# Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft



Band 147

2002

Herausgegeben von der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft für das Vereinsjahr 2001 Eigenverlag

# Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft

**Band 147** 



2002

# Vereinsjahr 2001

Gefördert aus Mitteln des Bundesministeriums für Bildung, Wissenschaft und Kultur 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 ISSN 1609-0144

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

Pertlik F.: In memoriam Adolf Max Sedlacek (1909 – 1985)	<b>S</b> . 7
Treimer G.: IR-spektroskopische Untersuchungen im OH-Streckschwingungsbereich	
an den Kluftepidoten der Knappenwand, Untersulzbachtal, Salzburg, Austria	<b>S</b> . 15

## Vorträge

Götze J.: Kathodolumineszenz-Mikroskopie und -Spektroskopie in den Geo- und	
Materialwissenschaften	S. 27

## Exkursionen

Mogessie A., Krenn K., Schaflechner J., Koch U., Egger T., Goritschnig B., Kosednar B.,	
Pichler H., Ofner L., Bauernfeind D., Tadesse S., Hailu K. & Demessie M.: A geological	
excursion to the Mesozoic sediments of the Abay basin (Blue Nile), recent volcanics of	
the Ethiopian main rift and basement rocks of the Adola Area, Ethiopia	S. 43

Diplomarbeiten und Dissertationen von österreichischen Universitäten (Auszüge)

Bertoldi C.: Thermochemische Eigenschaften von Chloritgruppenmineralien	
$(Mg,Fe,AI)_{12}[(Si,AI)_8O_{20}](OH)_{16}$	<b>S</b> . 77
Bojar HP.: Die Genese der Gold-Arsenopyrit Vererzung Strassegg, Steiermark, Österreich.	
Untersuchungsergebnisse an Hand mineralogischer, petrologischer, geochemischer und	
isotopengeochemischer Untersuchungen	<b>S</b> . 79
Hertweck B.: Phase transitions of leonite-type minerals and synthetic compounds	S. 82
Kaindl R.: Fluid inclusions and their significance for the metamorphic evolution of the	
Austroalpine basement	S. 86
Kolb C.: Kristallchemische Untersuchung der Arrojaditgruppe am Beispiel von Sigismundit	S. 89
Kurka A.: IR-spektroskopische Untersuchungen im OH-Streckschwingungsbereich von	
Vesuvian und Grossular	<b>S. 90</b>
Ladenhauf C.: The timing of pre-alpine high-pressure metamorphism in the Eastern Alps:	
constraints from U-Pb SHRIMP dating of eclogite zircons from the austro-alpine	
Silvretta nappe	S. 92

Langthaler K. J.: Der geologische Rahmen und das Alter der Molybdänlagerstätte	
Alpeiner Scharte, Tirol	S. 94
Piber A.: Tectonometamorphic evolution of the austro-alpine nappes in the northern	
Zillertal area, Eastern Alps, Tyrol	<b>S</b> . 96
Puschnik P.: Hydrothermale Gangmineralisationen im Pluton von Valle del Cervo	
(Region Piemont, Italien)	S. 99
Topa D.: Mineralogy, crystal structure and crystal chemistry of the bismuthinite-	
aikinite series from Felbertal, Austria	S. 100
Treimer R. G.: IR-spektroskopische Untersuchungen im OH-Streckschwingungsbereich	
an den Kluftepidoten der Knappenwand, Untersulzbachtal, Salzburg, Austria	<b>S</b> . 102
Wilflingseder P.: Angewandte Mineralogie in Rauchgasentschwefelungsanlagen	S. 105

### Vereinsnachrichten

Tätigkeitsbericht über das Vereinsjahr 2001	S. 107
Bericht über die Mitarbeit der ÖMG in der CNMMN und der CHT im 20. Jahrhundert	
(Kommissionen der International Mineralogical Association, IMA) von F. Pertlik	S. 113

# Autorenhinweise

S. 121

# ORIGINALARBEITEN



#### IN MEMORIAM ADOLF MAX SEDLACEK (1909 – 1985)

von

#### Franz Pertlik

Institut für Mineralogie und Kristallographie Universität Wien, Geozentrum, Althanstrasse 14, A-1090 Wien

Die Geburt von Adolf Max Sedlacek fällt in eine Zeit, in der das Weiterbestehen der österreichisch-ungarischen Monarchie bereits in Frage gestellt war, da sich nationale Strömungen unter den Völkern der Kronländer deutlich abzeichneten. Gleichsam als Gegensatz war jedoch der Gedanke der Stabilität, die durch den obersten Souverän repräsentiert und im Bewußtsein der Menschen durch seine Person gleichsam garantiert war, in den Völkern verankert. Diese trügerische Sicherheit wurde durch den Mord an dem österreichischen Thronfolgerpaar im Jahr 1914 und in weiterer Folge durch den Beginn des Ersten Weltkrieges zerstört. Nach dem für Österreich so wenig ruhmreichen Ausgang des Krieges und den erniedrigenden Konditionen des Friedensvertrages von St. Germain blieb für das kleine Restösterreich von der einstigen Größe der k.u.k. Monarchie nur wenig übrig. Katastrophale wirtschaftliche Verhältnisse, Arbeitslosigkeit, Hunger und der Haß zwischen den verhärteten politischen Fronten prägten die Erste Republik, die politischen Unruhen nahmen zu. Am 4.3.1933 traten die drei Nationalratspräsidenten aus taktischen Gründen zurück, um mit ihrer Stimme bei einer abschließenden Abstimmung die eigene Fraktion zu stärken. Daraufhin erklärte die Regierung, daß das Parlament sich selbst aufgelöst hätte, und beschloß am 5.3.1933, die Staatsagenden ohne Parlament zu führen.

In dem sich aus dieser Konstellation heraus etablierten Ständestaat kam es im Februar 1934 zu bürgerkriegsähnlichen Kämpfen zwischen den paramilitärischen Organisationen "Heimwehr" und "Schutzbund" und in weiterer Folge zur Ermordung des Kanzlers Engelbert Dollfuß durch nationalsozialistische Putschisten im Juli 1934. In den folgenden Jahren nahm der Druck des nationalsozialistischen Deutschlands auf das kleine, wirtschaftlich schwache Österreich immer mehr zu und führte schließlich zum Einmarsch deutscher Truppen im Jahr 1938.

In dieser unruhigen Zeit hat Sedlacek seine Kindheit und Jugend verbracht und seine Studien betrieben. Nach seiner Promotion 1939 war ihm jedoch mangels Mitgliedschaft in einer nationalsozialistischen Organisation die Möglichkeit einer Habilitation an der Universität Wien de facto verwehrt. In den Jahren nach dem Zweiten Weltkrieg war Sedlacek wesentlich am Wiederaufbau eines geordneten akademischen Unterrichts beteiligt. In einem weniger von der Politik geprägten universitären Umfeld der Zweiten Republik bestanden für ihn gute Aussichten für eine erfolgreiche akademische Laufbahn, für die er einerseits eine erstklassige wissenschaftliche Qualifikation und andererseits entsprechende menschliche Qualitäten mitbrachte.

#### Lebenslauf

Adolf Max Sedlacek wird am 30. 10. 1909 in Schiltern, NÖ, geboren. Als Tag der Taufe ist in der Matrikel der römisch-katholischen Pfarre dieses Ortes der 31.10.1909 angegeben. [In der Matrikel ist Adolf als erster, Max als zweiter Taufname eingetragen. Während sämtliche erhobenen Dokumente diese zwei Vornamen anführen, werden einzig im Bestellungsantrag (Neubestellung als wissenschaftliche Hilfskraft) des Dekanates der philosophischen Fakultät der Universität Wien an das Ministerium für innere und kulturelle Angelegenheiten mit Datum 7.6.1939 die Vornamen Max Josef angeführt. Es scheint ein Irrtum vorzuliegen]. Den Besuch der zu dieser Zeit schulgeldpflichtigen Mittelschule hatten seine Großeltern mütterlicherseits ermöglicht. Am 20.6.1929 legt er an der "Landesrealschule Krems" die Reifeprüfung mit gutem Erfolg ab und immatrikuliert im Wintersemester 1930/31 an der Universität Wien. Am 24.12.1930 [sic!] besteht er die für gewisse Studien an der Philosophischen Fakultät vorgeschriebene Ergänzungsprüfung aus Latein. Das Interesse an der Naturwissenschaft, durch den Lehrplan an der Realschule gefördert, führt dazu, daß sich Sedlacek für eine Kombination der Studienfächer Naturgeschichte und Physik entschließt. Im Rahmen der Naturgeschichte sind es die Erdwissenschaften und hier die Petrographie, an der Universität von den Professoren Alfred Himmelbauer, Alexander Köhler, Hans Leitmeier und Arthur Marchet gelehrt, die ihn in ihren Bann zieht. (In Tabelle 1 sind die Lebensdaten der im Text erwähnten Personen angeführt.) Nach Abfassung einer Dissertation (siehe Schriftenverzeichnis) und deren Approbation legt Sedlacek am 3.3.1939 die Rigorosen bei den Prüfern Alfred Himmelbauer, Arthur Marchet und Kurt Ehrenberg mit dem Kalkül "ausgezeichnet" ab. Der philosophische Teil seiner Rigorosen wird mit dem Kalkül "gut" beurteilt. Seine Promotion zum Dr. phil. erfolgt am 16.3.1939. Am 29.11.1942 verehelicht er sich in der Pfarrkirche von Langenlois mit Franziska, geb. Höllrigl (\* 6.1.1915).

Ehrenberg, Kurt \* 22.11.1896 Wien, †6.10.1979 Wien; (THENIUS, 1980) Gabriel, Alfons \* 4.2.1894 Beraun, heute Beroun, Böhmen, † 28.5.1976 Wien; (EGGHARDT, 2000) Himmelbauer, Alfred \* 6.2.1884 Wien, † 18.4.1943 Wien; (MARCHET, 1943; RAAZ, 1943; TERTSCH, 1943; WALDMANN, 1943-1945) Köhler, Alexander \* 26.2.1893 Wien, † 14.12.1955 Wien; (RAAZ, 1958; SCHIENER, 1957; WALDMANN, 1958) Leitmeier, Hans \* 24.10 1885 Wien, † 9.6.1967 Wien; (ANGEL, 1968) Marchet, Arthur Gustav Karl Julius \* 18.9.1892 Innsbruck, † 30.5.1980 Oberalm, Salzburg

#### Tabelle 1

Lebensdaten der im Text erwähnten Personen mit Hinweisen auf Biographien und/oder Nekrologe (in runden Klammern)

Nach dem Zweiten Weltkrieg setzt Sedlacek seine Studien fort, und mit 2.7.1948 wird nach erfolgter Prüfung sein Antrag auf Ausübung des Lehramtes an Mittelschulen approbiert. Es wird ihm die Lehrbefugnis für Naturgeschichte (im Hauptfach) sowie für Physik (im Nebenfach) erteilt. Die wichtigsten Daten seiner beruflichen Laufbahn als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Wien bzw. am Bundesamt für Wasserwirtschaft in Petzenkirchen seien in Kurzform angeführt:

1.3.1935 bis 31.10.1939: Demonstrator am Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Wien (Vorstand: Alfred Himmelbauer).

