew.%.  $\text{Co}^{2+}$  bevorzugt eine tetraedrisch verzerrte Koordination, die eine intensiv blaue Farbe der Gläser verursacht. Bis zu einem Wassergehalt von 5 Gew.% sind  $\text{Ni}^{2+}$ -dotierte Albitgläser braun und die VIS-Spektren ändern sich nur wenig. Bei 5.6 Gew.% Wasser ändert sich die Farbe abrupt von braun nach schwach grün und ein neues Absorptionsspektrum wird beobachtet.

In den VIS-Spektren der braunen Gläser werden drei Banden beobachtet. Zwei Banden nahe  $20500 \text{ cm}^{-1}$  können  $\text{Ni}^{2+}$  in verzerrt oktaedrischer Koordination zugeordnet werden. Eine dritte Bande bei  $15500 \text{ cm}^{-1}$  kann  $\text{Ni}^{2+}$  in verzerrt oktaedrischer Koordination oder einem sehr kleinen Anteil von  $\text{Ni}^{2+}$  in tetraedrischer Koordination zugeordnet werden. Die VIS-Spektren der grünen Gläser mit 5.6 und 5.7 Gew.% Wasser sind dem Spektrum einer wässrigen  $\text{NiCl}_2$ -Lösung ähnlich, die  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Komplexe enthält. Das Verteilungsverhalten von Übergangsmetallkationen zwischen Silikatschmelzen und Mineralphasen sollte durch die Bildung einer Hydrathülle deutlich beeinflusst werden.  $\text{Ni}^{2+}$  ist ein Ion mit einer hohen Ligandenfeldstabilisierungsenergie (LFSE). Dies bedeutet, dass die freie Energie der Austauschreaktion von  $\text{Ni}^{2+}$  zwischen Silikatschmelze und Mineralphase hauptsächlich durch die Unterschiede in der LFSE bestimmt ist. Die LFSE von  $\text{Ni}^{2+}$  in den Gläsern mit bis zu 5 Gew.% Wasser beträgt  $74 \text{ kJ/Mol}$ , die LFSE von  $\text{Ni}^{2+}$  in dem Glas mit 5.8 Gew.% Wasser beträgt  $130 \text{ kJ/Mol}$ . Daraus lässt sich abschätzen, dass der Mineral/Schmelze-Verteilungskoeffizient bei  $1100^\circ\text{C}$  um ein bis zwei Größenordnungen sinken sollte, wenn die Wasserkonzentration einen bestimmten Wert überschreitet. Diese Änderung könnte ausreichen, um das Ni von einem kompatiblen Element in ein leicht inkompatibles Element zu überführen. Dieses Ergebnis zeigt, dass der Einfluss von Wasser auf das Verteilungsverhalten von Spurenelementen genauer untersucht werden muss.



**DIPLOMARBEITEN UND DISSERTATIONEN  
ÖSTERREICHISCHER UNIVERSITÄTEN  
(AUSZÜGE)**



**PETROLOGISCHE UND GEOCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN AN DEN  
KONTINENTALEN FLUTBASALTEN VON PUTORANA, NORD SIBIRIEN**

von

**Anette Büchl**

Diplomarbeit zur Erlangung des Magistergrades an der  
Formal- und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Wien

Institut für Petrologie  
Wien, Juni 1999

Die kontinentalen Plateaubasalte Sibiriens gehören mit ihrer Ausdehnung von 1.5 x 106 km zu den größten Basaltprovinzen der Erde. Die repräsentativsten Deckenbasalte mit einer Mächtigkeit von ca. 2500 m liegen südöstlich von Noril'sk, im Putorana Massiv. Diese Deckenbasalte bestehen aus säuligen und massigen Lagen, deren Mächtigkeit von einigen Metern bis zehner Metern reicht.  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Datierungen (MITCHELL et al., 1995) ergeben ein Alter des basaltischen Vulkanismus von ungefähr 250 mio a. Die Dauer der Eruptionstätigkeit betrug etwa 600 000 a (CZAMANSKE et al., 1992).

Zwei stratigraphische Profile der Putorana Provinz wurden im Detail (770 m und 540 m mächtig) beprobt. Diese bestehen aus tholeiitischen Basalten und vereinzelt vorkommenden Tuffiten (N69°24', E93°29' und N69°48', E93°49'). An der Basis der tholeiitischen Basalte finden sich teilweise Pikrite. Die Textur der Basalte variiert von ophitisch bis subophitisch. Der hangende Abschnitt der massigen Flows besitzt einen hohen Anteil an amygdaloidalem Material. Die Alteration der Proben ist moderat. Die tholeiitischen Basalte enthalten Olivin, Klinopyroxen, Plagioklas, Titanomagnetit und Ilmenit. Die Kristallisationsreihenfolge lautet: Olivin, Olivin + Plagioklas, Olivin + Plagioklas + Klinopyroxen, Plagioklas + Klinopyroxen + Erz. Plagioklas Agglomerationen finden sich in allen Proben.

Mit einem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt von 50.2–47.5 Gew.% und MgO-Werten von 7.9–5.8 Gew.% (#Mg zwischen 36.1–26.6) handelt es sich bei den tholeiitischen Basalten von Putorana um hochdifferenzierte Schmelzen. Sie gehören zu den LPT- (Low-Phosphor-Titanium) Basalten ( $\text{P}_2\text{O}_5$  0.16 Gew.%,  $\text{TiO}_2$  1.51 Gew.%) (BELLIENI et al., 1986). Der Chemismus aller Proben beider Profile ist sehr uniform und es ist keinerlei Trend erkennbar. Lediglich das CaO nimmt zum Hangenden des Profils hin leicht ab, wobei dies auf Plagioklas- und/oder Pyroxen-Fraktionierung hinweist. Die inkompatiblen Elemente im Spiderdiagramm (normiert auf den primitiven Mantel) zeigen ein flaches Muster mit einer negativen Nb- und Ta-Anomalie. WOODEN et al. (1993) beschreiben bei den Noril'sk Plateaubasalten ähnliche Verteilungsmuster und erklären dies mit einer hohen Schmelzrate von Granat freiem Mantel-Peridotiten.

Die negative Nb- und Ta-Anomalie spricht für krustale Kontamination. Im Seltenen-Erd-Diagramm ist ebenfalls ein flaches Muster mit einer leichten negativen Eu-Anomalie erkennbar. Das flache Muster weist wiederum auf eine hohe Schmelzrate hin und die Eu-Anomalie auf die Fraktionierung von Plagioklas. Sowohl im Spider-Diagramm wie auch im Seltenen-Erd-Diagramm plotten die Proben beider Profile sehr eng zusammen, wobei dies ebenfalls die Uniformität im Chemismus zeigt.

Die beschriebenen chemischen Charakteristika deuten auf RTFA- (Replenishment-Tapping-Fractionation-Assimilation) Prozesse in der Magmenkammer hin. Dabei wird bei kontinuierlicher Fraktionierung und krustaler Kontamination in der Magmenkammer durch Nachschub von primitiver Schmelze eine Eruption der bereits fraktionierten Schmelze impliziert. Anschließend mischt sich die primitive Schmelze mit der bereits entwickelten und ein neuer Zyklus beginnt.

Die geochemische Uniformität der Haupt- und Spurenelemente der beiden Profile untereinander läßt vermuten, daß beide Profile von einer gemeinsamen Quelle, deren Ursprung ein Mantel-Plume ist (SHARMA et al., 1992), abstammen.

Die Sr- und Nd-Isotopen von beiden Profilen zeigen wiederum kaum Variation untereinander und plotten sehr eng zusammen im OIB-Feld. Die  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  Verhältnisse sind gegenüber "bulk earth" leicht erhöht, und weisen damit wie auch die Nb- und Ta-Anomalien auf krustale Kontamination hin. Die  $\epsilon_{\text{Nd}}$ -Werte sind nahezu chondritisch und deuten auf die Herkunft des Plumes aus dem primitiven unteren Erdmantel hin. Aufgrund der Notwendigkeit einer thermischen Anomalie um derartige Magmenmengen zu produzieren, ist es wahrscheinlich, daß der Plume von der Erdkern-Erdmantel Grenze stammt (CAMPBELL & GRIFFITHS, 1990).

## Literatur

- CAMPBELL, I.H. & GRIFFITHS, R.W. (1990): Implications of mantle plume structure for the evolution of flood basalts. - *EPSL*, vol 99, 79-93.
- CAMPBELL, I.H., CZAMANSKE, G.K., FEDERENKO, V.A., HILL, R.I., STEPANOV, V. & KUNLOV, V.E. (1992): Synchronism of the Siberian traps and the Permian-Triassic boundary. - *Science*, vol 258, 1760-1763.
- MITCHELL, C. et al. (1994): Age and duration of magmatism contributing to the siberian flood basalt province. - *Terra nova*, abstract supplement no. 1, 7, 160.
- SHARMA, M., BASU, A.R. & NESTERENKO, G.V. (1992): Temporal Sr-, Nd-, and Pb-isotopic variations in the Siberian flood basalts: Implications for the plume-source characteristics. - *EPSL*, vol 113, 365-381.
- WOODEN, J.L. et al. (1993): Isotopic and trace-element constraints on mantle and crustal contribution to Siberian continental flood basalts, Noril'sk area, Siberia. - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol 57, 3677-3704.

**STATISCHE UND DYNAMISCHE LASTPLATTENVERSUCHE UND IHRE  
VERGLEICHBARKEIT AN AUSGEWÄHLTEN TRAGSCHICHTMATERIALIEN  
IM STRASSENBAU**

von

**Andreas Drescher**

Diplomarbeit zur Erlangung des Magistergrades an der  
Formal- und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Wien

Institut für Petrologie  
Wien, Mai 1999

**Zusammenfassung**

Die heute üblichen und notwendigen Einbauzeiten im Straßenbau erfordern sehr rasch durchzuführende und trotzdem verlässliche Prüfverfahren. Im Sinne einer erhöhten, baubegleitenden Qualitätssicherung müssen alle notwendigen Methoden eine einfache, rasche, ohne Hemmung des Baubetriebes erfolgende Messung erlauben. Die seit Jahrzehnten im Einsatz befindliche Statische Lastplatte kann diese Forderungen nicht mehr erfüllen. Das alternative Verfahren, der Dynamische Lastplattenversuch, ist zwar bereits seit 20 Jahren in Entwicklung, normungsreife, baustellentaugliche Geräte sind jedoch erst seit wenigen Jahren im Handel erhältlich. Ihre Vorteile liegen in einem geringeren Eigengewicht, einer wesentlich rascheren Versuchsdurchführung und der damit wesentlich besseren Integrierbarkeit in den Bauablauf. Da das Dynamische Lastplattengerät von einer Person transportiert und eingesetzt werden kann, erfüllt es die Forderung nach Flexibilität und Kostensenkung geradezu ideal. Ihr Nachteil ist, daß bisher in den geltenden Vorschriften keine Grenzwerte für die ermittelten Meßwerte angegeben sind. Die heute bereits gut ausgereiften Geräte der "Flächendeckenden dynamischen Verdichtungskontrolle" (FD-VK) bieten zwar den Vorteil der wirklich flächendeckenden Kontrolle, ihr Einsatzbereich wird sich jedoch aus Kostengründen noch längere Zeit auf Großbaustellen beschränken.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die empirische Vergleichbarkeit der dynamischen zur statischen Lastplatte untersucht. Besondere Berücksichtigung fanden dabei die im Raum Wien und Niederösterreich am häufigsten eingesetzten Tragschichtmaterialien.

Die Untersuchungen wurden dafür sowohl an Baulosen als auch an einer eigens dafür errichteten Versuchsfläche durchgeführt. Eine genauere Kenntnis der am stärksten beeinflussenden Versuchsparameter und Rohstoffkennwerte soll die Genauigkeit bei der empirischen Umrechnung von  $E_{vd}$ - zu  $E_v$ -Werten erhöhen.

## Schlußfolgerungen

- Bei Versuchen mit unterschiedlichen Tragschichtmaterialien und Straßenaufbauten, sowie nicht nahezu identen Einbauparametern, wie Wassergehalt, gleiche Walzenzüge und -übergänge, kann die Korrelation der Verformungsmodule ein  $r$  von 0.80 kaum überschreiten.
- Exaktere Umrechnungen können nur erreicht werden, wenn die oben genannten Einflußfaktoren gleich sind. Das heißt, nur durch die Errichtung von, mit Verdichtungsgeräten gut überfahrbaren, Probefeldern vor Baubeginn. Durch die dabei stattfindende "Umrechnungs-Eichung" könnten zusätzliche, wesentlich häufigere Kontrollmessungen mit dem dynamischen Lastplattengerät durchgeführt werden. Eine abgesicherte Umrechnung zu den genormten Grenzwerten der statischen Lastplatte wäre möglich.
- Die wesentlich bessere Vorgangsweise wäre die Erstellung einer umfangreichen Datenbank mit Versuchsergebnissen. Dadurch könnten Grenzwerte für den Dynamischen Lastplattenversuch angegeben bzw. in weiterer Folge genormt werden.

**PETROLOGIE UND MINERALISATION DES MAFISCH-ULTRAMAFISCHEN  
LAS AGUILAS KOMPLEXES UND DES ANGRENZENDEN BASEMENTS,  
SAN LUIS PROVINZ, ZENTRALARGENTINIEN**

von

**Anja Felfernig**

Diplomarbeit zur Erlangung des Magistergrades an der  
Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Graz

Institut für Mineralogie, Kristallographie und Petrologie  
Graz, Junii 1999

Das Arbeitsgebiet Las Aguilas befindet sich in den Sierras de San Luis (Zentralargentinien) und ist Teil einer mafischen Intrusion mit ultramafischen Kumulaten aus dem Ordovizium. Die Intrusion erfolgte in ein bereits metamorphes, präkambrisch – frühpaläozoisch gebildetes Basement der Sierras Pampeanas, und ist als Linsensystem in einer NNW-SSE gerichteten Störung aufgeschlossen. Geophysikdaten zeigen, daß es sich bei den Linsen um einen zusammenhängenden Intrusivkörper handelt, der entsprechend der Deformationskinematik gehoben, zerschert und in Linsen angeordnet worden ist. Das umgebende Basement – im wesentlichen Meta-sedimente – ist durch mindestens zwei Deformationszyklen stark verfaltet, im Zentralbereich der Störungszone mylonitisiert und lokal migmatitisiert. Diese Gesteine sind polymetamorph, wobei im Kontaktbereich zur Intrusion granulitfazielle Bedingungen erreicht werden.

In mehreren Intrusionszyklen werden weiters granitische und tonalitische Plutonite (Kambrium – Devon), Scharen von Pegmatiten und andesitisch-basaltische Vulkanite (Tertiär) in das Basement plaziert. In unmittelbarer Umgebung der mafischen Intrusion sind mindestens drei Pegmatit-generationen anhand ihres Deformationsgrades identifiziert worden.

Ein wichtiges und für die Vererzung entscheidendes, Deformationsereignis bildet eine späte Mylonitisierung im Zentralbereich der Störungszone, die hauptsächlich im umgebenden Gestein durch Mylonitstrukturen ersichtlich ist und die mafischen Linsen randlich erfaßt.

Beim Las Aguilas Komplex handelt es sich im wesentlichen um einen gabbronoritischen Intrusivkörper mit dunitischen und harzburgitischen Kumulaten. Hauptmineralbestand des Gabbros ist die Paragenese mit Orthopyroxen (Enstatit) + Plagioklas (Anorthit) + Amphibol + Biotit (Phlogopit) + Spinell (Chromit) + Sulfide ± Klinopyroxen (Diopsid) ± Apatit ± Ilmenit ± Rutil ± Magnetit. Das Gestein variiert im Modalbestand der Minerale von plagioklasreichen Varietäten bis hin zu Pyroxeniten und Hornblenditen.

Die anorthitreichen Proben führen viel Apatit, der oft mit Monazit- und Graphiteinschlüssen durchsetzt ist. In diesen Proben wird Enstatit (wenn vorhanden) an den Rändern zu Anthophyllit und weiters zu Hornblende umgewandelt. Enstatit und Amphibole sind meist sehr einschlußreich und können im Kern Zonen ohne Einschlüsse aufweisen. Anorthit und Apatit sind ebenfalls sehr einschlußreich und beherbergen neben Graphit und dem schon erwähnten Monazit viele Flüssigkeitseinschlüsse.

Die Gabbronoritproben sind unterschiedlich stark vererzt, wobei die anorthitreiche Proben sehr wenig vererzt sind, hingegen die plagioklasärmeren Pyroxenite massiv Sulfide führen. Das Klinko-Orthopyroxenthermometer zeigt, daß dieses Gestein zu amphibolitfaziellen Bedingungen (5–6 kbar, 500–750°C) reequilibriert ist.

Die dunitischen bzw. harzburgitischen Kumulatproben führen massiv Olivin ( $\text{Fo}_{82}$ ) und Sulfide, weiters untergeordnet Enstatit und Chromit. Akzessorische Phasen sind Diopsid Anorthit, Phlogopit, Serpentin, Chlorit, Apatit, Graphit und Ilmenit. Olivin und Enstatit sind an Rändern und in Rissen schwach serpentiniert, Biotit in vielen Proben an Rändern chloritisiert. Karbonate bilden sich sekundär in Rissen und Nestern. Die Alteration dieser Proben zeigt sich weiters in der sekundären Bildung von Magnetit aus den Sulfiden und Chromiten. In den Sulfiden erfolgt diese Alteration wiederum in Rissen und an Rändern, während die Chromite zoniert und erst an den Rändern zu Magnetit umgewandelt sind.