1.11.1939 bis 31.3.1940: Wissenschaftliche Hifskraft und

ab 1.4.1940: Wissenschaftlicher Assistent am gleichnamigen Institut

1.10.1946: "Weiterbestellung" als Assistent an der Universität Wien.

Da Sedlacek nie Mitglied oder Anwärter der NSDAP (Nationalsozialistische Deutsche Arbeiterpartei) oder einer ihrer Gliederungen war (dies wird von ihm auch als Vorstandsmitglied der Wiener Mineralogischen Gesellschaft am 25.9.1947 in einer eidesstattlichen Erklärung schriftlich dargelegt), wird seine Anstellung an der Universität Wien problemlos verlängert.

31.5.1956: Ausscheiden aus dem Mitarbeiterstab der Universität Wien.

Mit Ende des Studien jahres 1956/57 tritt der Vorstand des Institutes für Mineralogie und Petrographie an der Universität Wien, der Ordinarius Hans Leitmeier, in den Ruhestand. Seine letzten Vorlesungen hält er im Sommersemester 1957. Bereits im Vorfeld der Nachbesetzung dieses Ordinariates kommt es zu Intrigen und Verleumdungen, denen Sedlacek durch zwei jüngere, in der Zwischenzeit verstorbene, wissenschaftliche Mitarbeiter am Institut ausgesetzt war. Er zieht daraus die Konsequenzen und wechselt freiwillig die Dienststelle. Hier sei bemerkt, daß das Ausscheiden aus dem Mitarbeiterstab der Universität Wien im Jahre 1956 für Sedlacek sicher kein leichter Entschluß war, da er stets eine positive Einstellung zu seinem Beruf als Lehrer hatte. Es wird von Zeitzeugen berichtet, daß er einen ausnehmend instruktiven Unterricht hielt und besonders wegen seiner Bereitschaft, den Studierenden in allen Belangen hilfreich zu sein, bei diesen sehr beliebt war.

19.11.1956: Eintritt in den Dienst des heutigen Bundeamtes für Wasserwirtschaft in Petzenkirchen, NÖ

1.9.1960: Übernahme in ein öffentlich-rechtliches Dienstverhältnis

1961: Übertragung der Leitung der Abteilung für Hydrogeologie und technische Geologie an diesem Bundesamt.

1.7.1961: Ernennung zum Oberkommissär

8.8.1970: Ernennung zum Oberrat

Neben der oben erwähnten Leitung einer Abteilung war er auch federführend an einem Erosionsforschungsprogramm beteiligt, welches im Auftrag des damaligen Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft in das Forschungsprogramm des Bundesamtes aufgenommen wurde. Seinem bibliophilen Interesse und seinem umfassenden Wissen ist auch der Ausbau der Bibliothek des Bundesamtes zu verdanken, welche er jahrelang leitete.

30. 9. 1974: Versetzung in den dauernden Ruhestand

Seine Verdienste um das Bundesamt wurden durch die Verleihung des "Goldenen Ehrenzeichens für Verdienste um die Republik Österreich" gewürdigt.

Neben seinem Studium ist Sedlacek im Jahre 1938 auch freier Mitarbeiter der Geologischen Bundesanstalt bzw. der Zweigstelle Wien der Reichsstelle für Bodenforschung. Sein Beitrag zu geologischen Aufnahmen im Raum Ybbs ist in einem Bericht, erschienen im Jahre 1939, zusammengefaßt. Seine Verbundenheit mit der Grundlagenforschung reißt auch in der Zeit von 1956 bis zu seiner Pensionierung nicht ab, wie anhand von geowissenschaftlichen Veröffentlichungen über Niederösterreich zu ersehen ist. Nach seinem Ausscheiden aus dem öffentlichen Dienst zieht sich Sedlacek weitestgehend von der Wissenschaft zurück. Er verstirbt am 20.6.1985 in Langenlois. In Abb. 1 ist ein Photo wiedergegeben, welches anläßlich seines 70. Geburtstages aufgenommen wurde.



Abbildung 1 Adolf Max Sedlacek im Alter von 70 Jahren. Original im Besitz der Familie.

#### Wissenschaftliche Tätigkeit

Leider zeichnet das Verzeichnis wissenschaftlicher Veröffentlichungen kein vollständiges Bild der tatsächlichen Arbeitsleistung von Sedlacek. Er war aus verantwortungsbewußter Gewissenhaftigkeit heraus ein Forscher, der nur nach wiederholter Prüfung sämtlicher Parameter seine Arbeiten der Öffentlichkeit vorstellte. Auf die von ihm erarbeiteten Ergebnisse konnte in der Vergangenheit verläßlich aufgebaut werden, und noch heute haben diese an Aktualität nichts verloren. Im Detail sei nun auf die einzelnen Veröffenlichungen eingegangen.

Der Arzt und Forscher Dr. Alfons Gabriel bereiste in den Jahren 1927, 1933 und 1937 weitestgehend unbekannte Gebiete des heutigen Irans (EGGHARDT, 2000). Von der Expedition im Jahre 1933 brachte er über einhundert Gesteinsproben mit, die er dem Vorstand des Mineralogisch-Petrographischen Institutes der Universität Wien, Alfred Himmelbauer, zu einer eingehenden chemischen, mineralogischen und petrographischen Bearbeitung zur Verfügung stellte. Himmelbauer überließ diese Gesteinsproben seinem Schüler Sedlacek, der diese im Rahmen seiner Doktorarbeit obgenannten Analysen zu unterziehen hatte. Die Ergebnisse, ausführliche mineralogische Beschreibungen und petrographische Charakterisierungen dieser Proben, teils verknüpft mit chemischen und physikalischen Analysen, werden in seiner Doktorarbeit sowie in zwei Artikeln in der periodischen Zeitschrift "Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen" vorgestellt. Bezeichnung und Klassifikation der in diesen Artikeln beschriebenen Gesteinsproben: Tiefen- und Ganggesteine (11 Stück), metamorphe Gesteine (17 Stück), Sedimentgesteine (34 Stück) und Ergußgesteine (52 Stück). Leider sind diese Proben durch Kriegseinwirkungen im Jahre 1945 vernichtet worden. In einem weiterführenden Artikel, veröffentlicht in den "Sitzungsberichten der Österreichischen Akademie der Wissenschaften", werden acht Sandproben ausführlich beschrieben, die Dr. Gabriel von seiner dritten Expedition 1937 aus dem Iran mitgebracht hatte. Neben dieser Dokumentation werden die von Sedlacek erarbeiteten Ergebnisse über diese Gesteine auch einem breiteren Publikum im Rahmen von Vorträgen, gehalten vor der Wiener (seit 1947 Österreichischen) Mineralogischen Gesellschaft, vorgestellt.

Wie Sedlacek in einem Artikel aus dem Jahre 1949 berichtet, besuchte er im Anschluß an eine "Hüttenbergexkursion" des Mineralogisch-Petrographischen Institutes auch den Feldspatbergbau der Fa. Holzmann in Spittal/Drau. Erstmals werden von ihm in diesem Bruch Beryllkristalle, Bruchstücke bis etwa 4.5 cm Ø von porzellanweißer Farbe, gefunden und optisch und chemisch charakterisiert. Vergleiche der Mineralparagenesen in diesem Bruch mit Paragenesen von Pegmatiten aus dem Waldviertel werden in zwei Publikationen aus den Jahren 1949 und 1950 angestellt.

Sowohl in der Zeit als Universitätsassistent als auch als wissenschaftlicher Mitarbeiter des Bundesamtes hat Sedlacek sich stets für die geowissenschaftliche Erforschung seiner engeren Heimat Niederösterreich interessiert. Berichte über geologische Aufnahmen im Rahmen des Kartenblattes Ybbs, mineralogische Notizen, aber auch Probleme wie die geochemische Unterscheidung von Para- und Orthoamphiboliten des Waldviertels, zählen zu den von ihm bearbeiteten Themata. Bodenkundliche Untersuchungen schließen den Bogen seiner weitgesteckten geowissenschaftlichen Interessen.

Aus der Zeit seiner Tätigkeit am Bundesamt ist aufgrund einer Aufgabenstellung, unterschiedlich zu jener eines Universitätsinstitutes, seine wissenschaftliche Aktivität in einer nicht vergleichbaren Form dokumentiert. Im Rahmen seiner Leitung des Institutes für Hydrogeologie und technische Geologie wurden von ihm kulturtechnische Feldaufnahmen erstellt, die in Form von unveröffentlichen Gutachten vorliegen. Der Wert dieser Gutachten ist für die wirtschaftliche Entwicklung von Regionen jedoch sicher nicht geringer einzuschätzen als Grundlagenforschung und Veröffentlichung von Ergebnissen in internationalen wissenschaftlichen Journalen.

#### Mitarbeit in der Wiener (ab 1947 Österreichischen) Mineralogischen Gesellschaft

Sedlacek wurde als Student am 9.12.1935 in den Verein aufgenommen. Er wurde am 26.6.1939 in den Vorstand berufen und bekleidete ab diesem Zeitpunkt bis 1944 das Amt eines Kassenwarts. Auch nach dem Zweiten Weltkrieg, nach Rückkehr aus französischer Gefangenschaft im Juni 1946, wirkte er bis zum Jahre 1947 im Vorstand mit (HAMMER, 2001; HAMMER & PERTLIK, 2001). In einer zweiten Amtsperiode im Vorstand des Vereines von 1952 bis 1957 war er in den Jahren 1955 und 1956 als Schriftführer tätig. Sedlacek war bis zu seinem Ableben Mitglied der Gesellschaft. Jedoch nicht nur die Administration, sondern auch das Vermitteln von wissenschaftlichen Ergebnissen war eine seiner selbstgestellten Aufgaben im Verein. Dies sei abschließend durch die Wiedergabe einer Vortragseinladung dokumentiert (wörtlich):

Österreichische Mineralogische Gesellschaft Wien I., Burgring 7. Vortragsprogramm für April 1954. Montag, den 5. April im Hörsaal 16 der Wiener Universität, 18 Uhr: Dr. Max S e d I a c e k , Petrographische Ergebnisse der Forschungsreise Dr. A. G a b r i e I s in die südliche Lut und Persisch-Belutschistan. Für den Vorstand: H. Leitmeier.

#### Schriftenverzeichnis von Adolf Max Sedlacek

#### 1939

Petrographische Beobachtungen an den von A. Gabriel gesammelten Gesteinen aus Persien. Dissertation, eingereicht an der Universität Wien. Promotion: 16.3.1939.

#### 1936

Über die von Dr. A. Gabriel aus Persien mitgebrachten Eruptivgesteine. Tschermaks Min. Petr. Mitt. 47, 400-401. 1937

gemeinsam mit H. Zapfe: Kristallin- und Eruptivscherlinge im Flysch bei Hütteldorf. Verh. d. Geol. B.-A., Jg. 1937, 215-219.

#### 1939

Bericht für 1938 von Dr. A. M. Sedlacek über geologische Aufnahmen im Raume des Kartenblattes Ybbs (4745). Verh. d. Zweigst. Wien d. Reichsstelle f. Bodenforsch., Jg. 1939, 83-84.

#### 1940

Petrographische Beobachtungen an den von A. Gabriel gesammelten Gesteinen aus Persien. Erster Teil. Tschermaks Min. Petr. Mitt. 51, 261-293.

Petrographische Beobachtungen an den von A. Gabriel gesammelten Gesteinen aus Persien. Zweiter Teil. Tschermaks Min. Petr. Mitt. 51, 295-388.

Ein Spessartitgang bei Engabrunn (Niederdonau). Tschermaks Min. Petr. Mitt. 52, 278-281.

#### 1949

Ein neues Beryllvorkommen in Spittal a. d. Drau, Krt. Karinthin 7, 142-143.

Neue Mineralvorkommen im niederösterreichischen Waldviertel. Verh. Geol. B.-A., Jg. 1949, 133-136. 1950

Mineralogische Notizen aus dem niederösterreichischen Waldviertel, I. Tschermaks Min. Petr. Mitt. 1, 353-360. Einige ergänzende Bemerkungen über den Beryll von Spittal a. d. Drau, Kärnten. Karinthin 9, 195. 1955

Sande und Gesteine aus der südlichen Lut und Persisch-Belutschistan. Sitzungsber. Österr. Akad. Wiss., Math.-naturw. Kl. Abt. I, 164, 607-658.

#### 1956

Petrographische Ergebnisse der Forschungsreise Dr. A. Gabriels in die südliche Lut und Persisch-Belutschistan. Tschermaks Min. Petr. Mitt. 5, 412-413.

#### 1963

gemeinsam mit F. Blümel: Über die Zusammensetzung, die physikalischen Eigenschaften und die Melioration einiger schwerer, schwarzerdeähnlicher Auböden (Smonitza) aus Nieder- und Oberösterreich.

Mitt. d. Deutsch. Bodenkund. Gesell. 1, 111-120.

#### 1965

gemeinsam mit I. Janda und E. Schroll: Zum Problem der geochemischen Unterscheidung von Para- und Orthoamphiboliten am Beispiel einiger Vorkommen des Waldviertels und der Ostalpen. Tschermaks Min. Petr. Mitt. 10, 552-572.

#### Dank

Für die Hilfe bei der Erfassung von Fakten und Daten erlaubt sich der Autor folgenden Institutionen und Personen seinen Dank auszusprechen: den Mitarbeitern des Bundesamtes für Wasserwirtschaft in Petzenkirchen (NÖ), und hier besonders dem Leiter des Institutes für Kulturtechnik und Bodenwasserhaushalt, Universitätsprofessor Dipl. Ing. Dr. E. Klaghofer, Herrn Hochwürden Pfarrer Berthold Bauer, Pfarre Gobelsburg (NÖ), den Professoren an der Universität Wien, Friedrich Koller, Erich Schroll und Josef Zemann, sowie den Mitarbeitern des Archivs der Universität Wien. Weiters sei gedankt den Nachfahren von Sedlacek, im besonderen seiner Enkeltochter Frau Renate Tscheppen, für wertvolle biographische Hinweise.

#### Literatur

ANGEL, F. (1968): Hans Leitmeier. - Almanach Österr. Akad. Wiss. 117, 285-301.

- EGGHARDT, H. (2000): "Alfons Gabriel" in: Österreicher entdecken die Welt. Pichler Verlag GmbH & Co. KG, Wien.
- HAMMER, V.M.F. (2001): Sonderschau zum Thema "100 Jahre (Wiener) Österreichische Mineralogische Gesellschaft ÖMG" Mitt. Österr. Miner. Ges. 146, 397-406.
- HAMMER, V.M.F. & PERTLIK, F. (2001): Ein Beitrag zur Geschichte des Vereines "Wiener Mineralogische Gesellschaft" (27. März 1901 24. November 1947). Mitt. Österr. Miner. Ges. 146, 407-416.
- MARCHET, A. (1943): Dem Gedächtnis Alfred Himmelbauers. Tschermaks Min. Petr. Mitt. 55, III-VIII.
- RAAZ, F. (1943): Alfred Himmelbauer zum Gedenken. N. Jb. Min. Geol. Pal., Monatshefte 1943, 164-167.
- RAAZ, F. (1958): Alexander Köhler †. Worte treuen Gedenkens. Tschermaks Min. Petr. Mitt. 6, 3-12.
- SCHIENER, A. (1957): In memoriam Prof. Dr. phil. Alexander Köhler. Ann. Naturhist. Mus. Wien 61, 6-7.
- TERTSCH, H. (1943): Alfred Himmelbauer. Almanach Akad. Wiss. Wien 93, 202-208.
- THENIUS, E. (1980): Kurt Ehrenberg, 22.11.1896 6.10.1979. Mitt. Österr. Geol. Ges. 73, 255-260.
- WALDMANN, L. (1943-1945): Zur Erinnerung an Alfred Himmelbauer. Mitt. Geol. Ges. Wien, 36.-38, 295-296.
- WALDMANN, L. (1958): Alexander Köhler. Mitt. Geol. Ges. Wien 50, 369-383.

bei der Redaktion eingegangen: 4. Jänner 2002 Manuskript angenommen: 18. Jänner 2002

## IR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN IM OH-STRECKSCHWINGUNGSBEREICH AN DEN KLUFTEPIDOTEN DER KNAPPENWAND, UNTERSULZBACHTAL, SALZBURG, AUSTRIA

von

#### **Robert Georg Treimer**

Institut für Mineralogie und Kristallographie Universität Wien, Geozentrum, Althanstrasse 14, A-1090 Wien

#### Einleitung

Die Fundstelle der weithin bekannten Epidote der Knappenwand befindet sich in Epidotamphiboliten der sogenannten Knappenwandmulde, die als Teil der paläozoischen bzw. Unteren Schieferhülle (Habachserie) am Nordrand des mittleren Tauernfensters gelegen ist. Die Epidote zeichnen sich durch ihre außerordentliche Formenfülle aus und werden nach SEEMANN (1987) in 4 unterschiedliche Generationen eingeteilt, die sich durch ihr Größenwachstum, ihren Formenreichtum und ihre Qualität ableiten lassen.

Die Kristallstruktur des Epidots (Abb. 1) besteht nach DOLLASE (1971) aus zwei verschiedenen Ketten von Oktaedern: einer einfachen Kette aus M(2)-Oktaedern, über gemeinsame Kanten miteinander verknüpft, und einer weiteren Kette aus M(1)-Oktaedern, ebenfalls über gemeinsame Kanten miteinander verbunden, zusätzlich aber mit abwechselnd, peripher angegliederten M(3)-Oktaedern. Beide Oktaederketten verlaufen parallel zur b-Achse.

Das H-Atom ist in der Epidotstruktur als kationische Wasserstoffbrücke gebunden, einerseits über eine kürzere, stärkere, kovalente Atombindung an O(10) und andererseits über eine längere und schwächere Wasserstoffbindung an O(4); damit stellt diese Wasserstoffbrücke eine zusätzliche Verbindung zwischen den Oktaederketten M(1) und M(2) dar. Abb. 2 zeigt die Wasserstoffbrücke und ihre Umgebung. Drei Kationen, jeweils um O(10) und O(4), bilden hier eine flache trigonale Pyramide, deren Spitze ein ideale Position für eine OH-Gruppe darstellt. Aufgrund der geringeren Bindungsstärke bevorzugt die OH-Gruppe die Punktlage O(10) gegenüber der Punktlage O(4).

Die Wasserstoffbrücke ist, wie üblich, nicht gerade sondern gewinkelt, denn der Wasserstoff nimmt aufgrund der elektrostatischen Abstoßung eine größtmögliche Distanz zum Ca und zum Fe ein und bewirkt somit die Bildung dieses Winkels. Für einen Epidot mit 0.81 Fe p.f.u. beträgt der Winkel 166.9°, bei einer Distanz O(10)-H<sup>+</sup> von 0.9753 Å und H<sup>+</sup>-O(4) von 1.964 Å (KVICK et al., 1988). Die Abstände und der Winkel sind aber nicht fix, sondern variieren mit dem Fe-Gehalt im Epidot. Der Ersatz von Al<sup>3+</sup> durch Fe<sup>3+</sup> bedeutet eine Zunahme der Distanz O(10)-O(4), verbunden damit, dass das Proton näher zum O(10) rückt, weil die Wasserstoffbrücke zum O(4) länger und damit schwächer wird.



Abb. 1 Die Kristallstruktur des Epidots nach DOLLASE (1971).



Abb. 2 Die Wasserstoffbrücke und ihre Umgebung nach KVICK et al. (1988).

Die Veränderungen des Fe-Gehaltes lassen sich IR-spektroskopisch sehr gut beobachten, denn mit steigendem Fe-Gehalt steigt auch die Wellenzahl der OH-Streckschwingung. Eine höhere Wellenzahl bedeutet eine höhere Anregungsenergie für die OH-Streckschwingung und dies ist ebender Fall, wenn H<sup>+</sup> näher am O(10) sitzt. Je nach Umgebung der beteiligten Sauerstoff-Atome ergeben sich somit entsprechende Aufspaltungen der OH-Streckschwingungsbanden.

Ein Hauptteil dieser Arbeit beschäftigt sich daher mit einem IR-spektroskopischen Vergleich von Epidoten der Knappenwand unterschiedlicher Klüfte und Generationen. Als Probenmaterial wurden Epidote aus drei Klüften (5, 15, 25) ausgewählt, in denen alle vier Epidot-Generationen (SEEMANN, 1987), die sich durch ihre Morphologie deutlich unterscheiden, ausgebildet sind. Zusätzlich wurden noch Epidote anderer Fundstellen mit einbezogen.

Die Unterschiede, die durch die IR-Spektroskopie dabei deutlich gemacht werden können, beziehen sich auf den Fe-Gehalt der einzelnen Kristalle, denn je nach Fe-Gehalt stellen sich, wie erwähnt, entsprechende Wellenzahlen der OH-Streckschwingung ein. Durch unterschiedliche Probenpräparationen und Messtechniken wurden die Epidote der Knappenwand und der anderen Fundstellen miteinander verglichen und die Unterschiede in bezug auf den Fe-Gehalt herausgearbeitet. Ebenso werden die charakteristischen Farbzonierungen, die sich im Dünnschliff durch unterschiedliche Interferenzfarben zeigen und auf Fe-Inhomogenitäten zurückzuführen sind, untersucht.