Die Pt-führende Ni-Cu-Sulfidvererzung ist durch die Hauptparagenese Pyrrhotin ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ), Pentlandit ( $[\text{Ni,Fe}]_9\text{S}_8$ ) und Kupferkies ( $\text{CuFeS}_2$ ) charakterisiert. Seltener wurden Bornit und Pyrit gefunden. Sulfoarsenide mit der Cobaltit-Gersdorffit-Arsenopyrit Zusammensetzung sind häufig mit Erzen der Irarsit ( $\text{IrAsS}$ )-Hollingworthit ( $\text{RhAsS}$ )-Gruppe assoziiert. Diese Paragenesen sind immer mit Hydromineralen, wie Serpentin oder Chlorit und mit zonierten Chromiten vergesellschaftet. Platingruppenminerale sind in ultramafischen Bereichen des Intrusivkörpers konzentriert und werden in der Hauptmasse aus den Elementen Pd-Bi-Te gebildet. Es sind die Minerale der Melonit ( $\text{NiTe}_2$ )-Merenskyit ( $\text{PdTe}_2$ )-Mischreihe und Michenerit ( $\text{PdBiTe}$ ), die primär als Einschlüsse in Sulfiden und sekundär gebildet im Kontakt mit Hydromineralen vorkommen. Als Pt-hältiges Mineral ist ausschließlich Sperrylit ( $\text{PtAs}_2$ ) identifiziert worden. Diese Phase steht einerseits mit Mineralen der Sulfoarsenidreihe in Paragenese, andererseits findet man sie auch als Einschluß in Apatit, der spätmagmatisch gebildet wird. Weiters sind noch die Edelmetallminerale Hessit ( $\text{Ag}_2\text{Te}$ ) und Electrum ( $\text{AgAu}$ ) zu erwähnen, die jeweils in den gleichen Paragenesen wie die Platingruppenminerale zu finden sind. Molybdenit ( $\text{MoS}_2$ ) ist sehr häufig und wird meist mit den sekundär gebildeten Pd-Bi-Te Phasen assoziiert. Graphit bildet einerseits eigenständige Mineralphasen, ist aber auch häufig in den Flüssigkeitseinschlüssen als feste Phase zu finden.

Untersuchungen an Flüssigkeitseinschlüssen zeigen primäre Einschlüsse und zwei sekundäre Trailgenerationen, die jeweils CO<sub>2</sub>-reich und mit geringen Anteilen an NH<sub>4</sub> und N<sub>2</sub> versetzt sind. In vielen dieser ~ 10 µm großen Einschlüsse findet man kleine Graphitkörner als Festphase. Unterschiedliche Texturen und Dichteverhältnisse lassen den Schluß zu, daß die primären Einschlüsse durch verschiedene geologische Prozesse aufgearbeitet und in sekundären Trails erneut eingeschlossen worden sind. Es kommt jedoch hierbei zu keinen wesentlichen Chemismusänderungen. Aus textuellen Hinweisen sieht man, daß einerseits eine primäre Vererzung durch magmatische Prozesse, wie Abtrennung der Sulfidschmelze von der Silikatschmelze erfolgt. Durch sekundäre Prozesse, wie Deformationen und Metamorphosen kommt es zur Remobilisierung und Mineralisation der Platingruppenelemente und somit zur Bildung der Platingruppenminerale.

Diese Diplomarbeit wurde im Rahmen des FWF-Projektes P10623-TEC durchgeführt.



**ENVIRONMENTAL GEOCHEMISTRY AND MINERALOGY OF SNOW AND SOIL SAMPLES  
FROM THE KOLA NICKEL MINING AND PROCESSING AREA, NW RUSSIA**

by

**Dean Gregurek**

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades an der  
Montanuniversität Leoben

Institut für Geowissenschaften  
Leoben, Juni 1999

Chemical and mineralogical investigations were carried out on fifteen snowpack samples taken in the immediate vicinity (1.5–8 km) of copper-nickel mines and processing plants on the Kola Peninsula, NW Russia. Snow sampling was carried out in March 1996 in the surroundings of the ore roasting and dressing plant at Zapoljarnij, and the Cu-Ni smelters at Nikel and Monchegorsk. The collected snow cover represents the total atmospheric input of heavy metals during the 1995/96 winter season. In the laboratory snow samples were melted and filtered through 0.45 mm Millipore™ filters. Both fractions, filtered melt water (MW, < 0.45 mm) and snow filter residues (FR, > 0.45 mm) were analysed for up to 39 elements, using ICP-MS, ICP-AES, ion chromatography and graphite furnace atomic absorption (GFAAS) techniques.

Results indicate that all trace elements show unusually high concentrations in the immediate vicinity of the nickel ore roasting plant and smelters. Analytical data also reveal typical fingerprints of the two ore components (Noril'sk and Pechenga ore) used in the processes. Microscopical (reflected light) and electron microprobe investigations were carried out on polished sections of filter residues (> 0.45 mm) to identify the mineralogical composition of the particulate deposition. A wide spectrum of different geogenic (oxides, sulphides, silicates and rock fragments) and technogenic phases was observed. Geogenic ore particles from two different Ni-Cu deposits can be identified in the snow: i) local Pechenga ore and ii) imported ore from Noril'sk-Talnakh. Technogenic particles consist of a large spectrum of sulphides (Ni-Cu-Fe-Co), oxides (Fe-Ni-Cu), metallic phases and alloys (Ni-Cu-Fe-Co), as well as slag particles, coke and graphite. The technique allows us to directly distinguish between particles originating from geogenic sources (e.g. windblown rock dust) and additional anthropogenic input from industrial sources. Furthermore, it was possible to gain information on the metallurgical processes used in the different factories (one roasting plant and two smelters using different technology). The mineralogy of the particulate input can thus be directly used to unravel the source of observed heavy metal inputs at any one place even in complex situations with several industries located at close distance.

Particle size (median length and width) in snow samples from Nikel and Monchegorsk varies between 10 and 40  $\mu\text{m}$ . Grain size parameters (median, arithmetic mean, sorting and skewness) show no significant differences in both localities. In Monchegorsk a positive correlation between Cu, Ni, Fe, S and the median of the grain size suggests that these elements are predominantly bound to very fine fractions. In contrast, in Nikel these elements show a negative correlation with grain size, suggesting that the majority of these elements are emitted as rather coarse grains.

Soil samples (O-horizon) were taken in July 1997 at the same localities as snow. In addition complete podzol profiles were sampled at three localities in the Monchegorsk area. Up to 32 elements were analysed in soil samples using ICP-AES and GFAAS techniques. Many of these elements are strongly enriched in the O-horizon due to the anthropogenic activities in the area. High concentrations of some elements that are not emitted in appreciable amounts show that other factors than just pollution (e.g., dust input, biogenic processes and pedogenic factors) have to be carefully considered when studying heavy metals in soils. Mineralogical studies of soil samples (O-horizon) at all sites reveal both similarities and significant differences. Similar in both sample groups is the wide spectrum of technogenic and geogenic phases present; different is their quantitative distribution. This applies particularly to the widespread oxidation of sulphides in soils, resulting in significantly lower sulphide and higher sulphate and oxide contents. Major mineral phases include silicates and geogenic and technogenic oxides. Six types of distinct alloys were observed in samples from Nikel and Monchegorsk; they frequently are surrounded by oxide rims. Several stages of weathering and replacement of sulphide particles by iron-bearing sulphate (probably melanterite) have been recognised. Oxide and silicates are more resistant to weathering processes.

Precious metals (Rh, Pt, Pd, Au) and Te were analysed by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS). Values of up to 2770 ng/l Pd, 650 ng/l Pt and 186 ng/l Au in snow filter residues and up to 1090 mg/kg Pd, 450 mg/kg Pt and 89 mg/kg Au in soil (O-horizon) were found. Additionally, platinum-group elements (PGE) and Au contents in ore samples from Noril'sk, as well as in technogenic products ("Cu-Ni-feinstein" and copper concentrate) processed at the Monchegorsk smelter complex, were analysed using flameless atomic absorption spectroscopy (FAAS) for comparison with results obtained from snow and soil. Rh, Pt, Pd and Au distribution data reveal the presence of two ore components (Noril'sk and Pechenga). Concentrations of these metals decrease with distance from the industrial sources and with the prevailing wind direction (north-south). Microscopic investigations and electron microprobe analysis of polished sections of snow filter residues also reveal differences between particles from the two sources. PGE-bearing sulphides (pentlandite with 0.2–0.3 wt% Pd) have been observed in the particulate emissions from Zapoljarnij and discrete PGE-phases at Monchegorsk. In soil samples, Pd-Pt alloys within Fe-Ni-Cu oxide were encountered. The participation of PGE-rich Noril'sk ores is reflected in these observations; discrete PGE phases are only found near the main procession of these ores, i.e. Monchegorsk.

**KONTAKTMETAMORPHOSE UND FLUID-GESTEIN-INTERAKTION  
IN DER ÖSTLICHEN MONZONI KONTAKTAUREOLE;  
EINE PETROGRAPHISCHE UND ISOTOPENGEOCHEMISCHE STUDIE**

von

**Micha Horacek & Erwin Povoden**

Diplomarbeiten zur Erlangung des Magistergrades an der  
Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Graz

Institut für Mineralogie, Kristallographie & Petrologie  
Graz, Mai 1999

Der Monzoni Intrusivkomplex in den westlichen Zentraldolomiten intrudierte in der Mitteltrias in Permo-Triassische Sedimente. Die Nebengesteine bilden in den Werfener Schichten eine karbonatische Sequenz mit unterschiedlichem Gehalt an siliziklastischen Verunreinigungen. Der thermische Einfluß des auskristallisierenden Plutons führte in der östlichen Monzoni Kontaktaureole zur Bildung neuer Mineralphasen. Deren Entstehung wurde einerseits durch die unterschiedliche gesteinschemische Zusammensetzung der einzelnen Lithologien kontrolliert, und andererseits durch den unterschiedlichen Input eines wässrigen Fluids aus externer Quelle beeinflusst. Weiters entstand im Zuge von Dekarbonatisierungsreaktionen ebenfalls Fluid in signifikantem Ausmaß. Im Rahmen der beiden vorgelegten Diplomarbeiten wurden petrographische und isotopengeochemische Methoden dazu verwendet, die Kontaktmetamorphose und die Fluid-Gestein-Interaktion im Zuge der kontaktmetamorphen Überprägung der Gesteine zu entschlüsseln.

Es konnte gezeigt werden, daß es in reinen Kalken kaum zu Mineralneubildungen und somit zu Dekarbonatisierungsreaktionen gekommen ist. Daher blieben die isotopischen C- und O-Werte fast unverändert. In dolomitischen Gesteinen unterscheidet sich die prograde Parageneseabfolge deutlich von jener in mergeligen Lithologien. In ersteren sind die Isotopenwerte aufgrund des Zusammenbruchs von Dolomit deutlich erniedrigt.

Durch siliziklastische Verunreinigungen in mergeligen Gesteinen wurde die Permeabilität für ein externes, isotopisch leichtes Fluid erhöht. In diesem Fall wurden die Bildungsreaktionen kontaktmetamorpher Mineralphasen bei niedrigeren Temperaturen ermöglicht. In mergeligen Lithologien ist eine deutliche Abreicherung an schweren O-Isotopen zu beobachten. Dies ist ein Hinweis darauf, daß das Fluid bevorzugt durch diese Lagen floß.

Die Abreicherung in den Isotopenwerten erreichte jedoch nie magmatische Werte, was für ein sehr begrenztes Fluidvolumen spricht.

Mehrere Thermometriemethoden ergaben realistische Temperaturen am Metamorphosehöhenpunkt. Diese betragen am Kontakt etwa 800°C, in 185 m Kontaktabstand ergaben sich etwa 755 bis 770°C.

Durch die Kombination petrographischer Methoden mit isotopengeochemischen Untersuchungen wurde ein wichtiger Beitrag zur Erforschung der Kontaktmetamorphose und Fluid-Gestein-Interaktion in der östlichen Monzoni Kontaktaureole geleistet.

**P-T-t CONSTRAINTS FOR EO-ALPINE CONTINENTAL SUBDUCTION OF ECLOGITES  
IN THE AUSTRALPINE SCHOBER BASEMENT**

by

**Manfred Linner**

Doktorarbeit zur Erlangung des Doktorgrades an der  
Formal- und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Wien

Institut für Petrologie  
Wien, Juli 1999

The aim of this study was the reconstruction of the P-T-t paths of eclogites and surrounding rocks in the Austroalpine basement S of the Tauern window. Basic eclogites and eclogitic amphibolites occur as lenses in the SW Schober basement within a sequence of paragneisses and micaschists. Orthogneisses are accompanying this eclogites that frequently contain concordant layers of metapelites.

Various eclogite types contain similar assemblages with different modal abundance. Garnet, omphacite, amphibole, epidote and quartz represent the main phases. Phengite and dolomite also appear frequently and biotite can also form part of the eclogite facies assemblage. Albite may be preserved as relics in eye-shaped domains.

Orthogneisses can be classified into different lithotypes, but only samples with garnet-bearing assemblages were investigated in more detail. The same was done for metapelitic rocks, where assemblages with garnet and staurolite were mainly investigated. Metapelites of the eclogite zone and metapelites of the country rock series, which contain no eclogitic rocks, contrast mainly in grain size, while the assemblages are quite similar.

Eclogites preserve prograde growth zoning in garnet, omphacite and amphibole and retrograde zoning in amphibole. Mn-fractionation accompanies initial garnet growth, which is succeeded by garnet with higher Ca content due to plagioclase breakdown. Higher  $X_{Mg}$ -ratios towards the rim point to further prograde garnet growth. Omphacite growth is documented by inclusions in garnet and cores of larger omphacite grains, which contain higher aegirine components than omphacites of the peak assemblage.

Amphiboles exhibit also a slight prograde zoning pattern. Increasing glaucophane substitution (magnesiornblende to edenite, barroisite to magnesiokatophorite) due to pressure increase and overlapping edenite substitution due to temperature increase characterizes amphibole growth. Blue amphibole rims, which occur especially in contact to omphacite and garnet, indicate retrograde recrystallization. Albite component from omphacite breakdown is incorporated into amphiboles favouring edenite substitution. Hydration of garnet rims requires additionally tschermak substitution and results in Al-amphiboles with pargasitic and taramitic compositions.

Phengites of different eclogite types show variable compositions, but there is no significant zoning within the white micas. High Si-contents (2.88 ApF) characterizes the eclogite facies biotite, which can decrease at the rims due to recrystallization.

Amphibolite facies recrystallization dominates assemblages and mineral chemistry of metapelites and orthogneisses. Only garnets preserve parts of the prograde path and peak conditions are documented by garnet and phengitic muscovite. Metapelitic garnets of the eclogite zone and the country rock series display similar zoning and resorption pattern. In connection with resorption of garnets phengitic muscovites recrystallize to paragonitic muscovites. Paragonite decomposition in the country rock series can cause also garnet growth during recrystallization.

Thermobarometric data constrain three P-T stages for the HP rocks. Minimum conditions of 600°C and 12–14 kbar can be estimated from omphacite inclusions in garnet. Different eclogite types yielded peak metamorphic conditions of 630–690°C/16–18 kbar. For this stage low  $X_{\text{CO}_2}$ -ratios, in the range of 0.015 to 0.040, can be calculated for dolomite bearing eclogites. The conditions of amphibolite facies recrystallization after the first phase of exhumation are derived from metapelites of the eclogite zone (630–680°C, 10–12 kbar). Significant lower conditions of recrystallization (510–590°C, 5–6 kbar) are recorded by the metapelites outside the eclogite zone. The oxygen isotopes of the eclogite minerals document disequilibrium. In contrast, eclogitic amphibolites and interlayered paragneisses exhibit oxygen isotope equilibration across several layers (dm-scale). For these rocks a temperature peak of 660–690°C was estimated by oxygen isotope thermometry.

Sm-Nd and Rb-Sr data of the HP rocks indicate an eo-Alpine pressure peak (> 97 Ma), which was followed by amphibolite facies recrystallization before 86 Ma. The Upper Cretaceous cooling history is well defined by Rb-Sr mica ages of the eclogite zone and country rocks. White micas ( $T_C$  500°C for Rb-Sr) close before 75 Ma and biotites ( $T_C$  300°C) before 68 Ma. The more extended time span of white mica ages can be correlated with dynamic recrystallization during exhumation. On the other hand, the regional distribution of biotite ages points to minor late Alpine thermal influence.

The overall P-T-t path of the eclogite zone, representing the southern and tectonic upper part of the Schober basement, indicates eo-Alpine continental subduction and subsequent exhumation. Whereas subduction is marked by a steep P-T gradient, initial exhumation with isothermal decompression was followed by a main period of cooling. The P-T path of the country rock series, which comprises the northern and tectonic lower part of the Schober basement, gives no evidence for deep subduction.

Within the eo-Alpine high-pressure belt (THÖNI & JAGOUTZ, 1993) the Schober eclogites display a transitional P-T path between cooling (Kor/Saualpe, THÖNI & MILLER, 1996; MILLER & THÖNI, 1997) and heating after the pressure peak (SE Ötztal basement, HOINKES et al., 1991). This trend suggests low-compressional subduction (CHEMENDA et al., 1996) in the E (Kor/ Saualpe) passing into high-compressional subduction (CHEMENDA et al., 1995) towards the W (SE Ötztal basement).

In pegmatite gneisses the composition of garnet and muscovite points to primary pegmatitic origin of these minerals, thus precluding major metamorphic reactions in these rocks. Coarse grained muscovites preserve pre-Alpine Rb-Sr ages (> 200 Ma). A Permian age of the pegmatites seems probable.

**MINERALOGISCHE UND TECHNOLOGISCHE UNTERSUCHUNGEN AN  
SILIZIUMKARBID FÜR SCHLEIFMITTELZWECKE**

von

**Peter Ramminger**

Diplomarbeit zur Erlangung des Magistergrades an der  
Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Innsbruck

Institut für Mineralogie & Petrographie  
Innsbruck, Juli 1999

Siliziumkarbid zählt (neben Korund, Diamant, Bornitrid) zu einer der wichtigsten schleifaktiven Substanzen. Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde die Fragestellung, welche SiC-Rohstoffparameter die Endqualität eines Schwingschleifsteines bezüglich seiner Härte und Dichte maßgeblich beeinflussen, anhand von Proben dreier Hersteller bearbeitet. Dabei wurden chemische, mineralogische, kristallographische und technologische Kornparameter untersucht. Die Strategie war, die Korneigenschaften von Siliziumkarbid möglichst genau zu untersuchen.

Der Schleifstein ist im ungebrannten Zustand aus ca. 20–30 % Bindemittel (Glas plus etwaige mineralische Zusätze), sowie 70–80% Siliziumkarbid zusammengesetzt. Bei der Herstellung der experimentellen Proben wurde auf eine möglichst hohe Vergleichbarkeit zwischen den einzelnen Serien Wert gelegt (d.h. gleiches Misch- und Brandpersonal, sowie idente Gerätschaften für alle Proben). Folgende vier Probengenerationen wurden angefertigt, die alle aus dem jeweiligen Rohkorn entstammen:

Die Serie -1 stellt das Ausgangsprodukt dieser Studie dar. Dieses Material wurde chemisch wie auch thermisch behandelt, um die weiteren Serien zu erhalten.

Die Serie -2 wurde einer chemischen Behandlung (Oberflächenätzung) unterzogen, um Oberflächenverunreinigungen, die am SiC-Korn haften, abzulösen.

Bei der Serie -3 handelt es sich um ein im Produktionsofen mitgebranntes Korn. Damit wird der Einfluß der Brandtemperatur wie auch der Ofenatmosphäre auf das Korn erfaßt.

Die letzte Probengruppe stellt die Serie -4 dar, welche als fertige Schleifstein-Mischung gebrannt und dessen Korn anschließend wieder herausgelöst wurde. Mit dieser Aufbereitung können Parameter erfaßt werden, welche die Reaktion während des Brandes mit der Bindung beschreiben.

Als physikalische-technologische Parameter wurden in den einzelnen Serien bestimmt: Korngröße (Sedimentationstechniken und Laserbeugung), Schüttdichte, Stampfvolumen, Korndichte, Spezifische Oberfläche (BET-Methode), thermogravimetrisches Verhalten (TG), Oxidationsgrad, Farbe; am Fertigprodukt die Zielgrößen Härte und Dichte inklusive Kornvolumen, Bindungsvolumen und E-Modul.

Die Spurenelemente Al, Fe, V, Ti, K, Ca, Cu, Zr, Ni, Cr, Mn, Mg und Na wurden mit ICP-OES bzw. EDXRFA/WDXRFA bestimmt. Die Analyse von freiem C, O und N erfolgte mit IR-Thermo-Kopplungsmethoden. Die Bestimmung von freiem SiO<sub>2</sub> und freiem Si erfolgte naß-chemisch. (HT)-XRD wurde für Gitterkonstanten (Rietveld-Methode), SiC-Polytypie und Kristallitgrößenbestimmungen verwendet. Mikrobereichsuntersuchungen am Korn bzw. am Schleifstein mit SEM und EPMA ergänzen die Untersuchungen.

Folgende Veränderungen wurden am Korn festgestellt:

Das Korn verändert während des Brandprozesses einige seiner physikalischen Kornparameter. Als erstes wäre die Korngröße zu erwähnen, die nach dem Brand zunimmt, gleichzeitig werden jedoch spezifische Oberfläche sowie Dichte reduziert. Diese Effekte können durch Aufoxidieren des SiC-Korns (z.B. zu Siliziumdioxid) erklärt werden (bis zu 4 %). Auch der Helligkeitseindruck des Korns verstärkt sich nach Säurewaschen des SiC, da dadurch oberflächliche Verunreinigungen in Lösung gebracht werden. Ebenso werden chemische Veränderungen durch den Brandprozeß festgestellt: Zum Beispiel wird der Stickstoffgehalt des Schleifsteines auf ca. 1/3 reduziert, da dieser bei Hochtemperatureinwirkung in die Bindung diffundiert bzw. sich als gasförmige Verbindung verflüchtigt. Der Sauerstoffgehalt wird zum einen durch eine oberflächliche Oxidation bzw. als Sauerstoffinkooperation in das Kristallgitter gebunden. Ebenso konnten nach Temperatureinfluß kristallographische Ausheilseffekte an den SiC-typischen Stapelfehlern der atomar aufgebauten Einheitszelle und geringe Änderungen in den Gitterkonstanten festgestellt werden.

Der chemische Einfluß der Bindung wirkt allerdings stärker auf das ansonsten sehr resistente SiC-Korn, als die einzelnen physikalischen, technologischen, chemischen und kristallographischen Kornparameter. Das stark alkalische Milieu der Bindung löst durch den Einfluß der hohen Temperatur ca. 20 bis 25 Gew.% des Korns, wobei eine Umsetzung des Korns großteils zu Cristobalit aber auch zu Quarz erfolgt.

Werden die beiden Zielgrößen Härte und Dichte des Schwingschleifsteines mit allen untersuchten Korn-Parametern einer einfachen Korrelation zugeführt (mit dem Zweck, diese beiden Größen vorherzusagen), muß festgestellt werden, daß keine linearen statistischen Zusammenhänge bestehen. Es wurde somit notwendig, den methodischen Ansatz der Multiplen Regressionsanalyse zu wählen, um komplexe Zusammenhänge zwischen den Zielgrößen Härte und Dichte und den diversen Rohstoffparametern aufzuzeigen. Mit dieser Methode konnte die Interaktion zwischen den einzelnen Termen (Kornparameter, Meßwerte) und den Zielgrößen (Härte und Dichte) beschrieben und ein formulatives Ergebnis gefunden werden, das eine Prognose der Schleifsteinhärte und -dichte aus Parametern des Rohkorns ermöglicht.



**CHEMISCHE GRANATZONIERUNGEN UND PT-BESTIMMUNGEN AN  
METAPELITISCHEN GESTEINEN DES ÖTZTAL-STUBAI-ALTKRISTALLINS**

von

**Arno Recheis**

Diplomarbeit zur Erlangung des Magistergrades an der  
Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Innsbruck

Institut für Mineralogie & Petrographie  
Innsbruck, Jänner 1999

Ausgangspunkt ist eine Dissertation von VELTMAN (1986), dem es gelang, die Granate des Ötztal-Stubai-Altkristallins (ÖAK) in fünf Typen einzuteilen und diese nach Lokalität bzw. PT-Bedingungen zu interpretieren. Eine Verifikation dieser Ergebnisse und weitere Untersuchungen an metapelitischen Gesteinen sind der Inhalt dieser Arbeit.

Die vorgefundenen Granate können in zwei Hauptgruppen unterteilt werden: ein- und zweiphasige Granattypen, die teilweise mehrere Variationen aufweisen (siehe Abb. 1). Einzig die zweiphasigen Typ3-Granate, charakterisiert durch den abrupten Wechsel von almandinreichen Kernen zu grossularreichen Rändern, können lokal begrenzt werden. Sie treten im Bereich des Schneebergerzuges und im nördlich angrenzenden Altkristallin auf. Ihre Entstehung wird vor allem durch Polymetamorphoseereignissen (u.a. TRACY, 1982) erklärt, eine Entwicklung die in diesem Gebiet ebenfalls gegeben ist. Oft sind auch "pseudo-zweiphasige" Granate vorzufinden, deren optische Zweiphasigkeit (einschlußreicher Kern) keine chemische darstellt und somit eine Entstehung während nur eines Metamorphoseereignisses anzunehmen ist.

Granate des Typ1, charakterisiert durch eine sogenannte "Glockenkurvenverteilung", zeichnen sich entweder durch einen Ca- und Mn-Anstieg im Kern (Typ1 MnCa), durch einen Mn-Anstieg im Kern (Typ1 Mn) oder durch ein Ca-Plateau im Kernbereich (Typ1 Ca) aus. Granate dieses Typs treten im gesamten ÖAK auf, wodurch eine Deutung äußerst schwierig ist; ihre Entstehung wird sowohl mit Wachstumszonierung als auch mit Diffussionsprozessen erklärt (u.a. SPEAR, 1993). Es besteht somit kein direkter Zusammenhang zwischen diesen Granaten (alle drei Variationen) mit Lokalität, Druck, Temperatur oder Paragenese.

Granate des Typ4 (Entstehung durch Temperaturen über 600°C, u.a. WOODSWORTH, 1977), charakterisiert durch eine homogene Elementverteilung, treten in diesen Gesteinen nicht auf, gewisse Granate haben jedoch nur eine sehr geringe Zonierung.

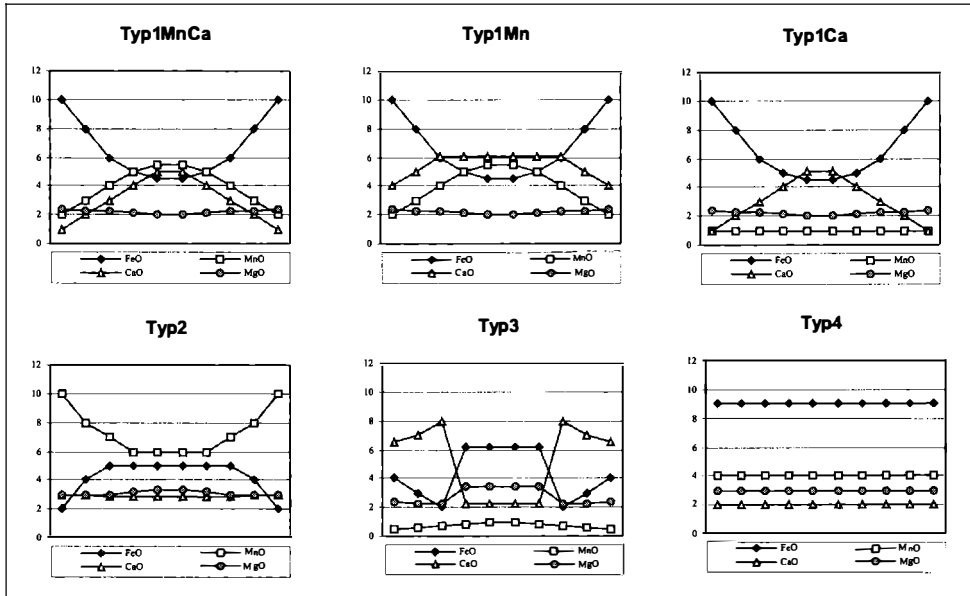


Abb. 1

*Stilisierte Granatprofile in metapelitischen Gesteinen des ÖAK.*

Profile jeweils Rand-Kern-Rand. 0–12 Gew.% MnO, CaO, MgO. FeO zwischen 24 und 36 Gew.%.

Manche Granate, wie z.B. einige Individuen aus der Sillimanitzone, die eine scheinbare Zweiphasigkeit aufweisen, können nicht den oben beschriebenen Typen zugeordnet werden; eine Interpretation und/oder eine Bestätigung als eigener (neuer?) Typus ist auf Grund ihrer Seltenheit nicht möglich. Der Typ2 (inverse Typ1-Zonierung), von VELTMAN (1986) als relativ häufiger Typ beschrieben, konnte nur einmal beobachtet werden.

Weiters von Interesse sind die oft beobachteten Mn-(selten Mg- oder Fe-)Randanreicherungen bei Granaten. Ein Zusammenhang von der Größe der Granate mit der Tiefe der Anreicherung konnte nachgewiesen werden; die Anreicherung reicht um so weiter in den Granat hinein, je kleiner der Granat ist. Die größten Mn-Randanreicherungen, bis ca. 12 Gew.% MnO, treten in der Andalusitzone auf. In den am stärksten alpidisch überprägten Gebieten (Schneebergerzug) verschwindet die Randanreicherung fast vollständig. Als mögliche Interpretationen werden Grt-Abbaureaktionen (u.a. THOMPSON et al., 1977) sowie spätere Diffusionsprozesse (u.a. SPEAR, 1993) vorgeschlagen. Bei den vorgefundenen Proben handelt es sich vermutlich um Grt-Abbaureaktionen.

Bei den Druck/Temperatur Berechnungen wird vor allem auf den relativen Vergleich der PT-Daten Wert gelegt. Dazu wurden alle Proben mit denselben Thermo- und Barometern unter Verwendung möglichst weniger Minerale (Grt-Bt-Pl-Qtz-Ms) berechnet. Dabei konnten die relativ hohen PT-Bedingungen im Bereich des Schneebergerzuges (ca. 570°C/ca. 10.0 kbar) nachgewiesen werden. Weitere übereinstimmende Daten lieferten die Proben aus den mineralreichen Glimmerschiefern der Kalkkögelbasis (ca.530°C/ca.10.0 kbar) sowie Gesteine aus der Sillimanitzone (2.5-4.5 kbar). Schwierigkeiten treten vor allem dort auf, wo nur wenige Proben vorliegen und ein Vergleich, somit auch der daraus resultierende Trend, nicht gegeben ist.

### **Literatur**

- SPEAR, F.S. (1993): Metamorphic Phase Equilibria and Pressure-Temperature-Time Paths. - Mineralogical Society of America, Washington, D.C.
- THOMPSON, A.B. et al. (1977): Prograde reaction histories deduced from compositional zonation and mineral inclusions in garnet from Gasset schist, Vermont. - Am. Journal Sci. 277, 1152-1167.
- TRACY, R.J. (1982): Compositional zoning and inclusions in metamorphic minerals. In: Reviews in Mineralogy Vol.10, Characterization of metamorphism through mineral equilibria (ed. Ferry J.M.). - Min.Soc.Am., 355-397.
- VELTMAN, C.B. (1986): Zur Polymetamorphose metapelitischer Gesteine des Ötztal Stubaiar Altkristallins. - Dissertation, Universität Innsbruck.

ENVIRONMENTALANALYTISCHE UNTERSUCHUNGEN AN TERIÄREN KONTINENTALEN  
SEDIMENTEN IM VALLEY OF LAKES, ZENTRALE MONGOLEI

von

**Hans Peter Schmid**

Diplomarbeit zur Erlangung des Magistergrades an der  
Formal- und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Wien

Institut für Petrologie  
Wien, Juni 1999

Im Rahmen des FWF (Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung) Projekts, Nr. P10505-Geo "Mongolei" wurden sedimentologische Untersuchungen in der Zentralen Mongolei (100°50' bis 102°E und 45° bis 45°10'N) am Nordrand eines intramontanen Beckens (Valley of Lakes) durchgeführt.

Mittels sedimentpetrologischer Untersuchungsmethoden (Profilaufnahme, Bestimmung der Kieslithologien, Korngrößen- und Schwermineralanalyse, Bestimmung der Hauptmineralogie durch Röntgendiffraktometrie) wurde die sedimentäre Abfolge bearbeitet und klassifiziert. Auf Basis einer geologischen Kartierung (unter der Leitung von Univ. Prof. Dr. V. Höck) wurde versucht mit Hilfe der Säugetier-Vergesellschaftungen (Bearbeitung durch Univ. Doz. Dr. G. Daxner-Höck) das Paläoenvironment zwischen dem Eozän und dem Miozän zu rekonstruieren. Die Datierung der mit den Sedimenten wechsellagernden Basalte durch die  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Methode (Bearbeitung durch Prof. Dr. W. Frank) definiert den chronostratigraphischen Rahmen.

Durch die environmentanalytische Bearbeitung müssen zwei Formationen revidiert und eine Formation (Fm.) neu eingeführt werden:

- 1) die Hsanda Gol-Fm. und Loh-Fm. werden revidiert
- 2) die Tsagaan-Ovoo-Fm. wird neu eingeführt

Die stratigraphisch tiefste lithologische Einheit ist die fluviatile Tsagaan-Ovoo-Fm., die ein Produkt zwischen einem "debris flow dominated fan" und einem "braided fluvial fan" (STANISTREET & McCARTHY, 1993) darstellt.

Darüber folgen die Silte und Tone der ziegelroten äolischen Hsanda Gol-Fm. mit dem früh-oligozänen Basalt I (31,5 Ma). In der Hsanda-Gol-Fm. sind gelegentlich Einschaltungen fluviatilen und lakustrinen Ursprungs zu finden.

Die stratigraphisch höchste Einheit bildet die in wesentlichen Teilen aus fluviatilen Sedimenten aufgebaute Loh-Fm. Dieser Alluvialfächer ist als eine Übergangsform zwischen einem "braided fluvial fan" und einem "low sinuosity/meandering fluvial fan" zu klassifizieren. Äolische Einschaltungen stehen auch in dieser Fm. an. Der aus dem späten Oligozän stammende Basalt II (28 Ma) und der aus dem mittleren Miozän stammende Basalt III (13 Ma) gehören der Loh-Fm. an.