Ein weiterer wesentlicher Punkt ist die Festlegung des Extinktionskoeffizienten und die Analyse der Absorptionsbande der OH-Streckschwingung. Durch die Herstellung von Ultradünnschliffen war es möglich, Schliffe von 2  $\mu$ m und darunter herzustellen, die erforderlich waren, um eindeutige und klare Absorptionsspektren zu erhalten.

Damit konnte im zweiten Hauptteil der vorliegenden Arbeit, neben der Analyse des Absorptionsverhaltens in den jeweiligen kristallographischen Richtungen, der Extinktionskoeffizient festgelegt werden und eine Analyse der Absorptionsbande der OH-Streckschwingung durchgeführt werden, zu deren Interpretation auch ein 1.2  $\mu$ m-Ultradünnschliff eines Klinozoisits analysiert wurde.

#### Experimentelles

Die IR-Messungen wurden an einem FTIR-Spektrometer (Perkin-Elmer 1760 X) durchgeführt, wobei alle Untergrund- (Background) und Probemessungen mit 115 scans, bei einer Auflösung von 4 cm<sup>-1</sup>, gemessen wurden. Da das Hauptinteresse auf die OH-Streckschwingung gerichtet war, wurde der zu messende Wellenzahlbereich mit 4000–2500 cm<sup>-1</sup> festgelegt, bzw. 4600–2500 cm<sup>-1</sup> zur Untersuchung der OH-Kombinationsschwingung.

Für die Pulvennessungen wurden aus dem Probenmaterial, nach Verdünnung mit der 300-fachen Menge an KBr, Presslinge hergestellt und mit der Mikrofokussiereinrichtung (Beam Condensor) und dem internen TGS-Detektor gemessen.

Für die Messungen an Einkristall-Schliffen wurden von den Proben orientierte Schliffe nach (010) angefertigt, und bei einer Probe noch zusätzlich Schnitte nach (100) und (001) zur Erfassung der räumlichen IR-Absorptionsfigur. Die Schliffe wurden über das IR-Mikroskop und den externen MCT-Detektor gemessen.

Zur Präparation der Ultradünnschliffe wurde aufgrund der sehr guten Spaltbarkeit des Minerals mit aufgeklebten Proben gearbeitet. Dazu wurde ein etwa 20  $\mu$ m dickes Epidot-Plättchen mittels UHU-HART, der keine störenden Absorptionsbanden im relevanten Wellenzahlbereich zeigt, auf einen Glasträger geklebt und anschließend in den  $\mu$ m-Bereich herunterpoliert.

Die exakte Schliffdicke der Ultradünnschliffe wurde nach den abgeschlossenen IR-Messungen am REM ermittelt. Dazu wurde auf die Glasscheibe mit dem Epidot bzw. Klinozoisit-Plättchen eine weitere Glasscheibe aufgeklebt und dieses "Sandwich" am IR-Messpunkt durchgeschnitten und poliert, sodass in guter Näherung der IR-Messpunkt und der REM-Messpunkt zur Stärkenmessung in Übereinstimmung lagen.

Zur Untersuchung der Farbzonierungen wurden quantitative EDX-Analysen durchgeführt, wobei die eingebauten Standards des Analyseprogramms der EDX-Analytik verwendet wurden. Zum Kalibrieren wurde ein Almandin mit exakt bekannter Zusammensetzung herangezogen, wobei Si, Al, Fe und Ca geringfügig angepasst wurden, während Ti und Mn unverändert gelassen wurden. Die Formel wurde auf 25 Sauerstoffe berechnet (26 O für die doppelte Epidot-Formel minus  $H_2O$ ).

#### Ergebnisse

Die untersuchten Knappenwand-Epidote verschiedener Generationen der Klüfte 5, 15, 25 sind im Spektrenvergleich sehr ähnlich, und doch konnte gezeigt werden, dass deutliche Unterschiede im Fe-Gehalt auftreten. Wie aus Tab.1 hervorgeht, ist der Fe-Gehalt in Kluft 25 mit ca. 0.75–0.78 Fe p.f.u. geringer als in den beiden anderen Klüften mit etwa 0.78–0.82 Fe p.f.u. (Kluft 15) und 0.80–0.84 Fe p.f.u. (Kluft 5).

Als Grundlage für die Zuordnung des Fe-Gehaltes zu den jeweiligen Wellenzahlen wurde der von LANGER & RAITH (1974) ermittelte Zusammenhang für Epidot-Pulverproben zwischen der Wellenzahl der OH-Streckschwingung und dem Fe-Gehalt nach der linearen Regression  $\overline{v} = 3326 + 48$ . Fe p.f.u herangezogen.

Deutlich schwanken auch die Fe-Gehalte im Kristall selber. So konnten an der Probe E0532 Unterschiede im Bereich von 0.77-0.83 Fe p.f.u. mittels EDX-Analyse festgestellt werden (Abb. 3 und Tab. 2). Diese Probe zeigt auch sehr typisch die charakteristischen Farbzonierungen der Knappenwand-Epidote, welche schließlich auf diese unterschiedlichen Fe-Gehalte zurückzuführen sind. An einer weiterenProbe E0524 konnten noch deutlichere Fe-Gehalt-Unterschiede zwischen 0.74 und 0.84 Fe p.f.u. festgestellt werden (Abb. 4 und Tab. 3). Auf den BSE-Bildern der Abb. 3 und 4 erscheinen die Bereiche mit den schwereren Elementen (mehr Fe) heller gegenüber den Bereichen mit leichteren Elementen (weniger Fe).

Aufgrund der starken Absorption der IR-Strahlung im OH-Streckschwingungsbereich konnte bei Einkristallschliffen, im Bereich von 95 µm bis auf wenige µm Schliffdicke, die maximale Absorption parallel [001] nicht exakt beobachtet werden. Daher war es notwendig Ultradünnschliffe herzustellen, um der starken Absorption entgegenzuwirken und ein eindeutiges Absorptionsspektrum der OH-Streckschwingung zu erhalten.

Von einem Epidot mit einem Fe-Gehalt von 0.77 Fe p.f.u. wurde ein solcher Ultradünnschliff angefertigt, dessen exakte Schliffstärke am REM mit  $2.0 \pm 0.2 \mu m$  gemessen wurde.

Probe	Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]	Fe p.f.u.
E0511	3364	0.80
E0521	3365	0.82
E0531	3364	0.80
E0533	3366	0.84
E0543	3365	0.82
E1511	3364	0.80
E1522	3363	0.78
E1531	3365	0.82
E1543	3364	0.80
E2511	3363	0.78
E2521	3362	0.75
E2531	3362	0.75

Ebenso wurde von einem Klinozoisit mit einem Fe-Gehalt von 0.33 Fe p.f.u. ein Ultradünnschliff hergestellt, dessen Schliffdicke mit  $1.2 \pm 0.2 \,\mu$ m bestimmt wurde (Abb. 5).

Tab. 1

Wellenzahlen der OH-Streckschwingung und entsprechender Fe-Gehalt von Epidot-Pulverproben der Knappenwand unterschiedlicher Klüfte und Generationen.





	1	2	3	4	5
Si	2.99	3.00	2.99	3.00	3.00
Ti		0.01			
Al	2.20	2.21	2.23	2.18	2.15
Fe	0.80	0.77	0.77	0.81	0.83
Ca	2.00	1.98	2.00	2.01	2.01
Mn	0.01	0.02	0.02		0.01







Abb. 4
BSE-Bildausschnitt der Probe E0524 mit den Meßpunkten 1-3

	1	2	3
Si	2.98	3.00	2.99
Ti			
Al	2.17	2.19	2.25
Fe	0.84	0.80	0.74
Ca	2.01	2.01	2.02
Mn	0.02		0.02

Tab. 3 EDX-Analyse: Formeleinheiten an drei ausgewählten Meßpunkten der Probe E0524.





Epidot-Plättchen mit einer Stärke von 2 μm (links) und Klinozoisit-Plättchen mit einer Stärke von 1.2 μm (rechts) zwischen den beiden Glasträgern (außen) in 6000-facher Vergrößerung.

In weiterer Folge wurde die Lage des OH-Dipols überprüft und dessen Orientierung parallel [001] in Übereinstimmung mit IR-Daten von HANISCH & ZEMANN (1966) sowie Neutronenbeugungs-Daten (KVICK et al., 1988) bestätigt.

Die Bestimmung des integralen molaren Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon_i$  erbrachte für den Epidot einen Wert von 88983 l. mol<sup>-1</sup>. cm<sup>-2</sup> und für den Klinozoisit einen Wert von l. mol<sup>-1</sup>. cm<sup>-2</sup>. Damit kann die von LIBOWITZKY& ROSSMAN (1997) aufgestellte Beziehung zwischen dem Extinktionskoeffizienten und der Wellenzahl der OH-Streckschwingung sehr gut bestätigt werden.

Die Analyse der OH-Streckschwingung erbrachte das Ergebnis, dass mehrere Banden entsprechend der unterschiedlichen O(4)-Umgebungen die Hauptbande ergeben. Es wird in diesem Modell davon ausgegangen, dass Änderungen, die die Lage der OH-Streckschwingung beeinflussen, nur auf Seiten des Akzeptor-Sauerstoffes O(4) stattfinden. Die Umgebung des Donator-Sauerstoffes O(10) wird mit 2 Al auf M(2) und Ca auf A(1) als fix angenommen, da nur bei hohen Fe-Gehalten um I Fe p.f.u. sehr geringe Anteile auf M(2) zu erwarten sind und Ca-Ersatz nur auf A(2) stattfindet (BONAZZI & MENCHETTI, 1995; GIULI et al., 1999).

Die Epidot-OH-Hauptbande bei 3365 cm<sup>-1</sup> setzt sich demnach, bei dem gegebenen Fe-Gehalt von 0.77 Fe p.f.u. der untersuchten Probe, aus drei Banden zusammen (Abb. 6, 3-Peak-Modell). Bandenlage (1) bei 3360 cm<sup>-1</sup> resultiert aus der O(4)-Umgebung mit drei Al, jeweils zwei auf M(1) und ein weiteres Al auf M(3). Bandenlage (2) bei 3370 cm<sup>-1</sup> repräsentiert die O(4)-Umgebung mit den beiden Al auf M(1) und einem Fe in M(3), welche bei dem gegebenen Fe-Gehalt die am häufigsten realisierte O(4)-Umgebung darstellt und dessen Peak sich auch mit einer entsprechend hohen Intensität niederschlägt. Bandenlage (3) bei 3375 cm<sup>-1</sup> ergibt sich unter der Annahme, dass geringe Anteile von Fe auch in M(1)-Oktaeder eingebaut sind; damit ist eine weitere O(4)-Umgebung mit je einem Fe und Al auf M(1) und einem Fe auf M(3) möglich.