Der Hsanda-Gol- und der Loh-Fm. konnten fünf Säugetier-Vergesellschaftungen zugeordnet werden, die makroskopisch erkennbar und weiters exklusiv in der jeweiligen Fm. vorkommen. Sie sind dadurch ein Hilfsmittel zur stratigraphischen Einstufung der aufgeschlossenen Sedimente.

Die Säugetier-Vergesellschaftungen sind mit sieben Nagetier-Vergesellschaftungen (A, B, C, C1, D, D1, E) assoziiert. Die Nagetier-Vergesellschaftungen enthalten jeweils bestimmte Taxa und bilden von A bis E eine chronologische Abfolge. Ihr Alter wird durch die Lage zu den Basalten I bis III eingegrenzt. Die Vergesellschaftungen A und B liegen in der Hsanda-Gol-Fm. Ihr Alter ist frühes Oligozän. Die Nagetier-Vergesellschaftungen C und C1 sind spät-oligozänen Alters und können sowohl in der Hsanda-Gol-, als auch in der Loh-Fm. gefunden werden. Die Vergesellschaftungen D, D1 und E liegen in der Loh-Fm. und umspannen Alter von der Oligozän/Miozän Grenze (D) bis ins späte Miozän (E).

Das Paläoenvironment des Valley of Lakes zwischen dem späten Eozän und dem späten Miozän ist dadurch zu charakterisieren, daß unter ariden klimatischen Bedingungen von äolischer Sedimentation dominierte Ebenen, in beckenzentraleren Bereichen, mit beckenrandlichen, fluviatilen Systemen in einem nur wenige Kilometer breiten Gürtel koexistierten.

## **Literatur**

STANISTREET, I.G. & McCARTHY, T.S. (1993): The Okavango fan and the classification of subaerial fan systems. - Sed. Geol., 85, 115-133.

**THE PGE-SULFIDE OFFSET MINERALIZATION OF THE  
KILVENJÄRVI-BLOCK (PORTIMO COMPLEX), NE-FENNOSCANDIAN SHIELD –  
MINERALOGICAL AND TEXTURAL INVESTIGATIONS**

by

**Elisabeth Sejba**

Diplomarbeit zur Erlangung des Magistergrades an der  
Montanuniversität Leoben

Institut für Geowissenschaften  
Leoben, Dezember 1998

**Abstract**

The Portimo Complex forms part of a series of early Paleoproterozoic layered intrusive complexes starting from the Swedish/Finish border in the southwest and extending into Karelia, Russia in the northeast. The intrusions have crystallized at around 2.4 Ga in the Archean gneissic basement and were then split up into several blocks, the Kilvenjärvi Block as part of the Portimo Complex, forming one of them. Many of the intrusions are located close to each other, thus forming igneous complexes which were probably connected by dykes or intermediate magma chambers at the time of emplacement.

Continental rifting is supposed to be responsible for the igneous, intrusive event, and the intrusions were already partly eroded before being overlain by Proterozoic sediments. Several metamorphic events affected the intrusions in different ways after crystallization.

The intrusions host a large number and diversity of Platinum group element (PGE) deposits among them the offset deposit is the most peculiar one. The offset deposit occurs within the Archean granite-gneiss basement below the Kilvenjärvi Block.

In summer 1997 three drill cores (KNN6, KNN46, KNN48) through the offset deposit, kindly provided by Outokumpu Oy and the Geological Survey of Finland (Rovaniemi section), were investigated in detail and sampled. The study forms part of a research project funded by the Austrian National Research Foundation and was carried out at the Institut für Geowissenschaften (Mineralogie-Petrologie), University of Leoben, Austria. Fifty polished thin sections have been prepared from selected samples, for microscopic investigation in transmitted and reflected light. Mineralchemical data were obtained by microprobe analysis (ARL-SEMQ electron microprobe, equipped with a Link System energy-dispersive analyser). Fluid inclusion investigations were carried out on double-sided polished sections, microthermometry was done using a Fluid, Inc., convective-style heating and freezing stage.

The offset deposit is characterized by a sulfide mineralization and Platinum group minerals (PGM) including Pd-Pt-bismuthotellurides, subordinately Pd-Pt-stannides, -antimonides and -arsenides. Total PGE concentrations lie in the range of 20 ppm to up to more than 100 ppm. The PGM plus the sulfide mineralization form irregular lenses, stocks, veins, and disseminations in the basement. The sulfides are dominated by Cu-Fe-Ni sulfides which are divided into a "primary", and a "secondary" assemblage, the latter is subdivided into two stages.

## Geological Setting

An early Paleoproterozoic mafic intrusion belt, about 2440 Ma in age, crosses the northeastern Fennoscandian Shield from Sweden via Finland into Russia. The intrusions in Finland are concentrated in two areas: the discontinuous Tornio-Näränkävåara intrusion belt which crosses northern Finland at the latitude of the northern end of the Gulf of Bothnia, and the Koitelainen intrusion in central Finish Lapland. The Näränkävåara intrusion belt features the Tornio Intrusion, the Kemi and Penikat intrusions, and the Portimo and Koillismaa layered igneous complexes (ALAPIETI et al., 1990).

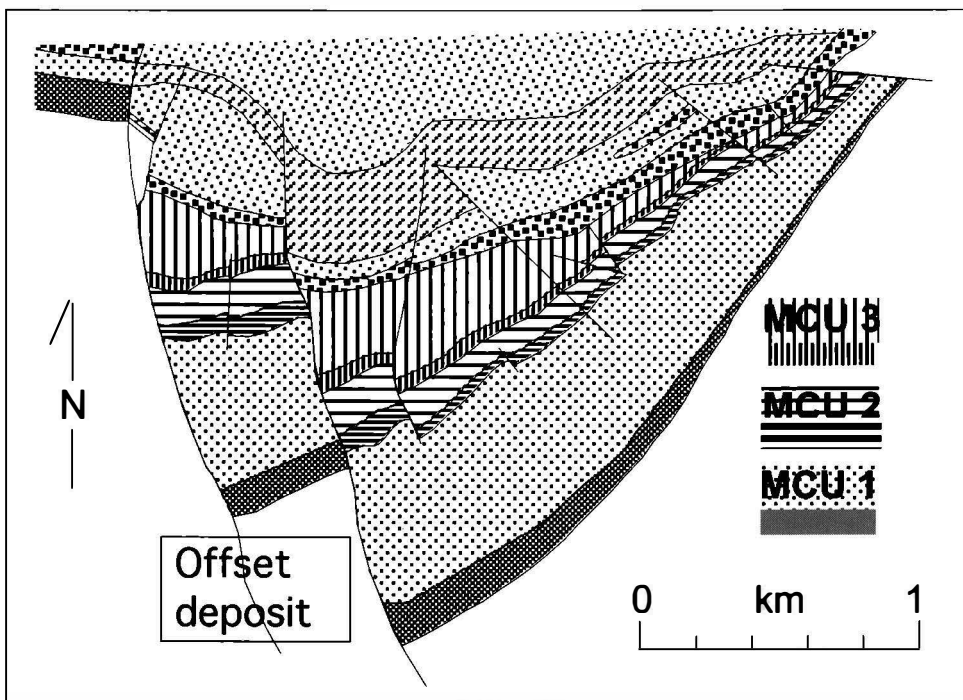


Fig. 1

Geological map of the Kilvenjärvi block of the Narkaus intrusion and its surroundings. MCU is an abbreviation for megacyclic unit (HUHTELIN et al., 1989).

World wide igneous activity, caused by a continental rifting (PIIRAINEN et al., 1974; GORBATSHEV & GAAL, 1987; GAAL, 1990; TURCHENKO et al., 1991), was responsible for the emplacement of the early Proterozoic layered intrusions in Fennoscandia, and three metamorphic events affected the intrusions in different ways since their crystallization; the last deformation and metamorphism was associated with the Svecofennian orogenic event (1900–1800 ma). These tectonic events have broken up the intrusions into a number of tilted blocks, as they are presented today.

The Portimo Layered Complex as part of the Näränkäväära intrusion belt comprises two intrusions, the Suhanko-Konttijärvi intrusion and the Narkaus intrusion, the latter includes the Kilvenjärvi block with three megacyclic units (Fig. 1).

The Narkaus intrusion is located stratigraphically within late Archean granitoids or at the upper contact to the overlying Proterozoic supracrustal sequence of tholeiitic volcanics, subvolcanic sills and sedimentary rocks. The uppermost parts of the intrusions are considered to have been eroded before the emplacement of the Proterozoic volcanics and sediments. The Narkaus intrusion comprises several PGE and base metal sulphide mineralizations within the megacyclic units, and the offset-type mineralization in the footwall rocks, whereby the Kilvenjärvi offset mineralization is the most peculiar one.

### **Kilvenjärvi offset mineralization**

The Kilvenjärvi offset mineralization comprises irregular massive Cu-Fe sulfides (chalcopyrite with minor pyrrhotite and pyrite) and chalcopyrite-dominant disseminations within Archean granite and granitic gneiss alternating with units of mica-rich gneiss, garnet-rich gneiss and amphibolite.

Both, massive and disseminated sulfide horizons show considerable concentrations of PGE, with total PGE contents lying in the range of 20 ppm to up to more than 100 ppm (THALHAMMER et al., 1998). The mineralization can be divided roughly into three types on the amount of sulfides and the PGE content of the sulfide fraction, i.e. massive-sulfide-PGE-type, disseminated-sulfide-PGE-type, and PGE-type with only trace amounts of associated sulfides.

The platinum group element plus sulfide mineralization forms irregular lenses, stocks, veins, and disseminations in the basement. The sulfides are dominated by Cu-Fe-Ni sulfides and include in decreasing abundance chalcopyrite, pyrrhotite, pyrite, pentlandite, violarite, millerite, marcasite, sphalerite, and subordinately molybdenite, arsenides, bornite and argentian pentlandite. Chalcopyrite-pyrrhotite-pentlandite-pyrite form a typical mineral assemblage which is considered "primary"

#### **Chalcopyrite:**

Chalcopyrite represents the dominating sulfide of the offset deposit, in the investigated drill cores. It occurs as medium- to coarse-grained, anhedral grains, forming aggregates. Microprobe analyses revealed a sulfur-to-metal ratio of 1:1. Locally chalcopyrite seems to have intruded the gneiss host rock, which is displayed by pseudomorphs of chalcopyrite after silicate (probably biotite and feldspar) and it occurs as dispersed inclusions in plagioclase. Chalcopyrite is supposed to be part of both, the primary and the secondary sulfide assemblage.



### Pyrrhotite:

Anhedral, granular masses of pyrrhotite show triple junction boundaries with chalcopyrite and pentlandite; reaction rims are lacking. The "flame" structure of pentlandite within pyrrhotite, which is rather often observed, results from crystallographically oriented exsolution of pentlandite from an originally formed nickel-bearing pyrrhotite. Pyrrhotite also occurs as exsolution patches and of worm-like shape within chalcopyrite. The majority of pyrrhotites analysed show Fe-contents of 46 at% and Ni-contents ranging between 0.09 and 0.54 at%.

### Pentlandite:

Pentlandite forms three distinct textures: 1) granular, polycrystalline veinlets, 2) massive in association with pyrrhotite and chalcopyrite, and 3) oriented lamellae and "flames" within pyrrhotite. The first type of pentlandite occupies irregular spaces between chalcopyrite and pyrrhotite, leading to a veinlet-texture; the massive type is commonly inhomogeneous caused by tiny inclusions of pyrrhotite that locally look like a fine network (1–3 μm scale). These islands and inclusions of pyrrhotite probably represent isochemical exsolution during cooling.

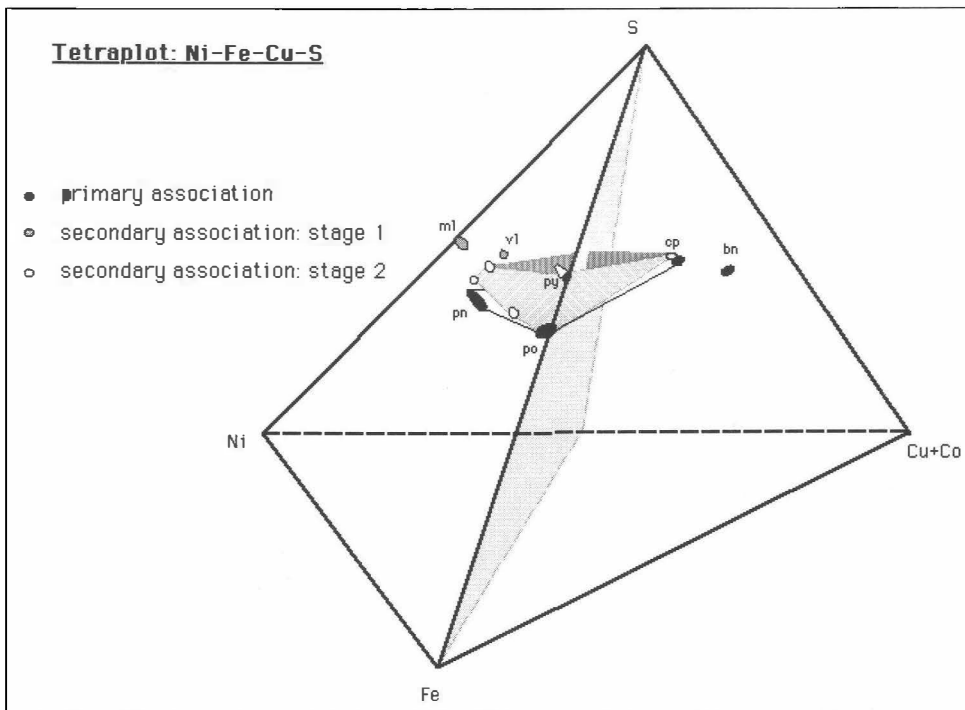


Fig. 2

Primary and Secondary sulfide mineralization of the Kilvenjärvi offset deposit illustrated in the tetraplot Cu(Co)-Fe-Ni-S. The secondary assemblage is further separated into two stages of mineralization. bo = bornite, cp = chalcopyrite, ml = millerite, pn = pentlandite, po = pyrrhotite, py = pyrite, vl = violarite. Black symbols show primary sulfide minerals, grey symbols show secondary sulfide minerals, clearly first stage, open symbols show secondary sulfide minerals, second stage suggested.

**Pyrite:**

Pyrite is supposed to be part of both, the primary and the secondary sulfide assemblage. The two pyrite generations are distinguished on the basis of textural and compositional criterias. Pyrite occurring as euhedral cubes and anhedral crystalline masses, showing a characteristic zonation represents the first, "primary" generation. The zonation is defined microscopically by a whitish "normal" pyrite core and a pinkish rim, which varies in Ni-, Co- and Cu-content (Ni in the range of up to 7 at%, Co and Cu up to 0.5 at%), and show sharp contacts to the "normal" pyrite core. The pyrite core shows Ni-contents less than 0.6 at%, but locally hosts spots of Ni-rich pyrite.

This "primary" sulfide assemblage is replaced in variable intensity by secondary, mostly low-temperature minerals such as violarite, millerite, pyrite, marcasite, argentian pentlandite, chalcopyrite, bravoite and sphalerite. Replacement may be almost complete, so that relics only of the primary sulfide assemblage are preserved. The "secondary" sulfide assemblage is subdivided into two stages: Violarite ± millerite ± chalcopyrite represent the first stage of replacement of the primary sulfide paragenesis, which is considered as violarization. Progressive replacement (stage 2) is characterized by pyrite ± marcasite, i. e. pyritization (see also Fig. 2).

Undefined Ni-Fe-S phases partly replace pentlandite, still showing the inheritance of octahedral shrinkage cracks from pentlandite. The Ni-Fe-S phases have a metal to sulfur ratio of nearly 1:1 (Tab.1). Ni- and Fe- contents vary strongly, and hence, two types can be distinguished: a Ni-dominated and a Fe-dominated group. Probably this difference is a result of variable Ni:Fe ratios of precursor pentlandite.

Oxide mineral phases (as magnetite or chromite) are practically lacking at the base of the intrusion; only a few grains of ilmenite and rutile could be observed locally.