Die Analyse der OH-Hauptbande des Klinozoisits brachte eine etwas komplexere Situation zu Tage, denn das Spektrum ließ sich nämlich nicht entsprechend den zwei zu erwartenden O(4)-Umgebungen aufschlüsseln.

Nach Mössbauer-spektroskopischen Untersuchungen von FEHR & HEUSS-ASSBICHLER (1997) wurden bei Epidoten mit mittleren Fe-Gehalten zwischen 0.5 und 0.7 Fe p.f.u. und Epidoten/Klinozoisiten mit geringen Fe-Gehalten zwischen unter 0.5 Fe p.f.u. für Fe<sup>3+</sup> zwei verschiedene M(3)-Positionen festgestellt, die sich durch unterschiedliche Nahordnungen, M(3) und M(3)', auszeichnen. Diese Beobachtung wird durch die Existenz von Mischungslücken entlang der Mischkristallreihe Klinozoisit-Epidot erklärt, in deren Bereichen der Kristall nicht aus einer einzelnen homogenen Phase, sondern aus zwei entmischten Phasen im Nano-Bereich besteht.



Abb. 6 3-Peakmodell der OH-Streckschwingung des Epidots.

Der untersuchte Klinozoisit mit 0.33 Fe p.f.u. liegt damit im Bereich der ersten Mischungslücke, und dessen Hauptbande der OH-Streckschwingung konnte auch nur im Sinne zweier entmischter Phasen zufriedenstellend analysiert werden.

Demnach ergeben sich für die OH-Hauptbande des Klinozoisits insgesamt vier Bandenlagen (Abb. 7, 4-Peak-Modell bzw. Mischungslücken-Modell). Für die eine entmischte Phase M(3) lassen sich die Bandenlage (1) für die O(4)-Umgebung mit jeweils zwei Al auf M(1) und einem Al auf M(3) und die Bandenlage (2) für die O(4)-Umgebung mit zwei Al auf M(1) und einem Fe auf M(3) analysieren.

Beide Banden haben die gleiche Intensität, somit sind beide Umgebungen gleich häufig vertreten, was bedeutet, dass diese entmischte Phase einen Fe-Gehalt von 0.5 Fe p.f.u. aufweist. Analog dazu lassen sich für die zweite entmischte Phase M(3)' ebenfalls die Bandenlagen (1) und (2) mit den entsprechenden O(4)-Umgebungen ableiten, der Fe-Gehalt ist aber mit nur mehr 0.1 bis 0.15 Fe p.f.u. deutlich geringer.



Abb. 7

4-Peakmodell (Mischungslücken-Modell) der OH-Streckschwingung des Klinozoisits auf der Basis von zwei Phasen M(3) und M(3)'

#### Diskussion

Die Analyse der OH-Streckschwingung des Epidots und des Klinozoisits geht in erster Linie von den möglichen Umgebungen der an der OH-Gruppe beteiligten Sauerstoffe aus. Die zentrale Frage dabei ist die nach der Fe-Besetzung der verschiedenen Oktaeder. In Anlehnung an u.a. DOLLASE (1973) oder BONAZZI & MENCHETTI (1995) wurde davon ausgegangen, dass bis 0.7 Fe p.f.u. alles Fe nur in M(3)-Oktaeder eingebaut wird und erst bei höheren Fe-Gehalten auch geringe Fe-Anteile in M(1)-Oktaeder eingebaut werden. Nur bei sehr hohen Fe-Gehalten um 1 Fe p.f.u. können auch geringfügige Fe-Anteile in M(2)-Oktaedern erwartet werden.

Bei dem untersuchten Epidot mit 0.77 Fe p.f.u. wurde daher davon ausgegangen, dass kein Fe in M(2)-Oktaeder eingebaut ist und somit die Umgebung auf der Akzeptor-Sauerstoff-Seite unverändert bleibt. Dem möglichen geringen Fe-Anteil auf M(1) wurde mit dem kleinen Peak (3) (Abb. 6) Rechnung getragen, der sicherlich spekulativ ist, jedoch eine Verbesserung des r-Wertes gegenüber dem Modell ohne diesen Peak zur Folge hatte. Somit erscheint für den Epidot diese 3-Peak-Variante am wahrscheinlichsten.

Die Bandenaufspaltung der OH-Streckschwingung beim Klinozoisit konnte nur mit dem Mischungslücken-Modell zufriedenstellend gefittet werden, welches von unterschiedlichen Nahordnungen M(3) und M(3)' und damit Nanodomänen ausgeht. Diese bisher nur durch HRTEM beobachteten Nanodomänen in den Bereichen der Mischungslücken konnten offenbar daher erstmals auch durch die IR-Spektroskopie aufgezeigt werden.

Auf Basis dieser Arbeit wären nun weiterführende Arbeiten interessant. Durch detaillierte Reihenuntersuchungen, am besten an synthetischen Kristallen der Mischkristallreihe Klinozoisit-Epidot mit genau bekannten Fe-Gehalten, durchgehend von 0.0-1.0 Fe p.f.u., ließen sich sehr leicht die Bereiche der Mischungslücken eingrenzen, der Einbau von Fe in M(1) abstecken und darüber hinausgehend auch die Verhältnisse der Bandenaufspaltungen und Bandenverschiebungen studieren, die bei hohen Fe-Gehalten um 1 Fe p.f.u. auftreten, wo dann auch Veränderungen auf der O(10)-Donator-Sauerstoff-Seite zu erwarten sind.

#### Literatur

- BONAZZI, P. & MENCHETTI, S. (1995): Monoclinic members of the epidote group: effects of the Al'Fe<sup>3+</sup> Fe<sup>2+</sup> substitution and of the entry of REE<sup>3+</sup>. Min. Pet., 53, 133-153.
- DOLLASE, W. A. (1971): Refinement of the crystal structures of epidote, allanite and hancockite. Amer. Min., 56, 447-464.
- DOLLASE, W. A. (1973): Mössbauer spectra and iron distribution in the epidote-group minerals. Z. Krist., 138, 41-63.
- FEHR, K. T. & HEUSS-ASSBICHLER, S. (1997): Intracrystalline equilibria and immiscibility along the join clinozoisite-epidote: An experimental and <sup>57</sup>Fe Mössbauer study. - N. Jb. Min., Abh., 172, 43-67.
- GIULI, G., BONAZZI, P. & MENCHETTI, S. (1999): Al-Fe disorder in synthetic epidotes: a single-crystal X-ray diffraction study. - Amer. Min., 84, 933-936.
- HANISCH, K. & ZEMANN, J. (1966): Messung des Ultrarot-Pleochroismus von Mineralen. IV. Der Pleochroismus der OH-Streckfrequenz in Epidot. - N. Jb. Min., Mh., Jg. 1966, 19-23.
- KVICK, A., PLUTH, J. J., RICHARDSON, J. W & SMITH, J. V. (1988): The ferric ion distribution and hydrogen bonding in epidote: a neutron diffraction study at 15 K. - Acta Cryst., B44, 351-355.
- LIBOWITZKY, E. & ROSSMAN, G. R. (1997): An IR absorption calibration for water in minerals. Amer. Min., 82, 1111-1115.
- SEEMANN, R. (1987): Epidotfundstelle Knappenwand; Geschichte Geologie Mineralien. Mit einem Beitrag über den Kupferbergbau im Untersulzbachtal. - 2. Aufl., Verlag Doris Bode, Haltern, BRD, 48 S.

bei der Redaktion eingegangen: 2. April 2002 Manuskript angenommen: 22. Mai 2002

# Vorträge





#### KATHODOLUMINESZENZ-MIKROSKOPIE UND -SPEKTROSKOPIE IN DEN GEO- UND MATERIALWISSENSCHAFTEN

von

#### Jens Götze

Institut für Mineralogie TU Bergakademie Freiberg, Brennhausgasse 14, D-09599 Freiberg

Vortrag vor der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft gehalten am 11. 3. 2002 in Wien, am 12. 3. 2002 in Graz und am 13. 3. 2002 in Leoben

#### Abstract

The present study summarizes results of cathodoluminescence (CL)-microscopy and -spectroscopy applied to minerals and materials. CL can be used both in a purely descriptive way to detect and distinguish different minerals or mineral generations by their variable CL colours or as an effective method for spatially resolved analysis of point defects in solids by spectral CL measurements. The cathodoluminescence emission is in all cases either related to lattice defects (e.g., electron defects on broken bonds, vacancies or radiation induced defects) and/or to trace activator ions such as REE<sup>2+/3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Mn<sup>3+</sup>, Pb<sup>3+</sup>, Cu<sup>3+</sup>, Sn<sup>3+</sup> or uranyl groups. CLspectroscopy is an outstanding method to characterize the degree of purity of materials or to detect trace elements in natural and synthetic minerals. In this way, alterations, diffusion of trace elements or formation of new phases are successfully detectable even in the case of materials with heterogeneous texture and high contents of non-crystalline phases.

#### Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit zeigt grundlegende Resultate beim Einsatz von Kathodolumineszenz (KL) -Mikroskopie und -Spektroskopie zur Untersuchung von Mineralen und Werkstoffen. Grundsätzlich kann die KL abbildend eingesetzt werden, um verschiedene Minerale oder Mineralgenerationen nachzuweisen und zu differenzieren, oder als effektive Methode zur ortsaufgelösten Analyse von Punktdefekten in Festkörpern mittels spektraler KL Messungen. Die Lumineszenzemission wird hervorgerufen durch Gitterdefekte (z.B. Elektronendefekte an abgerissenen Bindungen, Leerstellen oder strahlungsinduzierten Defekten) und/oder Aktivatoren in Form von eingebauten Spurenelementen wie z.B. REE<sup>2+/3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Mn<sup>3+</sup>, Pb<sup>3+</sup>, Cu<sup>3+</sup>, Sn<sup>3+</sup> oder Uranylgruppen. Spektrale KL ist eine hervorragende Methode, um die Reinheit von Feststoffen zu prüfen oder um Spurenelemente in natürlichen und synthetischen Mineralen nachzuweisen. Dadurch ist es möglich, Alterationen, Diffusion von Spurenelementen oder Phasenneubildungen nachzuweisen, auch in sehr heterogenen Materialien mit hohen Anteilen nichtkristalliner Komponenten.