*Table 1*

*Electron microprobe analyses of undefined Ni-Fe-S phases in at. %.*

<b>Sample</b>	<b>Fe</b>	<b>Cu</b>	<b>S</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>
48/7/5/1	21.62	1.41	48.29	0.12	28.56
6/2/1/2	17.95	0.45	50.99	0.95	29.66
46/5/5/x2a	23.64	5.77	52.23	0.63	17.73
46/5/10/2	13.41	0.13	58.85	10.36	17.25
46/11/1/4	22.46	0	48.57	0.21	28.76
46/11/4/4	22.66	0	48.9	0.31	28.13
46/14a/3/2	22.93	0.07	50.09	0.04	26.87
46/14a/7/4	22.3	0.08	52.46	0.02	25.14
46/14a/11/1a	23.62	0	48.53	0	27.85
46/14a/6pn	23.74	0	49.84	0.06	26.36
46/14b/1/x	25.28	4.09	49.68	0.02	20.93
46/14b/8/4	23.85	0	49.02	0	27.13
46/14b/10/2	21.95	0	52.84	0.24	24.97
6/2/2/1	16.84	0	51.71	1.37	30.08
6/2/5/2	17.72	0	49.58	0.93	31.77
6/2/5/6	23.07	0	49.39	0.03	27.51
6/3a/2/6	20.81	0.14	51.97	1.25	25.83
6/3b/3/5	21.2	0	49.92	1.86	27.02
6/3b/1/8	19.91	0.6	57.11	1.6	20.78
6/3b/5/4	23.5	0	48.21	0.46	27.83
6/3b/6/3d	23.73	0	52.45	0.57	23.25
6/3b/2/7	23.08	5.59	50.47	1.22	19.64
6/3c/1/4	23.61	3.56	48.19	0.94	23.7
6/3d/2/8	22.61	0	48.27	0.23	28.89
6/3d/5/1	23.11	0	48.99	0.77	27.13
6/3d/6/1d	35.31	0	53.12	0.72	10.85
6/3d/6/1	24.91	0	48.66	0.74	25.69
6/3d/7/2i	25.02	0	48.28	0.8	25.9
6/3d/8/1	23.57	0	48.97	1.74	25.72
6/5/4/1	18.81	0	49.31	0.48	31.4

Sample	Bi	Pd (Pt)	Te	Total	PGM
6/3d/2/1	47,06	22,2	28,81	98,07	mi
6/3d/2/1a	41,92	35,92	21,04	98,88	ko
6/3d/2/2	42,62	35,67	20,3	98,59	ko
6/3d/2/3	42,62	38,09	20,64	101,35	ko
6/3d/2/5	0,24	30,12	68,22	98,58	mer
6/3d/2/10	39,83	36,28	13,78	89,89	ko?
6/3d/2/9	0,25	30,48	69,92	100,65	mer
6/3d/2/11	46,27	24,24	28,71	99,22	mi
6/3d/2/13	43,97	36,87	20,22	101,06	ko
6/3d/5/1	28,35	23,99	48,28	100,62	mi
6/3d/5/2	47,4	23,25	28,44	99,09	mi
6/3d/5/3a	46,64	28,38	23,45	98,47	ko
6/3d/5/3b	46,65	22,84	27,94	97,43	mi
6/3d/5/6	44,12	36,62	19,12	99,86	ko
6/3d/5/10	9,22	29,14	43,33	81,69	ko
6/3a/3/6	42,75	39,43	20,18	102,36	ko
6/3a/3/8	41,87	38,31	21,6	101,78	ko
6/3a/3/9	37,66	40,24	22,12	100,02	ko
6/3a/3/2	44,46	37,14	18,37	99,97	ko
6/3a/3/1d1	46,19	24,88	28,73	99,8	mi
6/3b/4a	46,9	24,5	28,3	99,7	mi
6/3b/7b	42,31	38,69	20,02	101,02	ko
6/3b/3	46,12	24,78	28,33	99,23	mi
6/3a/1/5	40	38,26	21,3	99,56	ko
6/3a/1/4	41,63	41,49	21,7	104,82	ko
46/10/5/1	54,32	34,02	10,34	98,68	ko
46/5/10/1	55,85	35,17	9,67	100,69	ko
46/5/10/6a	52,03	35,79	13,47	101,29	ko
46/5/10/6b	49,71	23,61	26,32	99,64	ko
46/5/2b/2a	54,88	33,51	11,9	100,29	ko
46/5/2/2b	54,7	33,53	9,09	97,32	ko
46/5/2/9	54,64	33,91	9,01	97,56	ko
48/7/3/B1	34,15	39,67	26,89	100,71	ko

## Platinum-group minerals (PGM)

The PGE mineralogy of the offset deposit is characterized by Pd-Pt-bismuthotellurides (like michenerite, kotulskite and merenskyite), subordinately Pd-Pt-stannides, -antimonides and -arsenides.

The platinum-group minerals are associated with metamorphic silicates (chlorite, biotite, amphiboles, garnet), and sulfides (predominantly with sulfides of the "secondary" sulfide assemblage which is considered as violarization). Locally PGM grains fill fractures in metamorphic silicates or occur interstitial to chlorite, biotite, and amphibole; their shapes are mostly anhedral.

Table 2

*Electron microprobe analyses of Pd(Pt)-bismuthotellurides in wt%. ko = kotulskite, mi = michenerite, me = merenskyite*

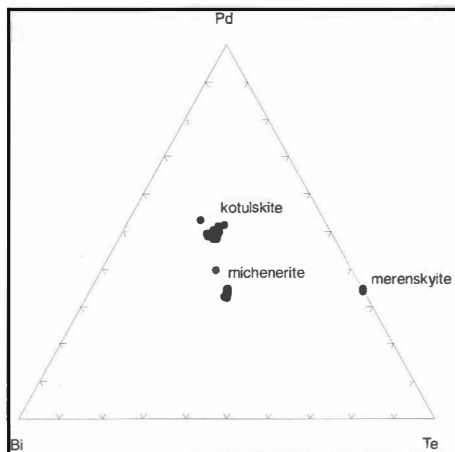
The Pd-Bi-Te phases are either in the kotulskite-sobolevskite solid solution series [Pd(Te-Bi)<sub>1-2</sub>] or michenerite (PdBiTe). HOFFMAN & MCLEAN (1976) report a melting point of michenerite at 501 ± 3°C, based on experimental study. At this temperature michenerite melts incongruently producing first Bi-rich kotulskite and liquid, and with increasing temperature the Bi content of the kotulskite decreases. Finally, pure kotulskite melts congruently at 720°C (BERLINGCOURT et al., 1981).

Fig. 3 illustrates the compositional characteristics of PGM from the offset deposit in the system Pd-Bi-Te (Tab. 2). Kotulskite is characterized by high Bi-contents, indicating crystallization temperatures below 720°C.

According to an experimental investigation of phase relations in the Pd-Bi-Te system by HOFFMAN & MCLEAN (1976), the solid solution between merenskyite and kotulskite is complete between 575 ± 10°C and 710 ± 10°C, but the extend of the solid-solution field at lower temperatures has not been defined. A solid solution series between kotulskite and merenskyite cannot be observed in Fig. 3, which probably again indicates low-temperature formation.

Fig. 3

*Chemical composition (in wt%) of the Pd-Te-Bi phases in the Pd-Bi-Te diagram.*



## Conclusions

The Kilvenjärvi offset deposit comprises chalcopyrite-dominated base metal sulphides of massive and disseminated type. Two generations of sulfide associations can be distinguished, a primary association of chalcopyrite-pyrrhotite-pentlandite-pyrite-(bornite) and a secondary association. The primary sulfide association is considered of magmatic origin, having been introduced into the already metamorphosed Archean granite-gneiss host rock, closely related with the intrusion of the Portimo Complex. The secondary association represents the result of a post-magmatic, low temperature metasomatic event, and can be divided into:

- a) the result of violarization, characterized by violarite, millerite and possible PGM, and
- b) the result of pyritization evidenced by the appearance of Ni-rich pyrite, bravoite, marcasite, secondary pyrrhotite and chalcopyrite.

The PGE mineralogy of the offset deposit is characterized by Pd-Pt-bismuthotellurides, subordinately Pd-Pt-stannides, -antimonides and -arsenides. PGM are often closely associated with the violarite-millerite-chalcopyrite secondary assemblage, as well as with secondary silicates such as chlorite, biotite and tremolitic amphiboles. This suggests that PGM have been formed during violarization, and that replacement of primary sulfides was driven by circulating metasomatic fluids.

High Bi-contents of kotulskite indicate a temperature below 500°C for the formation of PGM.

## Acknowledgement

The study forms part of a research project funded by the Austrian National Research Fund to O.A.R. Thalhammer. It was carried out at the Institut für Geowissenschaften (Mineralogie - Petrologie), University of Leoben, Austria, and it was supervised by O.A.R. Thalhammer and J.C.Ø. Andersen.

## References

- ALAPIETI, T., FILEN, B., LAHTINEN, J.L., LAVROV, M., SMOLKIN, V. & VOITSEKHOVSKY, S. (1990): Early Proterozoic layered intrusions in the north-eastern part of the Fennoscandian Shield. - Mineral. Petrol. 42, 1-22.

- ANDERSEN, J.C.Ø., THALHAMMER, O.A.R., ILJINA, M.J. & LAHTINEN, J.L. (1997): Offset PGE-mineralization of the Portimo Complex, northern Finland - In PAPUNEN H. (ed.), Current results. Mineral Dep. 4<sup>th</sup> Biennial SGA Meeting, Turku: pp 133-135.
- CABRI, J.L. (1973): New data on phase relations in the Cu-Fe-S system. - *Econ. Geol.* 68, 443-454.
- CABRI, J.L. & LAFLAMME, J.H.G. (1976): The Mineralogy of the Platinum-Group Elements from some Copper-Nickel Deposits of the Sudbury Area, Ontario. - *Econ. Geol.* 71, 1159-1195.
- CRAIG, J.R. & VAUGHAN D.J. (1994): Ore microscopy & ore petrography. 434 pp.
- HUHTELIN, T.A., LAHTINEN, J.J., ALAPIETI, T.T., KORVUO, E. & SOTKA, P. (1989): The Narkaus Intrusion and related PGE and sulphide mineralizations. - In T.T. ALAPIETI (ed.), 5<sup>th</sup> International Platinum Symposium. Guide to the post-symposium field trip, August 4-11 1989. Geological Survey of Finland Guide 29: 145-161.
- ILJINA, M. (1994): The Portimo Layered Igneous Complex. - ACTA Universitatis Oulensis Series A 258, 177 pp.
- KARUP-MØLLER, S. (1969): Secondary Violarite and Bravoite, English Lake, Manitoba. - *Can. Min.* 9, 629-643.
- KEYS, R.R. & CROCKET, J.H. (1970): A study of precious metals in the Sudbury nickel-irruptive ores. - *Econ. Geol.* 65, 438-450.
- KULLERUD, G. & YUND, R.A. (1962): The Ni-S system and related minerals. - *J. Petrol.* 3, 126-175.
- KULLERUD, G. (1963a): Thermal stability of pentlandite. - *Can. Miner.* 7, pp 353-366.
- MISRA, K.C. & FLEET, M.E. (1973): The Chemical Compositions of Synthetic and Natural Pentlandite Assemblages. - *Econ. Geol.* 68, pp 518-539.
- MOFFATT, W.G. (1979): The Handbook of Binary Phase Diagrams, 3<sup>rd</sup> vol., and The Index to Binary Phase Collections, 1st ed., General Electric Company, Schenectady, New York.
- NALDRETT, A.J., CRAIG, J.R. & KULLERUD, G. (1967): The central portion of the Fe-Ni-S system and its bearing on pentlandite exsolution in iron-nickel sulfide ores. - *Econ. Geol.* 62, pp 827-847.
- PAPUNEN, H. & VORMA, A. (1985): Nickel deposits in Finland, a review. - In H. PAPUNEN & G. I. GORBUNOV (eds), Nickel-copper deposits of the Baltic Shield and Scandinavian Caledonides. *Geol. Surv. Finland Bull.* 333, 123-143.
- PASTERIS, J.D. (1984): Further interpretation of the Cu-Fe-Ni sulfide mineralization in the Duluth Complex, northeastern Minnesota. - *Can. Miner.* 22: 39-53.
- PATTERSON, G.C. & WATKINSON, D.H. (1984): Metamorphism and supergene alteration of Cu-Ni sulfides, Thierry mine, northwestern Ontario. - *Can. Miner.* 22: 13-21.
- SAINI-EIDUKAT, B., ALAPIETI, T.T., THALHAMMER, O.A.R. & ILJINA, M.J. (1997): Siliceous, high-magnesian parental magma composition of the PGE-rich early Paleoproterozoic layered intrusion belt of northern Finland. *Proc. 30<sup>th</sup> Int. Geol. Congr., Vol. 9*, pp 177-197.
- SAVITSKY, E., POLYAKOVA, V., GORINA, N. & ROSHAN, N. (1978): Physical Metallurgy of Platinum Metals. Translated from revised 1975 Russian edition by I.V. SAVIN, MIR Publishers, Moscow, p. 395.
- THALHAMMER, O.A.R., ANDERSEN, J.C.Ø., SEJBA, E. & SCHOENBERG, R. (1998): The Offset PGE deposit of the Portimo Complex, northern Finland: mineralogical, geochemical and Re-Os isotope results. - 8<sup>th</sup> Int. Pt Symp., South Africa.
- THALHAMMER, O.A.R., SAINI-EIDUKAT, B., ILJINA & M.J., ALAPIETI, T.T., (1993): PGE mineralization associated with silicates within the Siika-Kämä PGE reef, Portimo layered Complex, Fennoscandian Shield, Finland: an unusual mineralization type. - In P. FENOLL-HACH ALI, J. TORRES-RUIZ & F. GERVILLA (eds), Current research in Geology Applied to Ore Deposits. Proceedings of the Second Biennial SGA Meeting, Granada: 555-558.

## VEREINSMITTEILUNGEN

### TÄTIGKEITSBERICHT ÜBER DAS VEREINSJAHR 1998

#### 1. Im Vereinsjahr 1998 fanden folgende Vorträge und Veranstaltungen statt:

##### Veranstaltungsort: Wien

- 12.1. R. Hellmann (LGIT-IRIGM, Genoble)  
"Dissolution of minerals in aqueous solutions"
- 19.1. E.A. Bjerg (Universität Bahia Blanca, Argentinien)  
"Der Ophiolith-Gürtel der Frontal Cordillera, Argentinien"
- 26.1. Jahreshauptversammlung  
  
R. Miletich (Universität Bayreuth)  
"Diamanten als Fenster zum Erdinneren: Experimentelle Hochdruckforschung in den Geowissenschaften"
- 2.3. E. Libowitzky (Universität Wien)  
"Wasserstoff und Wasserstoffbrücken in Mineralien"
- 9.3. P. Aggarwal (IAEA, Wien)  
"Investigations of the origin and pollution of groundwater by using environmental isotopes"
- 23.3. B. Nesbitt (Universität Alberta, Edmonton)  
"Geology and geochemistry of the regional scale crustal fluid system in Western Canada"
- 20.4. Sammlerabend mit Filmvorführung  
  
H. Csadek (Wien)  
"La Meteorite de Rochechouart: 1. Teil: Rochechouart und Umgebung,  
2. Teil: Die Fundstellen im weiteren Umkreis"
- 23.4. L. Kriegsmann (Montanuniversität Leoben)  
"Tektonische Position von Granuliten: Beispiele aus Sri Lanka und Australien"  
Der Vortrag wurde gemeinsam mit der Österreichischen Geologischen Gesellschaft veranstaltet.

- 27.4. R. Knoche (Universität Innsbruck)  
 "Dichte – die für die Erde alles entscheidende Eigenschaft"
- 4.5. M. Maurette (C.S.N.S.M., Frankreich)  
 "Micrometeorite from Greenland and Antarctica"
- 11.5. Th.W. Weiser (BGR Hannover)  
 "Platinmetall-Mineralisationen des Great Dyke in Zimbabwe"
- 18.5. Sammlerabend
- P. Huber (Wr. Neustadt)  
 "Über Handsteine, Geduldflaschen und Eisenblütenkästen"
- 25.5. E. Schmaedicke (TH Darmstadt)  
 "Granatführende Mantelgesteine in kontinentaler Kruste: Probleme, Phasenbeziehungen und Spekulationen zur Entwicklung von Peridotiten des Erzgebirges"
8. 6. Sammlerabend
- L. Nasdala (Universität Mainz)  
 "Mineralvorkommen in den rhiphaeischen Grauwacken der Oberlausitz, Sachsen"
- 12.6. A. Alberti (Universität Ferrara)  
 "New and rare 'pentasil' zeolithes from Northern Victoria Land, Antarctica"  
 Der Vortrag wurde im Rahmen des Mineralogischen Seminars abgehalten.
- 15.6. R. Kalbskopf (Redco, Brüssel)  
 "Werkstoffentwicklung und ihr gesellschaftlicher Bezug"
- 29.6. Sammlerabend
- R. Brandstetter (Grimmenstein)  
 "Grubenfahrten im Erzrevier von Maramures, Rumänien"
- 12.10. M. Nowak (Universität Hannover)  
 „Der Lösungsmechanismus von Wasser in Silikatgläsern und Silikatschmelzen“
- 20.10. K.P. Burgath (BA f. Geowissenschaften, Hannover)  
 "Der albanische Mirdita-Ophiolith und seine PGE-Anreicherung"  
 Der Vortrag wurde gemeinsam mit der Österreichischen Geologischen Gesellschaft veranstaltet.
- 9.11. U. Haack (Universität Giessen)  
 "Isotopenchemische Gesichtspunkte bei der Diskussion der Genese der Siegerländer Sideritgänge"

- 16.11. L. Baumgartner (Universität Mainz)  
 "Wasser – Gesteinsinteraktion in Kontaktaureolen: Metamorphose und Kinetik"  
 Der Vortrag wurde gemeinsam mit der Österreichischen Geologischen Gesellschaft veranstaltet.
- 30.11. S. Gier (Universität Wien)  
 "Diagenese pelitischer Sedimente in der Molassezone Oberösterreichs"  
 Der Vortrag wurde gemeinsam mit der Österreichischen Geologischen Gesellschaft veranstaltet.
- 14.12. Sammlerabend
- G. Granzer (Waidhofen/Ybbs)  
 "Sammelreisen in der Toskana"

**Veranstaltungsort: Graz**

- 13.1. R. Hellmann (LGIT-IRIGM, Genoble)  
 "Dissolution of minerals in aqueous solutions"
- 20.1. E.A. Bjerg (Universität Bahia Blanca, Argentinien)  
 "Der Ophiolith-Gürtel der Frontal Cordillera, Argentinien"
- 27.1. W. von Gosen (Universität Erlangen)  
 "Die strukturelle Entwicklung der Sierra de Sauluis (Sierras Pampeanos, Argentinien)"
- 10.3. P. Aggarwal (IAEA, Wien)  
 "Investigations of the origin and pollution of groundwater by using environmental isotopes"
- 17.3. B. Nesbitt (Universität Alberta, Edmonton)  
 "Geology and geochemistry of the regional scale crustal fluid system in Western Canada"
- 28.4. R. Knoche (Universität Innsbruck)  
 "Dichte – die für die Erde alles entscheidende Eigenschaft"
- 5.5. J. Anderson (Montanuniversität Leoben)  
 "Gold in the Skaerregaard intrusion"
- 26.5. E. Schmaedicke (TH Darmstadt)  
 "Granatführende Mantelgesteine in kontinentaler Kruste: Probleme, Phasenbeziehungen und Spekulationen zur Entwicklung von Peridotiten des Erzgebirges"



9. 6. Sammlerabend

L. Nasdala (Universität Mainz)

”Mineralvorkommen in den rhiphaeischen Grauwacken der Oberlausitz, Sachsen”

10.6. A. Alberti (Universität Ferrara)

”New and rare ´pentasil´ zeolithes from Northern Victoria Land, Antarctica”

20.10. Th. Meisel (Montanuniversität Leoben)

”Das Re/Os Isotopensystem und seine Anwendung in den Erdwissenschaften:  
Beispiele aus den Alpen”

27.10. J.A.D. Connolly (ETH Zürich)

”Reaction generated fluid pressure and deformation propagated fluid flow  
during regional metamorphism”

17.11. L. Baumgartner (Universität Mainz)

”Wasser-Gesteinsinteraktion in Kontaktaureolen: Metamorphose und Kinetik”

24.11. F. Koller (Universität Wien)

”Granulitische Reste in Graniten der Böhmisches Masse”

Die Vorträge wurden gemeinsam mit dem Naturwissenschaftlichen Verein für Steiermark und dem Joanneum-Verein veranstaltet. Zusätzlich war die ÖMG zur Herbstfachtagung des Joanneums am 17. und 18. Oktober 1998 eingeladen.

**Veranstaltungsort: Leoben**

11.5. Th.W. Weiser (BGR Hannover)

”Mineralogie und Verteilung von Platinseifenlagerstätten der Welt”

16.6. R. Kalbskopf (Redco, Brüssel)

”Werkstoffentwicklung und ihr gesellschaftlicher Bezug”

10.11. U. Haack (Universität Giessen)

”Isotopenchemische Gesichtspunkte bei der Diskussion der Genese der  
Siegerländer Sideritgänge”

## **Veranstaltungsort: Salzburg**

- 14.1. R. Hellmann (LGIT-IRIGM, Genoble)  
"Dissolution of minerals in aqueous solutions"
- 25.3. B. Nesbitt (Universität Alberta, Edmonton)  
"Geology and geochemistry of the regional scale crustal fluid system in Western Canada"
- 1.4. G. Heger (RWTH Aachen)  
"Supraleiter"
- 29.4. G. Niedermayr (Naturhistorisches Museum Wien)  
"Alpine Klüfte – ein geodynamisches Phänomen alpinotyper Gebirge"
- 6.5. H.Schulz (LMU München)  
"Hochdruckkristallographie"
- 13.5. Th.W. Weiser (BGR Hannover)  
"Platinmetall-Mineralisationen des Great Dyke in Zimbabwe"
- 8.6. R. Kalbskopf (Redco, Brüssel)  
"Werkstoffentwicklung und ihr gesellschaftlicher Bezug"
- 9. 6. Sammlerabend  
  
L. Nasdala (Universität Mainz)  
"Mineralvorkommen in den rhiphaeischen Grauwacken der Oberlausitz, Sachsen"
- 22.6. G. Heger (RWTH Aachen)  
"Kristallstruktur und Supraleitung"
- 21.10. K.P. Burgath (BA f. Geowissenschaften, Hannover)  
"Der albanische Mirdita-Ophiolith und seine PGE-Anreicherung"
- 11.11. U. Haack (Universität Giessen)  
"Isotopenchemische Gesichtspunkte bei der Diskussion der Genese der Siegerländer Sideritgänge"

## **Veranstaltungsort: Innsbruck**

- 9.1. R. Knoche (Universität Innsbruck)  
"Dichte – für die Erde die alles entscheidende Eigenschaft"
- 23.1. K. Stüwe (Universität Graz)  
"Interpretation von P-T-Pfaden in Low-P High-T Terrains:  
Beispiele aus der Ostantarktis und Zentralaustralien"
- 5.3. C. Shaw (Universität Bayreuth)  
"Mineral-melt dissolution phenomena in mantle-derived xenoliths:  
recognition and experimental models"
- 12.3. M. Zuschin (Universität Wien)  
"Fazies- und Paläoenviromtmenanalysen mittels rezenter und fossiler  
Mollusken-Assoziationen"
- 26.3. B. Nesbitt (Universität Edmonton, Alberta)  
"New geochemical approaches to the understanding of carbonate diagenesis"
- 2.4. R. Höfling (Universität Erlangen)  
"Zur Rifftypologie kretazischer Biokonstruktionen"
- 30.4. G. Morteani (TU München)  
"Lazulit und Dumortierit aus Diamantina, Brasilien"
- 7.5. H. Peresson & H. Egger (Universität Wien)  
"Die Innsbruck-Salzburg-Amstetten-Störungszone und ihre Bedeutung für die  
miozäne Tektonik am Nordrand der Ostalpen"
- 5.11. W.A. Lenhardt (Universität Wien)  
"Erdbeben in Tirol"
- 12.11. W. Frisch (Universität Tübingen)  
"Die jungtertiäre Gestaltung der Ostalpen"
- 19.11. L. Baumgartner (Universität Mainz)  
"Wasser – Gesteinsinteraktion in Kontaktaureolen: Metamorphose und Kinetik"
- 26.11. C. Tomek (Universität Salzburg)  
"Tiefenreflexionsseismik in den Westkarpaten – ihre Interpretation und mögliche  
Beiträge zum Verständnis der Ostalpen"
- 3.12. G. Heißel (Amt der Tiroler Landesregierung, Innsbruck)  
"Massenbewegungen in Tirol"

## 10.12. J. Stötter (Universität Innsbruck)

”Permafrost – das unsichtbare Eis im Hochgebirge”

Alle Veranstaltungen wurden im Rahmen des jeweiligen Geokolloquiums gemeinsam mit der Österreichischen Geologischen Gesellschaft (ÖGG) und der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft (ÖMG) abgehalten.

### **Veranstaltungsort: Pörtschach**

Vom 22.–27.9. wurde die Gemeinschaftstagung der ÖMG und der Fachgruppe für Mineralogie und Geologie des Naturwissenschaftlichen Vereines für Kärnten MinPet 98 abgehalten (1 öffentlicher Vortrag, 27 Kurzvorträge, 35 Posterpräsentationen, 4 Exkursionen). Die Abstracts der Tagung sind im Band 143 der Mitteilungen der ÖMG enthalten.

**2. Im Vereinsjahr 1998 wurde eine ÖMG-Exkursionen nach Brasilien durchgeführt.**

**3. Die Abwicklung der geschäftlichen Angelegenheiten erfolgte in zwei Vorstandssitzungen.**

**4. Der Band 143 der „Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft“ wurde fertiggestellt und im September 1998 den Mitgliedern zugesandt bzw. den Teilnehmern der MinPet 98 übergeben.**

### **5. Mitgliederbewegung**

Mitgliederstand vom 31.12.1998: 308

Ehrenmitglieder: 9

Prof.Dr. D. P. Grigoriew/Leningrad

Prof.Dr. H. Heritsch/Graz

Prof.Dr. H. Höller/Graz

Prof.Dr. E. Jäger/Schweiz

Prof.Dr. E. Niggli/Bern

Prof.Dr. A. Preisinger/Wien

Prof.Dr. H. Schuhmann/Braunschweig

Prof.Dr. Dr.h.c. H. Strunz/BRD

Prof.Dr. J. Zemmann/Wien

Träger der Friedrich-Becke-Medaille:	8
Prof. Dr. P. Cerný/Winnipeg Canada	
Prof. Dr. W. v. Engelhardt/Tübingen	
Prof. Dr. C. Frondel/Belmont USA	
Prof. Dr. Dr.h.c. H. Jagodzinski/München	
Prof. Dr. W. Schreyer/Bochum	
Prof. Dr. V. Trommsdorff/Zürich	
Prof. Dr. H. Waenke/Mainz	
Prof. Dr. H. Wondraschek/Karlsruhe	
Felix Machatschki Preis:	
Mag. Dr. R. Miletich	1
Mitglieder auf Lebenszeit:	2
W. Hollender/Wien	
Dr. F. Marsch/Wien	
Neue Mitglieder:	11
Mag. Clivia Hejny, Universität Bern	
Dr. Ruth Knoche, Universität Innsbruck	
Mag. Erich Knop, Universität Innsbruck	
Prof. Dr. Karl Krainer, Universität Innsbruck	
Mag. Dr. Volkmar Mair, Amt der Südtiroler Landesregierung	
Mag. Dr. Frank Melcher, Montanuniversität Leoben	
Prof. Dr. Dr. Erwin Parthe, Universität Wien	
Eduard Pauser, Amt der Niederösterreichischen Landesregierung (Sammler)	
Roman Pekarsky, Preßbaum (Sammler)	
Mag. Thomas Rauch, Fa. D. Swarowski, Wattens	
Prof. Dr. Franz Vavtar, Universität Innsbruck	
Schriftentausch:	
Bundesanstalt für Geowissenschaften & Rohstoffe, Bibliothek, Hannover	
Sächsisches Landesamt für Umwelt & Geologie, Bibliothek, Freiberg	
Verstorbene Mitglieder:	4
Dr. P. Beck-Managetta/Wien	
K. Fechner/Wien	
Dr. M. Fleischer/Washington	
Dr. Th. Kruta/Brünn	
Zahlungsunwillige und deshalb ausgeschlossene Mitglieder:	3
Dr. C. Engrand/USA	
Dr. A. Kracher/USA	
M.K. Pavicevic/Belgrad	

Unbekannt verzogene Mitglieder: 3  
O.P. Lang/Salzburg  
Mag. Dr. H. Lunzer/Wien  
Dr. T. Schipper/Wien

Ausgetretene Mitglieder: 7  
E. Binder/Wien  
ETH-Bibliothek Zürich  
Dr. E. Flügel-Kahler/Wien  
Prof. Dr. M. Kirchmayer/Heidelberg  
L. Kiese Wetter/Wien  
Dr. M. Stepanovsky/Wien  
E. Trautenberger/Münchendorf

Im Jahr 1998 gingen folgende Anträge auf neue Mitgliedschaft ein:

Mag. Dr. Rainer Abart/Graz  
Dr. Alexandre Andronikov/USA  
Anette Büchl/Wien  
Prof. Dr. Larryn W. Diamond/Leoben  
Dipl.Ing. Hellmut Fischer/Wien  
Daniela Kurzbauer/Wien  
Ing. Ernst Mrazek/Wien  
Arno F. Papst/Heiligenblut  
Mag. Arno Recheis/Innsbruck  
Manfred Scheikl/Innsbruck  
Ernst Schleifer/Wien  
Dr. Kurt Stüwe/Graz

Der Dank für Spenden ergeht an folgende Mitglieder:

Prof. Dr. A. Beran, Dipl.Ing. O. Fitz, G. Friedrich, Dr. M. Götzinger, J. Haimeder, Ing. W. Hamerschlag, Prof. Dr. E. Jäger, A. Rauscher, Prof. Dr. W. Richter, Prof. Dr. E. Tillmanns, E. Wassizek, Prof. Dr. J. Zemann

Wien, 14.1.1999

V.M.F. Hammer  
(Schriftführung)

**SATZUNG DER  
ÖSTERREICHISCHEN MINERALOGISCHEN GESELLSCHAFT  
ÖMG**

**1. Name, Sitz und Tätigkeitsbereich des Vereins**

- 1.1. Der Verein führt den Namen: "Österreichische Mineralogische Gesellschaft"
- 1.2. Die "Österreichische Mineralogische Gesellschaft" hat ihren Sitz in Wien.
- 1.3. Das Wirken der "Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft" erstreckt sich auf das Österreichische Bundesgebiet.
- 1.4. Das Vereinsjahr ist das Kalenderjahr.

**2. Zweck des Vereines**

Die "Österreichische Mineralogische Gesellschaft" ist eine wissenschaftliche Vereinigung, deren Tätigkeit nicht auf Gewinn ausgerichtet ist. Zweck des Vereines ist die Pflege und Förderung der gesamten mineralogischen Wissenschaft (Mineralogie, Kristallographie, Petrologie und Geochemie) sowie die Erwachsenenbildung auf dem Gebiet der Mineralogie in Österreich. Der Verein verfolgt ausschließlich gemeinnützige Zwecke im Sinne der Bundesabgabenordnung.

**3. Tätigkeiten, die zur Verwirklichung des Vereinszwecks vorgesehen sind:**

- a. Veranstaltung von öffentlichen Vorträgen, Ausstellungen und Exkursionen,
- b. Herausgabe von wissenschaftlichen Druckschriften,
- c. Abhaltung wissenschaftlicher Tagungen,
- d. Anlage einer fachspezifischen Bibliothek,
- e. Förderung der Sammelbestrebungen seiner Mitglieder.

**4. Aufbringung der erforderlichen finanziellen Mittel**

Die finanziellen Mittel zur Erreichung des Vereinszweckes werden durch Mitglieds- und Förderungsbeiträge sowie durch allfällige Spenden aufgebracht.

Die Einnahmen und das Vermögen des Vereines dienen vorrangig der Finanzierung der Tätigkeiten, die zur Verwirklichung des Vereinszweckes vorgesehen sind und der Deckung der Verwaltungskosten. Für andere Ausgaben ist in jedem Falle ein Beschluß des Vorstandes erforderlich.

## **5. Arten der Mitgliedschaft**

Der Verein besteht aus persönlichen und unpersönlichen Mitgliedern (juristischen Personen) des In- und Auslandes, aus fördernden Mitgliedern und Mitgliedern auf Lebenszeit, sowie Trägern der Friedrich-Becke-Medaille und Ehrenmitgliedern.

**5.1.** Persönliche Mitglieder setzen sich aus ordentlichen, studentischen und fördernden Mitgliedern sowie Mitgliedern auf Lebenszeit zusammen. Ihre Aufnahme erfolgt einmal jährlich durch Beschluß des Vorstandes.

**5.2.** Unpersönliche Mitglieder (juristische Personen) setzen sich aus ordentlichen und fördernden Mitgliedern zusammen. Ihre Aufnahme erfolgt durch einstimmigen Beschluß des Vorstandes einmal jährlich.

**5.3.** Der Verein kann Persönlichkeiten, die sich um die mineralogische Wissenschaft, oder um den Verein selbst hervorragende Verdienste erworben haben, durch die Verleihung der Friedrich-Becke-Medaille auszeichnen (11.1.).

**5.4.** Zu Ehrenmitgliedern können Personen gewählt werden, die sich um die Mineralogie oder um den Verein selbst verdient gemacht haben (11.3.).

**5.5.** Träger der Friedrich-Becke-Medaille und Ehrenmitglieder werden von der Hauptversammlung gewählt, sie werden damit zu ordentlichen Mitgliedern.

**5.6.** Durch die Entrichtung eines Vielfachen des Jahresbeitrages wird man förderndes Mitglied, durch eine einmalige Zahlung in der Höhe von mindestens 20 Jahresbeiträgen wird man Mitglied auf Lebenszeit.

## **6. Rechte und Pflichten der Mitglieder**

**6.1.** Jedes Mitglied hat das Recht, an den Hauptversammlungen und Veranstaltungen des Vereines teilzunehmen und die Einrichtungen des Vereines zu benutzen. Es besitzt das Stimmrecht in der Hauptversammlung und kann in den Vorstand des Vereines gewählt werden.

**6.2.** Die Mitglieder haben einen Jahresbeitrag zu entrichten, dessen Höhe jährlich von der Hauptversammlung festgesetzt wird. Studentischen Mitgliedern kann ein ermäßigter Jahresbeitrag gewährt werden. In begründeten Fällen kann der Vorstand eine Ermäßigung des Jahresbeitrages beschließen.

**6.3.** Träger der Friedrich-Becke-Medaille, Ehrenmitglieder und Mitglieder auf Lebenszeit sind von der Zahlung des Jahresbeitrages befreit.



## **7. Beendigung der Mitgliedschaft**

Die Mitgliedschaft erlischt durch Ableben, durch freiwilligen Austritt, durch Streichung und durch Ausschluß.

**7.1.** Der freiwillige Austritt muß dem Vorstand schriftlich mitgeteilt werden. Die Mitgliedschaft erlischt mit Ende des Kalenderjahres, in dem der Austritt schriftlich bekanntgegeben wurde.

**7.2.** Die Streichung eines Mitgliedes kann erfolgen, wenn ein Mitglied länger als ein Jahr mit seinen Beitragsleistungen im Rückstand ist.

**7.3.** Der Ausschluß eines Mitgliedes aus dem Verein kann vom Vorstand verfügt werden, wenn es durch sein Verhalten den Verein schädigt, oder seinen Zielen zuwiderhandelt.