#### Einleitung

Als Lumineszenz bezeichnet man die Emission elektromagnetischer Strahlung vom ultravioletten (UV) über den sichtbaren (VIS) bis zum infraroten (IR) Spektralbereich infolge einer vorangegangenen Anregung durch Energieabsorption (MARFUNIN, 1979). Entsprechend der Art der Anregung können verschiedene Typen der Lumineszenz unterschieden werden, wie z.B. Photolumineszenz (Anregung durch Licht), Thermolumineszenz (thermische Anregung), Kathodolumineszenz (Anregung durch einen Elektronenstrahl) oder Chemolumineszenz (exotherme Reaktionsenergie aus chemischen Prozessen). Lumineszenzerscheinungen werden sowohl in Gasen, Flüssigkeiten, als auch in Festkörpern beobachtet. Aufgrund sehr unterschiedlicher Lumineszenzeigenschaften von Mineralen werden Lumineszenzuntersuchungen intensiv zur Analyse und Charakterisierung von Zusammensetzung und Struktur mineralischer Werkstoffe eingesetzt. Insbesondere der kombinierte Einsatz von spektralen Lumineszenzuntersuchungen mit anderen analytischen Methoden (z.B. Elektronen Spin Resonanz, Absorptionsspektrometrie) ermöglicht nicht nur den Nachweis von substituierten Ionen, Molekülen und anderen Defektzentren in Festkörpern, sondern auch die Bestimmung von Valenz, Koordination und lokaler Symmetrie der eingebauten Ionen. Aufgrund dieser Vorzüge haben sich Lumineszenzuntersuchungen als analytische Standardmethoden in vielen Bereichen der Wissenschaft und Industrie etabliert und Lumineszenzeigenschaften von Mineralen haben vielseitige Anwendungen gefunden. In der vorliegenden Arbeit sollen einige dieser Vorzüge von KL-Mikroskopie und -Spektroskopie bei der Untersuchung von Mineralen und Werkstoffen präsentiert werden.

#### Grundlagen der Lumineszenz

Eine prinzipielle Erklärung des Phänomens Lumineszenz ist die Umwandlung verschiedener Energieformen in sichtbares Licht. Obwohl die Gesamtheit der ablaufenden physikalischen Prozesse komplex ist, lassen sich die folgenden grundlegenden Vorgänge unterscheiden: (1) Absorption der Anregungsenergie und Überführung des Systems in einen angeregten Zustand, (2) Transformation und Transfer der Anregungsenergie und (3) Emission von Licht und Relaxation des Systems in einen unangeregten Zustand (MARFUNIN, 1979). Die Lumineszenzprozesse können schematisch durch das Vorhandensein verschiedener Energienivagus in Kristallan beschrieben uurden. Häufer versundete Medelle eind einerseite der Kon-

niveaus in Kristallen beschrieben werden. Häufig verwendete Modelle sind einerseits das Konfigurationskoordinaten-Modell und zum anderen das Band-Band-Rekombinationsmodell.

#### Konfigurationskoordinaten-Modell

Das Konfigurationskoordinaten-Modell ist aus der Molekülphysik übernommen und charakterisiert das Lumineszenzzentrum als ein System von vibronischen und elektronischen Zuständen (Abb. 1). Im Grundzustand befindet sich das Elektron auf dem Vibrationsniveau n = 0. Aus diesem Niveau erfolgt durch Zuführung der Anregungsenergie  $E_a$  der Übergang in den angeregten Zustand, wobei Maximum und Bandbreite der Absorptionsbande durch die Mitte des Grundniveaus n = 0 sowie deren Potentialverlauf bestimmt werden. Entsprechend dem Franck-Condon-Prinzip sind diese Elektronenübergänge senkrecht, da sie mit  $\Delta t \sim 10^{-16}$  s wesentlich schneller ablaufen als die Vibrationsperioden mit  $\Delta t \sim 10^{-13}$  s.



#### Abb. 1

Konfigurationskoordinaten-Modell mit den Parametern Energie E und Konfigurationskoordinate r zur Darstellung von Lumineszenzübergängen nach dem Franck-Condon-Prinzip (mod. nach YAKOBI & HOLT, 1992). Die Anregung aus dem Grundzustand und dem Vibrationsniveau n = 0 mit der Anregungsenergie E<sub>a</sub> resultiert in einer Absorptionsbande mit der Energie E<sub>a</sub>. Die Relaxation des Systems erzeugt eine Emissionsbande mit der Energie E. E. kennzeichnet die Energiedifferenz zwischen den Grundniveaus n = 0 bzw. m = 0 im Grundzustand und im angeregten Zustand.

Nach der Absorption relaxiert das System unter Emission von Phononen in das unterste Schwingungsniveau des angeregten Zustandes m = 0 und das Elektron kehrt strahlend mit der Emissionsenergie  $E_e$  über einen Franck-Condon-Übergang in den Grundzustand zurück. Die Breite und Lage der Emissionsbande ist vom Potentialverlauf des angeregten Zustandes abhängig, die Energiedifferenz zwischen  $E_a$  und  $E_e$  wird als Stokes-Verschiebung bezeichnet. Ein strahlungsloser Übergang ist über den Schnittpunkt der beiden Potentialkurven möglich, was z.B. die Löschung der Lumineszenz bei hohen Temperaturen erklärt (thermische Anregung von m = 0bis zum Energieniveau des Schnittpunktes).

#### Band-Band-Rekombinationsmodell

Das aus der Festkörperphysik hervorgegangene Bändermodell basiert auf der Annahme von getrennten Bereichen der Elektronenenergie (sog. Energiebänder), die durch eine Bandlücke voneinander getrennt sind (Abb. 2). Mit dem Bändermodell lassen sich Prozesse unter Beteiligung freier Ladungsträger, wie elektronische und optische Übergänge, beschreiben. Die Struktur eines idealen Kristalls führt zur Ausbildung eines Valenz- und eines Leitungsbandes ohne zusätzliche Energieniveaus. Bei der Rekombination eines Elektrons aus dem Leitungsband mit einem Elektronenloch im Valenzband (Abb. 2a) entspricht die freiwerdende Energie dem Betrag der Bandlücke ( $h \cdot v = E_{LB} - E_{VB}$ ). Dieser Vorgang wird auch als fundamentale oder intrinsische Lumineszenz bezeichnet.

Durch Störungen der idealen Kristallstruktur (Realstruktur) kommt es zur Ausbildung weiterer Energieniveaus, die sich in der Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband befinden. Zwischen diesen zusätzlichen Energieniveaus und den Bandkanten kommt es zu optischen Übergängen (Abb. 2b-f), die weitere Emissionsbanden im Lumineszenzspektrum erzeugen. Diese Lumineszenzzentren in Festkörpern sind entweder reine Gitterdefekte (z.B. Elektronen-Loch-Zentren) oder extrinsische Defekte durch Spurenelementeinbau. Bezüglich ihrer elektronischen Struktur werden die Lumineszenzzentren klassifiziert in:  (1) Ionen der Übergangsmetalle (z.B. Mn<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>), (2) Ionen der Seltene-Erden-Elemente (REE<sup>2+/3+</sup>), (3) Aktiniden (insbesondere das Uranyl Ion UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>), (4) Schwermetalle (z.B. Pb<sup>2+</sup>),
 (5) Elektronen-Loch-Zentren (Molekül Ionen S<sup>2-</sup>, O<sup>2-</sup>, F-Zentren) und (6) Kristallphosphore vom ZnS Typ (Sphalerit, Zinnabarit, Realgar) (MARFUNIN, 1979). Größere Defekte wie Dislokationen oder Cluster können ebenfalls am Lumineszenzprozess beteiligt sein.



#### Abb. 2

Bändermodell zur Darstellung von Lumineszenzübergangen zwischen bzw. innerhalb Valenz und Leitungsband in Halbleitern und Isolatoren (modifiziert nach KREBETSCHEK et al., 1998).

(a) Interbandübergang durch Rekombination eines Elektrons aus dem Leitungsband mit einem Loch im Valenzband. Die Energie des Photons entspricht hier der Energie der Bandlücke und wird als intrinsische Lumineszenz bezeichnet. (b-d) Für die Übergänge (b) bis (d) sind Störstellen im Gitter verantwortlich, die Energieniveaus innerhalb der Bandlücke besetzen. Sie werden entsprechend bevorzugter Elektronenabgabe oder -aufnahme als Donatoren bzw. Akzeptoren bezeichnet. (e) Elektronenübergang innerhalb einer geschlossenen Störstelle (z.B. REE<sup>3+</sup> Ion).

Aufgrund der Wechselwirkungen von Aktivatorionen mit dem umgebenden Kristallfeld wird ein Teil der Anregungsenergie in das Kristallgitter transferiert, was in einer Verschiebung der Lage der Emissionsbande in Richtung größerer Wellenlängen im Vergleich zur Absorptionsbande führt (Stokes-Verschiebung). Die Stärke des Kristallfeldes wird ausgedrückt durch die Kristallfeldaufspaltung  $\Delta = 10$  Dq und beeinflusst sowohl den Betrag der Bandenverschiebung als auch die Halbwertsbreite der Emissionsbande. Faktoren, die die Größe von  $\Delta$  beeinflussen, sind der Typ der Kationen, die Art der Liganden, die Atomabstände, die Symmetrie des lokalen Kristallfeldes, Druck und/oder Temperatur (BURNS, 1993).

#### Charakteristika der Emissionsspektren

In Abhängigkeit von der Stärke des Kristallfeld-Einflusses können sich die spektralen Charakteristika der KL-Emissionen signifikant unterscheiden. Dabei können die folgenden grundlegenden Schlussfolgerungen getroffen werden:

1. Wenn die elektronischen Energieniveaus der Absorption und Emission nicht oder nur sehr schwach vom lokalen Kristallfeld beeinflusst sind, erfolgt nur eine schwache Aufsplittung der Energieniveaus und die resultierende Lumineszenzemission ist durch scharfe Peaks und das Fehlen einer Stokes-Verschiebung gekennzeichnet. Das ist z.B. der Fall für die meisten dreiwertigen Ionen der Seltenen-Erden-Elemente, bei denen die Elektronenübergänge in den 4f-Orbitalen durch die Elektronenschalen der 5s- und 6p-Orbitale abgeschirmt sind. Folglich sind die Emissionspeaks charakteristisch für jedes REE<sup>3+</sup> Ion, relativ unabhängig von der Kristall-struktur des Wirtsminerals (Abb. 3a).



Abb. 3

Einfluss des Kristallfeldes auf die Form und Lage der Emissionsbanden in Kathodolumineszenz-Spektren: (a) scharfe Emissionspeaks von REE<sup>3+</sup> mit mehr oder weniger konstanter Peaklage, unabhängig von der Kristallstruktur des Wirtsminerals (kein Einfluss des Kristallfeldes);

(b) breite Emissionsbanden, die eine Verschiebung der Bandenlage des Emissionsmaximums in Abhängigkeit von der Kristallstruktur des Minerals aufweisen. Die Lage der Emissionsbande von Fe<sup>3+</sup> in Plagioklasen verschiebt sich in Abhängigkeit vom lokalen Kristallfeld.