**7.4.** Ausschließung eines Mitgliedes kann vom Vorstand nur in geheimer Abstimmung mit einer Mehrheit von zwei Dritteln der anwesenden Vorstandsmitglieder beschlossen werden.

## **8. Die Organe des Vereines**

Die Tätigkeit des Vereines wird von der Hauptversammlung und dem Vorstand bestimmt.

**8.1.** Die Hauptversammlung:

**8.1.1.** Der Hauptversammlung sind vorbehalten:

- a. Bestimmung der Anzahl der Vorstandsmitglieder,
- b. Bestellung und Enthebung der Mitglieder des Vorstandes,
- c. Bestellung und Enthebung der beiden Rechnungsprüfer,
- d. Entgegennahme und Genehmigung des Rechenschaftsberichtes und des Rechnungsabschlusses sowie die Entlastung des Vorstandes,
- e. Festsetzung der Höhe der Mitgliedsbeiträge,
- f. Beschlußfassung über Änderung der Satzung,
- g. Verleihung der Friedrich-Becke-Medaille (11.1.) und des Felix-Machatschki-Preises (11.2.)
- h. Wahl von Ehrenmitgliedern (11.3.),
- i. Beratung und Beschlußfassung über Tagesordnungspunkte sowie über rechtzeitig eingebrachte Anträge von Mitgliedern,
- j. Auflösung des Vereines.

**8.1.2.** Die ordentliche Hauptversammlung ist einmal jährlich abzuhalten. Sie wird in der Regel im Jänner jedes Jahres durch den Präsidenten oder seine Stellvertreter unter Bekanntgabe der Tagesordnung einberufen (8.2.7.). Die Stellvertreter des Präsidenten sind der Vizepräsident und der Schriftführer.

**8.1.3.** Eine außerordentliche Hauptversammlung kann auf Beschluß des Vorstandes, auf schriftlich begründeten Antrag von mindestens einem Drittel aller Mitglieder, oder auf Verlangen der Rechnungsprüfer einberufen werden.

**8.1.4.** Sowohl zur ordentlichen wie auch zur außerordentlichen Hauptversammlung sind alle Mitglieder mindestens zwei Wochen vor dem Termin schriftlich unter Bekanntgabe der Tagesordnung einzuladen.

**8.1.5.** Anträge von Mitgliedern zur Tagesordnung müssen spätestens acht Tage vor der Hauptversammlung dem Vorstand schriftlich vorgelegt werden. Gültige Beschlüsse können nur zu Tagesordnungspunkten gefaßt werden.

**8.1.6.** Zur Teilnahme an der Hauptversammlung sind alle Mitglieder, die dem Vorstand ihre Anschrift bekannt gegeben haben, berechtigt. Jedes stimmberechtigte Mitglied hat eine Stimme, juristische Personen werden durch einen Bevollmächtigten vertreten.

**8.1.7.** Die Hauptversammlung ist bei Anwesenheit von mindestens einem Drittel der Mitglieder beschlußfähig. Ist die Hauptversammlung zum festgesetzten Termin nicht beschlußfähig, so findet sie 15 Minuten später mit der selben Tagesordnung statt und ist ohne Rücksicht auf die Zahl der Erschienenen beschlußfähig.

**8.1.8.** Die Beschlüsse und Wahlen erfolgen mit einfacher Stimmenmehrheit; liegt Stimmengleichheit vor, so entscheidet bei Beschlüssen die Stimme des Präsidenten, bei Wahlen das Los.

**8.1.9.** Die Enthebung eines Vorstandsmitgliedes kann nur durch die Hauptversammlung in geheimer Abstimmung mit einer Stimmenmehrheit von zwei Dritteln erfolgen.

**8.1.10.** Den Vorsitz in der Hauptversammlung führt der Präsident des Vereines, im Falle seiner Verhinderung einer seiner Stellvertreter.

**8.2.** Der Vorstand:

**8.2.1.** Der Vorstand besteht aus:

- a. dem Präsidenten,
- b. dem Vize-Präsidenten,
- c. dem Kassier,
- d. dem Schriftführer,
- e. den Vorstandsmitgliedern ohne Funktion,
- f. dem Beirat,
- g. einem Mitglied der Schriftleitung.

**8.2.2.** Ein Beirat, bestehend aus nicht mehr als sechs Mitgliedern, kann von der Hauptversammlung zugewählt werden. Die Zugehörigkeit zum Vorstand ist auf sechs Jahre beschränkt. Die Mitglieder des Beirates dürfen an den Vorstandssitzungen teilnehmen, sind aber nicht stimmberechtigt.

**8.2.3.** Die Schriftleitung, bestehend aus nicht mehr als drei Mitgliedern, ist mit der Herausgabe der "Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft" betraut. Ein Mitglied der Schriftleitung muß dem Vorstand angehören.

**8.2.4.** Der Vorstand wird auf ein Jahr gewählt und besteht aus wenigstens neun, höchstens fünfzehn Mitgliedern. Die Zugehörigkeit zum Vorstand ist auf sechs Jahre beschränkt. Die Vorstandsmitglieder wählen aus ihrer Mitte einen Präsidenten, einen Vizepräsidenten, einen Kassier, einen Schriftführer sowie ein Mitglied der Schriftleitung. Die Ausübung jedes Amtes, mit Ausnahme der Schriftleitung, ist auf drei Jahre beschränkt.

**8.2.5.** Die Stelle eines Vorstandsmitgliedes ist ein unentgeltliches Ehrenamt; jedes Mitglied ist frühestens zwei Jahre nach Ablauf seiner Amtszeit wieder wählbar.

**8.2.6.** Der Vorstand wird vom Präsidenten bzw. seinen Stellvertretern einberufen. Er ist beschlußfähig, wenn mehr als ein Drittel seiner Mitglieder anwesend ist. Der Vorstand faßt seine Beschlüsse, soweit in den Statuten nichts anderes vorgesehen ist, mit einfacher Mehrheit. Bei Stimmgleichheit entscheidet die Stimme des Präsidenten.

**8.2.7.** Den Vorsitz im Vorstand führt der Präsident, bei dessen Verhinderung einer seiner Stellvertreter (8.1.2).

**8.2.8.** Dem Vorstand obliegt die Leitung des Vereines. Ihm kommen alle Aufgaben zu, die nicht durch die Statuten einem anderen Vereinsorgan zugewiesen sind.

In seinen Wirkungsbereich fallen insbesondere folgende Angelegenheiten:

- a. Festlegung einer Geschäftsordnung,
- b. Verwaltung des Vereinsvermögens,
- c. Anordnung und Durchführung aller die Zwecke des Vereines fördernden Maßnahmen,
- d. Aufnahme, Streichung und Ausschließung von Mitgliedern,
- e. Antragstellung an die Hauptversammlung für die Verleihung der Friedrich-Becke-Medaille
- f. Antragstellung an die Hauptversammlung für die Verleihung des Felix-Machatschki-Preises
- g. Antragstellung an die Hauptversammlung für die Ernennung von Ehrenmitgliedern,
- h. Antragstellung an die Hauptversammlung für die Ernennung eines von der Hauptversammlung gewählten Ehrenmitgliedes zum Ehrenpräsidenten,
- i. Bestellung von bezahlten Mitarbeitern,
- j. Vorbereitung und Einberufung einer außerordentlichen Hauptversammlung,
- k. Kündigung von bezahlten Mitarbeitern des Vereines.

**8.2.9.** Der Präsident führt den Vorsitz in der Hauptversammlung und in den Vorstandssitzungen (8.1.8. und 8.2.7.). Bei Gefahr im Verzug ist er berechtigt, auch in Angelegenheiten, die in den Wirkungsbereich der Hauptversammlung oder des Vorstandes fallen, unter eigener Verantwortung selbständige Anordnungen zu treffen; diese bedürfen jedoch nachträglich der Genehmigung durch das zuständige Vereinsorgan.

**8.2.10.** Dem Schriftführer obliegt die Führung der Protokolle der Vorstandssitzungen und der Hauptversammlungen. Er hat darüber hinaus den Präsidenten bei der Führung der Vereinsgeschäfte zu unterstützen.

**8.2.11.** Der Kassier ist für die ordnungsgemäße Geldgebarung des Vereines verantwortlich.

**8.2.12.** Außer durch Tod und Ablauf der Funktionsperiode erlischt die Funktion eines Vorstandsmitgliedes durch Enthebung oder durch Rücktritt.

**8.2.13.** Das Recht, Vorstandsmitglieder oder den gesamten Vorstand seiner Funktion zu entheben, steht der Hauptversammlung in begründeten Fällen jederzeit zu (8.1.1.).

## **9. Besondere Obliegenheiten des Vereines**

**9.1.** Der Verein wird von der Hauptversammlung und dem Vorstand geleitet.

**9.2.** Der Verein wird nach außen durch seinen Präsidenten, in dessen Verhinderung durch dessen Stellvertreter vertreten.

**9.3.** Vom Verein ausgestellte Urkunden bedürfen zu ihrer Gültigkeit der Unterschrift des Präsidenten oder des Vizepräsidenten und der Schriftführung oder des Kassiers.

## **10. Die Rechnungsprüfer**

**10.1.** Die beiden Rechnungsprüfer werden von der Hauptversammlung für ein Jahr gewählt. Eine Wiederwahl ist möglich.

**10.2.** Den Rechnungsprüfern obliegt die laufende Geschäftskontrolle und die Überprüfung des Rechnungsabschlusses. Sie haben der Hauptversammlung über das Ergebnis der Überprüfung zu berichten.

## **11. Ehrungen**

**11.1.** Der Verein kann Persönlichkeiten, die sich um die mineralogische Wissenschaft, oder um den Verein selbst hervorragende Verdienste erworben haben, durch die Verleihung der Friedrich-Becke-Medaille auszeichnen.

**11.2.** Zu Ehrenmitgliedern können Personen gewählt werden, die sich um die Mineralogie oder um den Verein selbst verdient gemacht haben.

**11.3.** In Anerkennung für ausgezeichnete wissenschaftliche Veröffentlichungen in internationalen Zeitschriften aus dem Gebiet der Mineralogie kann der Verein an Österreicher oder in Österreich lebende Wissenschaftler bis zum 35. Lebensjahr den Felix-Machatschki-Preis verleihen. Die Höhe des Preises beträgt 20 Jahresbeiträge eines ordentlichen Mitgliedes.

## **12. Das Schiedsgericht**

**12.1.** Streitigkeiten aus dem Vereinsverhältnis werden durch ein Schiedsgericht entschieden.

**12.2.** Das Schiedsgericht setzt sich aus fünf persönlichen, ordentlichen Mitgliedern zusammen. Es wird in der Weise gebildet, daß jeder Streitteil innerhalb von zwei Wochen dem Vorstand zwei persönliche, ordentliche Mitglieder als Schiedsrichter namhaft macht. Diese wählen mit Stimmenmehrheit ein fünftes persönliches ordentliches Mitglied zum Vorsitzenden. Bei Stimmengleichheit entscheidet das Los.

**12.3.** Das Schiedsgericht entscheidet mit einfacher Mehrheit bei Anwesenheit aller Schiedsgerichtsmitglieder; Stimmenthaltung ist unzulässig. Seine Entscheidungen sind vereinsintern endgültig.

## **13. Auflösung der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft**

**13.1.** Die Auflösung des Vereines kann in einer, zu diesem Zweck einberufenen außerordentlichen Hauptversammlung in geheimer Abstimmung mit Zweidrittelmehrheit der anwesenden Mitglieder beschlossen werden (8.1.7.).

**13.2.** Sowohl bei freiwilliger Auflösung als auch bei Wegfall des begünstigten Vereinszweckes fällt das vorhandene Vermögen, soweit dies möglich und erlaubt ist, einer Organisation zu, die gleiche oder ähnliche gemeinnützige Zwecke wie die "Österreichische Mineralogische Gesellschaft" verfolgt und das Vermögen für gemeinnützige Zwecke zu verwenden hat. Diese Organisation ist von der Hauptversammlung zu benennen.

**13.3.** Der letzte Vorstand muß die freiwillige Auflösung des Vereines der Vereinsbehörde schriftlich anzeigen.

beschlossen bei der Jahreshauptversammlung  
Jänner 1999 in Wien

genehmigt von der Vereinsbehörde  
18. März 1999

**MITGLIEDERVERZEICHNIS  
DER  
ÖSTERREICHISCHEN MINERALOGISCHEN GESELLSCHAFT  
ÖMG**

**Ehrenmitglieder**

Prof. Dr. Haymo Heritsch	Graz, Österreich
Prof. Dr. Helmut Höller	Graz, Österreich
Prof. Dr. Emilie Jäger	Meikirch, Schweiz
Prof. Dr. E. Niggli	Liebefeld b. Bern, Schweiz
Prof. Dr. Anton Preisinger	Wien, Österreich
Prof. Dr. Hilmar Schumann	Braunschweig, Deutschland
Prof. Dr. Dr. h.c. Hugo Strunz	Unterwössen, Deutschland
Prof. Dr. Josef Zemann	Wien, Österreich

**Mitglieder auf Lebenszeit**

Werner Hollender	Wien, Österreich
Dr. Fritz Marsch	Wien, Österreich

**Preisträger der Becke-Metallie**

Prof. Dr. Petr Cerný	Winnipeg, Canada
Prof. Dr. Wolf von Engelhardt	Tübingen, Deutschland
Prof. Dr. Clifford Frondel	Belmont, U.S.A.
Prof. Dr. D. P. Grigoriew	St. Petersburg, Russia
Prof. Dr. Dr. h.c. Heinz Jagodzinski	Gauting, Deutschland
Prof. Dr. Werner Schreyer	Bochum, Deutschland
Prof. Dr. Volkmar Trommsdorff	Zürich, Schweiz
Prof. Dr. Heinrich Waenke	Mainz-Hechtsheim, Deutschland
Prof. Dr. Hans Wondratschek	Karlsruhe, Deutschland

**Felix-Machatschki-Preisträger**

Mag. Dr. Rainer Abart	Graz, Österreich
Mag. Dr. Ronald Miletich	Zürich, Schweiz

## Mitglieder

Mag. Dr. Rainer Abart	Graz, Österreich
Helga Ableidinger	Wien, Österreich
Eleonore Acquisto	Wien, Österreich
Prof. Dr. Rainer Altherr	Heidelberg, Deutschland
Prof. Dr. Georg Amthauer	Salzburg, Österreich
Dr. Alexandre Andronikov	Ann Arbor, USA
Prof. Dr. Thomas Armbruster	Bern, Schweiz
Peter Auer	Wien, Österreich
Dr. Katalin Augustin	Wien, Österreich
Mag. Dr. André Banko	Viktring, Österreich
Prof. Dr. Ulrike Barth-Wirsching	Graz, Österreich
Dr. Beate Becherer	Wien, Österreich
Dr. Karl Becherer	Wien, Österreich
Dipl. Ing. Friedrich Benesch	Wien, Österreich
Prof. Dr. Anton Beran	Wien, Österreich
Dr. Michael Bergmair	Bad Goisern, Österreich
Dr. Manfred Bernroider	Salzburg, Österreich
Rufus J. Bertle	Wien, Österreich
Mag. Thomas Bidner	Innsbruck, Österreich
Peter Binder	Peygarten, Österreich
Dr. Franz Blümel	Maria Anzbach, Österreich
Horst Bluschke	Mauerbach, Österreich
Mag. Hans-Peter Bojar	Graz, Österreich
Dr. Franz Boroviczeny	Wien, Österreich
Dr. Franz Brandstätter	Wien, Österreich
Rainer Braunstingl	Salzburg, Österreich
Dr. Karel Breiter	Praha, Czech Republic
Josef Brugger	Neukirchen, Österreich
Anette Büchl	Wien, Österreich
Helga Castka	Wien, Österreich
Prof. Dr. Larryn W. Diamond	Leoben, Österreich
Ing. Fritz Dinterer	Wien, Österreich
Kurt Dombach	Wien, Österreich
Dipl. Ing. Herbert Donner	Perchtoldsdorf, Österreich
Dr. Thomas Drapela	Neulengbach, Österreich
Prof. Dr. Herta Effenberger	Wien, Österreich
Helmut Eigner	Wien, Österreich
Prof. Dr. Ahmed El Goresy	Heidelberg, Deutschland
Peter Englisch	Wien, Österreich
Dr. Peter Englmaier	Wien, Österreich
Prof. Dr. Walter Eppensteiner	Wien, Österreich
Andreas Ertl	Strasshof, Österreich
Dr. Karl Ettinger	Graz, Österreich

Prof. Dr. Christof Exner	Wien, Österreich
Ing. Karl Fabritz	St.Pölten, Österreich
Dr. Gerhard Feitzinger	St. Gilgen, Österreich
Mag. Anja Felfernig	Graz, Österreich
Prof. Dr. Fritz Finger	Salzburg, Österreich
Dipl. Ing. Hellmut Fischer	Wien, Österreich
Dr. Richard Fischer	Wien, Österreich
Dipl. Ing. Otto Fitz	Wien, Österreich
Prof. Dr. O.W. Flörke	Bochum, Deutschland
Dr. Karl Forcher	Salzburg, Österreich
Prof. Dr. Wolfgang Frank	Wien, Österreich
Dr. Eleonore Franz	Judendorf, Österreich
Johann Franz	Wien, Österreich
Prof. Dr. Günter Frasl	Salzburg, Österreich
Ing. Hans Frauendorfer	Wien, Österreich
Dr. Gotthard Freilinger	Klosterneuburg, Österreich
Prof. Dr. Günther Friedrich	Aachen-Laurensberg, Deutschland
Quirin Frühwirt	Puch, Österreich
Mag. Anneliese Führer	Wien, Österreich
Walter Futschik	Wien, Österreich
Wilhelm Gebert	Wien, Österreich
Mag. Dr. Susanne Gier	Wien, Österreich
Prof. Mag. Dr. Gerald Giester	Wien, Österreich
Mag. Dr. Richard Göd	Wien, Österreich
Dipl. Ing. Karl Götzendorfer	Leonding/Alharting, Österreich
Dr. Michael Götzinger	Wien, Österreich
Johann Grameder	Bad Vöslau, Österreich
Prof. Dr. Rainhard Gratzer	Leoben, Österreich
Mag. Dr. Dean Gregurek	Leoben, Österreich
Mag. Dorothea Grolig	Wien, Österreich
Mag. Sabine Grupe	Wien, Österreich
Prof. Dr. R. Gutdeutsch	Wien, Österreich
Georg Ali Hager	Wien, Österreich
Prof. Dr. Theo Hahn	Aachen, Deutschland
Johann Haimeder	Wien, Österreich
Ing. Wolfgang Hamerschlag	Wien, Österreich
Dr. Walter Harnilton	Deutsch, Österreich
Dr. Vera Hammer	Wien, Österreich
Stefan Hammerl	Wien, Österreich
Dipl. Ing. Albert Harrer	Wien, Österreich
Karl Hartmann	Wien, Österreich
Katharina Hasenberger	Hallein, Österreich
Dipl. Ing. Günther Hattinger	Bad Isch, Österreich
Mag. Dr. Christoph Hauzenberger	Graz, Österreich
Hermann Hawle	Wien, Österreich



Robert Hehenberger	Krems, Österreich
Dkfm. Karl Heinz	Wien, Österreich
Mag. Clivia Hejny	Bern, Schweiz
Johann Hemetsberger	Wien, Österreich
Ing. Arnold Hille	Wien, Österreich
Prof. Dr. Volker Höck	Salzburg, Österreich
Dr. Franz Hofer	Veldhofen, Niederlande
Dr. Heinz Högelsberger	Wien, Österreich
Prof. Dr. Georg Hoinkes	Graz, Österreich
Mag. Christine Hollerer	Graz, Österreich
Mag. Rober Holnsteiner	Wien, Österreich
Prof. Dr. Stephan Hoernes	Bonn, Deutschland
Mag. Peter Huber	Wr. Neustadt, Österreich
Mag. Elisabeth Irran	Bayreuth, Deutschland
Dr. Dietmar Jarosch	Wien, Österreich
Dr. Christine Jaweck	Wien, Österreich
Dr. Friedrich Jelinek	Wien, Österreich
Mag. Reinhard Kaindl	Graz, Österreich
Dr. Georg Kandutsch	Arriach, Österreich
Dr. Friedrich Kappel	Wien, Österreich
Mag. Peter Karanitsch	Mödling, Österreich
Hermine Karner	Wien, Österreich
Prof. Dr. Wolfgang Kiesel	Wien, Österreich
Prof. Dr. Elisabeth Kirchner	Salzburg, Österreich
Dr. Peter Klein	Wien, Österreich
Dr. Eva Klötzli-Chowanetz	Wien, Österreich
Rosemarie Knap	Kaltenleutgeben, Österreich
Dipl. Ing. Herbert Knaur	Wien, Österreich
Dr. Gerhard Knezicek	Bad Ischl, Österreich
Gerald Knobloch	Aggsbach-Dorf, Österreich
Dr. Ruth Knoche	Innsbruck, Österreich
Mag. Erich Knop	Innsbruck, Österreich
Prof. Dr. Christian Köberl	Wien, Österreich
Dipl. Ing. Wolfgang Köchelhuber	Wien, Österreich
Prof. Dr. Friedrich Koller	Wien, Österreich
Mag. Hermann M. Konrad	Graz, Österreich
Mag. Dr. Jürgen Konzett	Nenzing, Österreich
Josef Korbel	Wien, Österreich
Amand Körner	Horn, Österreich
Dr. Wilfried Körner	Wien, Österreich
Mag. Dr. Stefan Koss	Wr. Neustadt, Österreich
Prof. Dr. Karl Krainer	Innsbruck, Österreich
Dr. Helene Kral	Salzburg, Österreich
Prof. Mag. Dr. Martin Kralik	Wien, Österreich
Hans Krch	Wien, Österreich

Johann Kucera	Wien, Österreich
Emil Kugler	Wien, Österreich
Prof. Dr. Gero Kurat	Wien, Österreich
Andreas Kurka	Wien, Österreich
Petra Kurtz-Stadlmann	Salzburg, Österreich
Daniela Kurzbauer	Wien, Österreich
Prof. Dr. Johannes Kurzweil	Wien, Österreich
Prof. Dr. Richard Lein	Wien, Österreich
Dr. Christian Lengauer	Wien, Österreich
Martin Leute	Wien, Österreich
Prof. Mag. Dr. Eugen Libowitzky	Wien, Österreich
Christine Lichem	Graz, Österreich
Walter Lieber	Wien, Österreich
Dr. Walter Linke	Mauerbach, Österreich
Mag. Manfred Linner	Wien, Österreich
Dir. i.R. Alois Luger	Wien, Österreich
Mag. Dr. Volkmar Mair	Kardaun, Italien
Dr. Gerhard Malecki	Wien, Österreich
Elisabeth Maly	Wien, Österreich
Dr. H.- J. Massonne	Bochum, Deutschland
Doz. Dr. Dobroslav Matejka	Praha, Czech Republic
Dr. Dipl. Ing. Helmut Mayer	Wien, Österreich
Heinrich Meditz	Neumarkt, Österreich
Dipl. Ing. Waldemar Meditz	Wernstein/I., Österreich
Mag. Dr. Frank Melcher	Leoben, Österreich
Prof. Dr. Kurt Mereiter	Wien, Österreich
Prof. Dr. Christine Miller	Innsbruck, Österreich
Dr. René Milo	Praha, Czech Republic
Prof. Dr. Peter W. Mirwald	Innsbruck, Österreich
Mag. Thomas Mlekusch	Anif, Österreich
Prof. Mag. Dr. Aberra Mogessie	Graz, Österreich
Dr. Josef Mörtl	Viktrin, Österreich
Dr. Bernd Moser	Graz, Österreich
Prof. Dr. Annibale Mottana	Roma, Italia
Ing. Ernst Mrazek	Wien, Österreich
Edith Müller	Wien, Österreich
Eduard Müller	Wien, Österreich
Prof. Dipl. Ing. Dr. Harald Müller	Wien, Österreich
Prof. Dr. Wolfgang F. Müller	Darmstadt, Deutschland
Wolfgang Müller	Zürich, Schweiz
Ing. Wolfgang Müller	Wien, Österreich
Dr. Gerhard Niedermayr	Wien, Österreich
Wilhelm Niemetz	Wien, Österreich
Ott Novak	Wien, Österreich
Hubert Nowotny	Wien, Österreich

Dr. Theodor Ntaflos	Wien, Österreich
Prof. Dr. Dipl. Ing. Werner Paar	Salzburg, Österreich
Prof. Dr. Herbert Palme	Mainz, Deutschland
Arno F. Papst	Heiligenblut, Österreich
Josef Papst	Laxenburg, Österreich
Robert Parik	Lanzendorf, Österreich
Prof. Dr. Dr. Erwin Parthe	Wien, Österreich
Prof. Dr. Peter Paulitsch	Darmstadt, Deutschland
Dr. Monika Paulus-Grill	Oberndorf, Österreich
Eduard Pauser	Tulln, Österreich
Dr. Rudolf Pavuza	Wien, Österreich
Roman Pekarsky	Pressbaum, Österreich
Mag. Claudia Perko	Salzburg, Österreich
Prof. Dr. Franz Pertlik	Wien, Österreich
Dr. Ole V. Petersen	Kopenhagen, Dänemark
Prof. Dr. Konstantin Petrakakis	Wien, Österreich
Dr. Eberhard Piso	Wien, Österreich
Dr. Julian Pistotnik	Wien, Österreich
Ing.Dr. Johannes Ponahlo	Wien, Österreich
Peter Porth	Wien, Österreich
Dr. Walter Postl	Graz, Österreich
Dr. Ch. Poultidis	Kematen/Krems, Österreich
Mag. Christian Pressel	Purkersdorf, Österreich
Helmut Pristacz	Zistersdorf, Österreich
Prof. Dr. Walter Prochaska	Leoben, Österreich
Leopold Prominzer	Perchtoldsdorf, Österreich
Mag. Alexander Proyer	Salzburg, Österreich
Mag. Hemma Pumhösl	Wien, Österreich
Mag. Dr. Andre Puschnig	Basel, Schweiz
Dr. Franz Raimann	Sollnau, Österreich
Prof. Dr. Johann Raith	Leoben, Österreich
Dr. Dipl. Ing. Dieter Rank	Wien, Österreich
Mag. Thomas Rauch	Wattens, Österreich
Anton Rauscher	Furth, Österreich
Mag. Arno F. Recheis	Innsbruck, Österreich
Dr. Mag. Günther J. Redhammer	Salzburg, Österreich
Ing. Georg Reif	Wien, Österreich
Mag. Erich Reiter	Leondin, Österreich
Prof. Dr. Wolfram Richter	Wien, Österreich
Branko Rieck	Wien, Österreich
Dr. Georg Riehl-Herwirsch	Wien, Österreich
Klaus Robl	Kuchl, Österreich
Dr. Wilfried Rockenbauer	Oberwil, Schweiz
Prof. Dr. Kurt Rossmannith	Wien, Österreich
Dr. Bernd Rüdinger	Mainz, Deutschland

Dipl. Ing. Oswald Ruthner	Wien, Österreich
Klau Samwald	Traisen, Österreich
Dr. Joerg Schantl	Salzburg, Österreich
Dr. Susanne Scharbert	Wien, Österreich
Dipl. Ing. Herbert Schauer	Wien, Österreich
Manfred Scheickl	Innsbruck, Österreich
Dr. Otmar Schermann	Wien, Österreich
Leo Schindler	Wien, Österreich
Dipl. Ing. Annemarie Schlager	Wien, Österreich
Ernst Schleifer	Wien, Österreich
Dr. Franz Schmidt	Hagenbrunn, Österreich
Prof. Dr. Walter Schmidt	Wien, Österreich
Mag. Dr. Marcus Schrauder	Wien, Österreich
Prof. Dr. Erich Schroll	Wr. Neustadt, Österreich
Prof. Dr. Oskar	Innsbruck, Österreich
Dr. Kay U. Schürmann	Marburg/Lahn, Deutschland
Prof. Dr. Bernd Schwaighofer	Wien, Österreich
Dr. Robert Seemann	Wien, Österreich
Dr. Reimar Seltmann	London, Grossbritannien
Mag. Isabella Sima	Graz, Österreich
OSR. Johann Simeth	Zöbern, Österreich
Friedrich Sorger	Wien, Österreich
Dir. Heinz Soucek	Trumau, Österreich
Prof. Dr. Gerhard Sperl	Leoben, Österreich
Mag. Dr. Peter Spindler	Wien, Österreich
Mag.OSR. Leopold Stadler	Wien, Österreich
Ing. Harald Stehlik	Wien, Österreich
Mag. Konrad Steiner	Salzburg, Österreich
Dipl. Ing. Horst Steinhöfler	Salzburg, Österreich
Mag. Harald Steininger	Wien, Österreich
Albert Strasser	Salzburg, Österreich
Anna Studeny	Wien, Österreich
Prof. Dr. E. F. Stumpf	Leoben, Österreich
Dr. Kurt Stüwe	Graz, Österreich
Margareta Sulz	Wien, Österreich
Mag. Xenia Teiml	Graz, Österreich
Dr. Richard Tessadri	Innsbruck, Österreich
Franz Tessar	Wien, Österreich
Prof. Dr. Oskar A. R. Thalhammer	Leoben, Österreich
Dr. Otto Thiele	Wien, Österreich
Fritz Thier	Wien, Österreich
Mag. Andreas Thinschmidt	Wien, Österreich
Prof. Dr. Ekkehart Tillmanns	Wien, Österreich
Dipl. Min. Peter Tondar	Ilmmünster, Deutschland
Dr. Helmut Traindl	Wien, Österreich

Franz Treitl	Wiesen, Österreich
Mag. Dr. Peter Tropper	Leibnitz, Österreich
Prof. Dr. Werner Tufar	Marburg/Lahn, Deutschland
Prof. Dr. Norbert Vavra	Wien, Österreich
Prof. Dr. Franz Vavtar	Innsbruck, Österreich
Richard Vogel	Wien, Österreich
Prof. Dr. Eva Maria Walitzi	Graz, Österreich
Prof. Dr. Franz Walter	Graz, Österreich
Emil Wassizek	Tulln, Österreich
Dr. Johannes Weber	Wien, Österreich
Prof. Dr. Helmut Weinke	Wien, Österreich
Doz. Dr. Manfred Weninger	Schnaittenbach, Deutschland
Josef Wickenhauser	Breitenfurt, Österreich
Prof. Dr. Dipl. Ing. Paul Wieden	Wien, Österreich
Prof. Mag. Dr. Manfred Wildner	Wien, Österreich
Dr. Ingeborg Wimmer-Frey	Wien, Österreich
Mag. Waltraud Winkler	Salzburg, Österreich
Wilfried Wintersberger	Gallneukirchen, Österreich
Gerda Woletz	Wien, Österreich
Ing. Herbert Zak	Zak Baden, Österreich
Hedwig Zelezny	Wien, Österreich
Prof. Dr. Erich Zobetz	Wien, Österreich

### Institutionen

Secr. de la Soc. Francaise de Mineralogie et de Cristallographie	Paris, Frankreich
Montanuniversität Leoben, Fachbibliothek für Geowissenschaften	Leoben, Österreich
Universität Wien, Institut für Mineralogie und Kristallographie	Wien, Österreich
Universität Wien, Institut für Petrologie	Wien, Österreich
Naturhistorisches Museum, Mineralogisch-Petrographische Abt.	Wien, Österreich
Österr. Salinen AG	Bad Ischl, Österreich
Chemisch-Physikalische Gesellschaft	Wien, Österreich
Mineralogical Society of Great Britain & Ireland	London, Grossbritannien
Societa Italiana de Mineralogia e Petrologia	Milano, Italia
Servico de Fomento Mineiro, Group of Port Mineralogists	S. Mamede De Infesta, Portugal
Sociedad Espanola de Mineralogia	Madrid, Spanien

Autorenhinweise für die

MITTEILUNGEN DER ÖSTERREICHISCHEN  
MINERALOGISCHEN GESELLSCHAFT

Manuskripte müssen in zweifacher Ausfertigung als Laserausdruck/DINA4-Format bei der Redaktion eingereicht werden. Abbildungen (S/W-Strichzeichnungen, Tabellen, Fotos) sind gesondert beizufügen (bitte zur Beachtung: Verkleinerung auf bis zu 50 % berücksichtigen, keine Farben, sondern Signaturen bei Diagrammen verwenden, nur sehr kontrastreiche Fotos verwenden, allgemein: Scanner-Bearbeitung anhand einer hochqualitativen Unterlage muß gewährleistet sein !).

Manuskripte sollten möglichst nicht länger als zwanzig/dreißig Seiten inklusive Abbildungen umfassen. Abstracts zu Tagungen und Diplomarbeiten/Dissertationen sollten nicht mehr als ein/zwei Seiten umfassen.

Zitierungen von Autoren im Text (Beispiel):

„.....(ALEKSANDROV et al., 1985).....“

Zitierungen von Autoren bei der Literaturzusammenstellung (Beispiel):

ALEKSANDROV, I.V., KRASOV, A.M. & KOCHNOVA, L.N. (1985): The effects of potassium, sodium and fluorine on rock-forming mineral assemblages and the formation of tantaloniobate mineralization in rare-metal granite pegmatites. - *Geochem. Int.*, 22, 85-94.

Besonders willkommen ist zusätzlich die Übersendung des Manuskriptes auf Diskette/CD-ROM oder via E-mail (als attachments in binhex/binary-mode an die Redaktion,). Texte und Abbildungen müssen dabei getrennt gespeichert sein !!! (Texte ausschließlich als WORD.DOC oder im RTF-Format, einfache Formatierung linksbündig/Flattersatz genügt, bevorzugter Font: Times 12 Punkt, Abbildungen ausschließlich als EPS-, PICT- oder TIFF-Dateien!!!)

Die Zeitschrift erscheint einmal jährlich mit Ausgabe September/Oktober.

Abgabetermin für alle eingereichten Arbeiten ist Ende Mai des jeweiligen Jahres.

Bei eingereichten Arbeiten in den Kategorien Originalarbeiten-Vorträge-Exkursionen werden generell 50 Sonderdrucke kostenlos hergestellt. Andere oder zusätzliche Sonderdrucke von Arbeiten sind explizit zu bestellen und werden in Rechnung gestellt.

Zusendung von Manuskripten an: Friedrich Koller, Institut für Petrologie, Universität Wien, Geozentrum, Althanstraße 14, A-1080 Wien

E-Mail Adresse für angenommene Manuskripte: Richard.Tessadri@uibk.ac.at