2. Wenn die Elektronenübergänge in Energieniveaus stattfinden, die relativ stark durch das Kristallfeld beeinflusst sind, zeigen die Emissionsspektren breite Banden (Abb. 3b). Aufgrund der Abhängigkeit der Stokes-Verschiebung von der Stärke des Kristallfeldes variiert die Lage der Emissionsbande für ein Aktivatorion von Mineral zu Mineral und ist spezifisch für die Kristallstruktur des Wirtsminerals. Damit kann ein Aktivatorion (z.B.  $Mn^{2+}$ , Fe<sup>3+</sup>) unterschiedliche Emissionsspektren erzeugen. So resultiert z.B. der veränderte Kristallfeld Parameter in Karbonaten in einer Verschiebung der  $Mn^{2+}$  Emissionsbande und somit auch in einer veränderten KL-Farbe: Aragonit = grün ( $\lambda_{max} \sim 560$  nm), Kalzit = gelb ( $\lambda_{max} = 605-610$  nm), Magnesit = rot ( $\lambda_{max} \sim 655$  nm).

Natürliche Proben enthalten oftmals eine Vielzahl verschiedener Lumineszenz-Zentren, was in komplexen Emissionsspektren resultiert, die häufig schwierig zu interpretieren sind. Dazu kommen Wechselwirkungen zwischen zwei oder mehreren Aktivatoren im Kristallgitter, die durch Energietransfer von einem Ion zum anderen zur Veränderung der Emissionsspektren führen können. Diese Prozesse können in einer Sensitivierung oder Unterdrückung von Lumineszenzemissionen führen und müssen deshalb vor allem bei quantitativen Messungen berücksichtigt werden. Weitere Details zu grundlegenden Lumineszenzmechanismen und Eigenschaften verschiedener Materialien sind in der Literatur zusammengefasst (z.B. MARFUNIN, 1979; WAYCHUNAS, 1988; YACOBI & HOLT, 1990; BURNS, 1993).

#### Instrumentation

Kathodolumineszenz tritt beim Beschuss einer Festkörperoberfläche mit einem Elektronenstrahl auf und kann daher an einer Vielzahl von Elektronenstrahlgeräten beobachtet werden. Die Eindringtiefe der Elektronen und damit die Anregungstiefe der KL im Kristall hängt von der Energie der Elektronen ab (10–20 keV) und liegt im allgemeinen im Bereich von 2–8 mm. Durch kontrollierte Messbedingungen kann jedoch die Anregungstiefe definiert eingestellt werden, so dass eine Analyse von Tiefenprofilen möglich ist. Im allgemeinen ist die KL-Intensität proportional zu Anregungsspannung und Strahlstrom, wird aber durch eine mögliche Zerstörung der Probe während des Elektronenbeschusses limitiert (WAYCHUNAS, 1988; REMOND et al., 1992). Erste Beobachtungen mittels KL wurden bei der Nutzung einer Elektronenstrahl-Mikrosonde als Anregungsquelle realisiert. Gegenwärtig existieren eine Reihe verschiedener KL-Detektoren für den Einsatz im Rasterelektronenmikroskop (REM) oder an der Mikrosonde. Hierbei können die Proben bei hoher Vergrößerung analysiert werden, so dass beim Einsatz von REM-KL Geräten eine hohe Ortsauflösung erreicht wird (Abb. 4). Die Kopplung eines KL-Detektors am REM ermöglicht außerdem, die KL-Bilder mit BSE- und SE-Abbildungen zu vergleichen und Mikroanalysen durchzuführen.

Die Kombination der KL mit einem Lichtmikroskop wurde in den sechziger Jahren erstmals in den Geowissenschaften umgesetzt (SIPPEL, 1965; SMITH & STENSTROM, 1965). Die Elektronenquelle ist direkt an einem Standard-Polarisationsmikroskop montiert und erlaubt damit die wechselseitige Beobachtung im KL-Modus und im polarisierten Licht. Die Elektronenkanone am KL-Mikroskop kann dabei als sogenannte "Kaltkathode" vorliegen, wo die Elektronen zwischen Kathode und Anode in einem ionisierten Gas erzeugt werden, oder als "Heißkathode", in der der Elektronenstrahl aus einem geheizten Filament stammt (MARSHALL, 1988).



Abb. 4

Vergleich verschiedener Mikrofotos von REM-KL (links) und KL-Mikroskopie (rechts). Die REM-Abbildungen zeigen SE-, BSE- und KL-Mikrofotos eines Zirkons. Die Internstrukturen sind nur mittels BSE und KL sichtbar und zeigen ein reverses Intensitätsverhalten. Der Vergleich der Mikrofotos eines hydrothermalen Quarzes mit Polarisationsmikroskopie und KL verdeutlicht, dass KL-Interstrukturen und Wachsturnszonierungen (gelb und blau lumineszierende Zonen) sichtbar macht, die mit konventioneller Mikroskopie nicht nachweisbar sind.

Die Heißkathoden-Geräte erzeugen eine höhere KL-Intensität, wodurch vor allem die Untersuchung schwach lumineszierender Minerale ermöglicht wird (GÖTZE, 1998). Der Vorteil der KL-Mikroskope gegenüber den REM-KL Geräten besteht vor allem in der direkten Beobachtung der echten Lumineszenzfarben, wodurch eine optimale Kontrastierung der Proben und ein Vergleich mit lichtoptischen Untersuchungen möglich ist (Abb. 4). Eine Gegenüberstellung wichtiger analytischer Parameter von KL-Mikroskopie und REM-KL ist in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Mehrzahl der Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit wurde mit einem Heißkathoden-Lumineszenz-Mikroskop (HC1-LM) im Hochvakuum (< 10–6 bar), mit einer Anregungsspannung von 14 kV und einer Stromdichte von ca. 10 mA/mm<sup>2</sup> durchgeführt (NEUSER et al., 1995). Für die Untersuchungen wurden die Proben als polierte Dünnschliffe präpariert und mit Kohlenstoff bedampft, um elektrische Aufladungen während des Elektronenbeschusses zu vermeiden. Die Dokumentation erfolgte über eine adaptierte digitale Farbkamera (KAPPA 961-1138 CF 20 DXC mit Peltier-Kühlung). KL-Spektren wurden mittels eines EG&G-Gitterspektrographen mit CCD-Detektor aufgezeichnet, der durch ein Glasfaserkabel an das KL-Mikroskop angekoppelt wurde.

Parameter	REM-KL	KL Mikroskopie
Probe	polierte Probe	polierter Dünn-(Dick-)schliff
Elektronenstrahl	fokussiert, Scan Modus	defokussiert, stationär
Elektronenquelle	Filament	Filament ("Heißkathode") oder
		ionisiertes Gas ("Kaltkathode")
Beschleunigungsspannung	20 kV	14 kV
Strahlstrom	0.5–15 nA	0.1–0.5 mA
Vakuum	< 106 bar	< 10-6 bar
Optik	Spiegeloptik	Glasoptik
Spektralbereich	200800 nm (UV-IR)	380-1200 nm (Vis-IR)
Spot Spektralanalyse	ca. 1 mm	ca. 30 mm
Abbildung	panchromatisch	echte Lumineszenzfarben
	(Graustufen)	
Auflösung	<< 1 mm	l-2 mm
Analytische Kombination	SE, BSE, EDX (WDX)	Polarisationsmikroskop
	Kühltisch	

#### Tabelle 1

Vergleich wichtiger analytischer Parameter von KL-Mikroskopie und REM-KL.

#### Anwendungen

Die Kathodolumineszenz hat sich in vielen Bereichen der Geo- und Materialwissenschaften als Standardmethode etabliert (z.B. MARSHALL, 1988; REMOND et al., 1992; GÖTZE, 2000a; PAGEL et al., 2000). Wichtige Einsatzgebiete umfassen zum Beispiel die Identifizierung und Quantifizierung verschiedener Phasen in Gesteinen und technischen Produkten, die Analyse der Realstruktur und Kristallchemie von Festkörpern (Defekte, Interstrukturen, Wachstumszonierungen, Spurenelementverteilungen, etc.), die mikrostrukturelle Charakterisierung von Gesteinen und Werkstoffen oder die Rekonstruktion von Prozessen der Mineralbildung und Alteration.

#### Identifizierung und Quantifizierung von Mineralphasen

Generell können Isolatormaterialien und Halbleiter Lumineszenz zeigen. Eine Vielzahl von Mineralen aus allen Mineralklassen besitzt typische Lumineszenzeigenschaften, die eine schnelle Identifizierung mittels KL-Mikroskopie ermöglichen (Tabelle 2). Dies ist von besonderem Interesse, wenn es sich um sehr feinkörnige Proben handelt oder die zu unterscheidenden Minerale sehr ähnliche optische oder kristallografische Eigenschaften aufweisen. So können selbst akzessorische Minerale oft schnell aufgrund ihrer intensiven Lumineszenz erkannt werden, selbst wenn sich nur einzelne Körner im untersuchten Probenbereich befinden. Im Gegensatz dazu luminiszieren Fe-Minerale und eisenreiche Proben ( ab ca. 1-2 % Fe-Gehalt) nicht und können damit nicht für Lumineszenzuntersuchungen genutzt werden.

Ein weiteres interessantes Fakt ist die Tatsache, dass die KL-Eigenschaften von Mineralen in vielen Fällen sehr stark von den spezifischen Bildungsbedingungen abhängen. Die Kenntnis der typomorphen Lumineszenzcharakteristika kann deshalb sehr effizient für die Rekonstruktion von Prozessen der Mineralbildung und Alteration genutzt werden.

Mineralklasse	Minerale
Elemente	Diamant
Sulfide	Sphalerit
Oxide	Korund, Kassiterit, Periklas
Halogenide	Fluorit, Halit
Sulfate	Anhydrit, Alunit
Phosphate	Apatit
Karbonate	Kalzit, Aragonit, Dolomit, Magnesit
Silikate	Feldspat, Quarz, Zirkon, Kaolinit, Zeolithe
Technische Produkte	synthetische Minerale, Keramik, Gläser, etc.

Tabelle 2 Wichtige Minerale bzw. Mineralgruppen mit Kathodolumineszenz.

Eines der ersten Anwendungsgebiete war die Nutzung der typischen KL-Eigenschaften detritischer Quarze für die Provenance-Analyse klastischer Sedimente ZINKERNAGEL, 1978). Daneben können mit Hilfe der KL Kristallisationsabfolgen rekonstruiert, detritische von authigenen Komponenten unterschieden oder Alterationserscheinungen nachgewiesen werden (Abb. 5).



Abb. 5

Diagenetische Veränderungen in Quarzkörnern eines Sandsteins; der Vergleich von Polarisationsmikroskopie und KL verdeutlicht, dass die sekundären Alterationen nur mittels KL sichtbargemacht werden können. Viele technische Mineralphasen in Keramik, Gläsern, Feuerfestmaterial oder Biomaterialien weisen ebenfalls charakteristische Lumineszenzeigenschaften auf, die eine effiziente Untersuchung von Phasenverteilungen sowie Phasenumbildungen und -neubildungen ermöglichen. Die KL kann vor allem in den Bereichen optimal eingesetzt werden, wo hohe Gehalte an nichtkristallinen Phasen, niedrige Phasenkonzentrationen oder extrem heterogene Materialien den Einsatz anderer Analysenmethoden einschränken. In diesen Fällen stellt die KL eine wirkungsvolle Ergänzung zu konventionellen analytischen Methoden wie Polarisationsmikroskopie, Röntgendiffraktometrie, Rasterelektronenmikroskopie oder Mikrosonde dar (GÖTZE, 2000b).

Die Kombination von KL-Mikroskopie und computergestützter Bildanalyse gestattet es, die Vorteile dieser beiden Verfahren bei der Modalanalyse von natürlichen Gesteinen und technischen Produkten zu nutzen (GÖTZE & MAGNUS 1997). Die mit KL erzeugten kontrastreichen Farbabbildungen können mittels Bildanalyse effizient quantitativ ausgewertet werden, wobei zusätzliche Informationen zu Textur, Korngrößenverteilung, Kornform, Porenraum, etc. erhalten werden.

#### Realstruktur und Spurenelementverteilung in Mineralen und Werkstoffen

Von den Mineralen und Mineralgruppen, die KL-Emissionen aufweisen, sind insbesondere die Silikate, Karbonate und Phosphate intensiv untersucht worden, da sie als wichtige gesteinsbildende Komponenten auftreten. Daneben spielen diese Minerale eine wichtige Rolle als Rohstoffe, in Werkstoffen oder Biomaterialien.



#### Abb. 6

KL-Mikrofoto eines Fluorits, der deutliche Wachstumszonierungen aufweist. Der Vergleich der Emissionsspektren in den Zonen 1 (hellgrüne KL) und 2 (dunkelblaue KL) verdeutlicht, dass die verschiedenen KL-Farben vor allem durch unterschiedliche Aktivierung durch REE<sup>3+</sup>-Ionen hervorgerufen wurden.

Die Aktivierung der Lumineszenz in diesen Mineralen ist entweder gebunden an substituierende Spurenelemente wie Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Eu<sup>2+</sup>, REE<sup>3+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> oder Sn<sup>2+</sup>, und/oder an Elektronenzentren in Verbindung mit Gitterdefekten.

Der enge Zusammenhang zwischen kristallchemischen Eigenschaften und den KL-Charakteristika der Minerale und Werkstoffe stellt die Grundlage für detaillierte Untersuchungen zu Internstrukturen, Wachstumszonierungen und der räumlichen Verteilung von Spurenelementen in Festkörpern dar, die mit anderen Methoden nicht nachweisbar sind (Vgl. Abb. 3). Derartige nachgewiesene Heterogenitäten oder Zonierungen können nachfolgend sehr effizient mit lokaler KL-Spektroskopie (Abb. 6) oder anderen analytischen Methoden mit hoher Ortsauflösung wie Mikrosonde, PIXE, SIMS, Laser Ablation ICP-MS oder SHRIMP untersucht werden (Abb. 7). Daneben wurden in den letzten Jahren erste Versuche unternommen, die KL-Spektroskopie direkt zur quantitativen Bestimmung bestimmter Spurenelemente in Mineralen zu entwickeln (z.B. HABER-MANN et al., 1998).

Abb. 7

Kopplung der Kathodolumineszenz mit ortsaufgelöster Analytik:

(a) KL-Mikrofoto einer Achatprobe von Schlottwitz (BRD) mit zugeordneten Sauerstoffisotopen-Werten, die mittels Laser Ablation Isotopenanalyse in den einzelnen Zonen ermittelt wurden (Daten aus GÖTZE et al., 2001).

(b) Detritischer Zirkon mit reliktischem Kern und neugewachsener Hülle; die U/Pb-Altersdatierungen wurden in den beiden Zonen mittels SHRIMP-Analyse realisiert (Daten aus GÖTZE et al., 1999).



KL wird ebenso zur Analyse von Defekten in natürlichen und synthetischen Kristallen eingesetzt, die nicht ausschließlich an Spurenelemente gebunden sind. So ist die KL eine hervorragende Methode, um Schädigungen durch radioaktive Strahlung in Mineralen nachzuweisen. Daneben wurden eine ganze Reihe von Untersuchungen an SiO<sub>2</sub> Materialien für optische und elektronische Einsatzgebiete durchgeführt, deren Eigenschaften sehr stark durch Elektronenzentren an Gitterdefekten beeinflusst werden (z.B. STEVENS KALCEFF & PHILLIPS, 1995). In diesen Fällen können Informationen zur Realstruktur vor allem durch eine Kombination von zeitaufgelöster KL-Spektroskopie mit Elektronen Spin Resonanz (ESR) gewonnen werden (Abb. 8).



#### Fig. 8

Zeitaufgelöstes KL-Emissionsspektrum von Quarz, welches das veränderliche Verhalten der Emissionsbanden unter dem Elektronenstrahl verdeutlicht. Durch den Elektronenbeschuss werden Defektzentren im Quarz mit Elektronen gefüllt und sind danach nicht mehr lumineszenzaktiv.

#### Schlußfolgerungen und Ausblick

Kathodolumineszenz (KL) hat sich aufgrund spezifischer analytischer Einsatzmöglichkeiten als Standardmethode in den Geo- und Materialwissenschaften etabliert. KL kann als abbildendes mikroskopisches Verfahren zur Identifizierung und Unterscheidung verschiedener Minerale oder Mineralgenerationen oder zur ortsaufgelösten Analyse von Punktdefekten in Festkörpern mittels spektraler KL-Messungen eingesetzt werden. Die Gitterdefekte, die zur Lumineszenz führen, können dabei reine Kristalldefekte sein (z.B. Leerstellen, gestörte Bindungen) oder an Spurenelemente gebundene extrinsische Defekte verkörpern.

Für ein besseres Verständnis der Prozesse, die zur Lumineszenz führen, werden sich zukünftige Forschungsarbeiten vor allem auf zwei Richtungen fokussieren. Zum einen sollen Untersuchungen an dotierten synthetischen Mineralen die Zusammenhänge zwischen spezifischen Punktdefekten und charakteristischen Lumineszenzeigenschaften weiter klären. Andererseits sollen systematische Analysen von Mineralen, die unter definierten Bedingungen gebildet wurden, zum besseren Verständnis der die KL beeinflussenden Faktoren führen. In beiden Fällen sind die KL-Untersuchungen mit anderen spektroskopischen Methoden und ortsaufgelöster Spurenelement-Analytik zu koppeln, um detaillierte Informationen zur Realstruktur der Festkörper zu erhalten.

Neue Untersuchungsgebiete bieten sich vor allem im Bereich der Materialwissenschaften, wo die KL ein großes Potential zur Reinheitsprüfung von Werkstoffen, dem Nachweis von Phasenumwandlungen und Diffusionsprozessen oder zur Untersuchung von nichtkristallinen Materialien besitzt.

#### Literatur

- BURNS, R. G. (1993): Mineralogical applications of crystal field theory. Cambridge University Press, 2nd ed., Cambridge, 551 p.
- GÖTZE, J. (1998): Principle and advantages of cathodoluminescence microscopy. Europ. Micr. Anal. 55: 21-23.
- GÖTZE, J. (2000a): Cathodoluminescence microscopy and spectroscopy in applied mineralogy. Freiberger Forschungshefte C 485, TU Bergakademie Freiberg, 128 S.
- GÖTZE, J. (2000b): Cathodoluminescence in applied geosciences. In: PAGEL, M., BARBIN, V., BLANC, PH.
  & OHNENSTETTER, D. (eds.): Cathodoluminescence in geosciences. Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York Tokyo, 457-477.
- GÖTZE, J. & MAGNUS, M. (1997): Quantitative determination of mineral abundance in geological samples using combined cathodoluminescence microscopy and image analysis. Europ. J. Miner., 9, 1207-1215.
- GÖTZE, J., KEMPE, U., HABERMANN, D., NASDALA, L., NEUSER, R. D. & RICHTER, D. K. (1999): Highresolution cathodoluminescence combined with SHRIMP ion probe measurements of detrital zircons. -Miner. Mag., 63, 179-187.
- GÖTZE, J., TICHOMIROWA, H., FUCHS, H., PILOT, J. & SHARP, Z. D. (2001): Geochemistry of agates: a trace element and stable isotope study. Chem. Geol., 175, 523-541.
- HABERMANN, D., NEUSER, R. & RICHTER, D. K. (1998): Low limit of Mn<sup>2+</sup>-activated cathodoluminescence of calcite: state of the art. Sed. Geol., 116, 13-24.
- KRBETSCHEK, M. R., GÖTZE, J., DIETRICH, A. & TRAUTMANN, T. (1998): Spectral information from minerals relevant for luminescence dating. - Radiat. Meas., 27, 695-748.
- MARFUNIN, A.S. (1979): Spectroscopy, luminescence and radiation centres in minerals. Springer-Verlag, Berlin, 352 p.
- MARSHALL, D.J. (1988): Cathodoluminescence of geological materials. Unwin-Hyman, Boston, 146 p.
- NEUSER, R.D., BRUHN, F., GÖTZE, J., HABERMANN, D. & RICHTER, D. K. (1995): Kathodolumineszenz: Methodik und Anwendung. - Zbl. Geol. Paläont., Teil I, H. 1/2, 287-306.
- PAGEL, M., BARBIN, V., BLANC, P. & OHNENSTETTER, D., eds. (2000): Cathodoluminescence in geosciences. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 514 p.
- REMOND, G., CESBRON, F., CHAPOULIE, R., OHNENSTETTER, D., ROQUES-CARMES, C. & SCHVOERER, M. (1992): Cathodoluminescence applied to the microcharacterization of mineral materials: A present status in experimentation and interpretation. - Scann. Micr., 6, 23-68.
- SIPPEL, R.F. (1965): Simple device for luminescence petrography. Rev. Scient. Instr., 36, 556-558.
- SMITH, J.V. & STENSTROM, R.C. (1965): Electron-excited luminescence as a petrological tool. J. Geol., 73, 627-635.
- WAYCHUNAS, G. A. (1988): Luminescence, X-ray emission and new spectroscopies. In: HAWTHORNE, F. C. (ed.). Spectroscopic methods in mineralogy and geology. - Rev. Miner., 18, 639-664.
- YACOBI, C. & HOLT, D. B. (1990): Cathodoluminescence microscopy of inorganic solids. Plenum, New York, 292 p.
- ZINKERNAGEL, U. (1978): Cathodoluminescence of quartz and its application to sandstone petrology. Contr. Sed., 8, 1-69.

bei der Redaktion eingegangen: 29. April 2002 Manuskript angenommen: 15. Mai 2002

# **EXKURSIONEN**



MITT.ÖSTERR.MINER.GES. 147 (2002)

# A GEOLOGICAL EXCURSION TO THE MESOZOIC SEDIMENTS OF THE ABAY BASIN (BLUE NILE), RECENT VOLCANICS OF THE ETHIOPIAN MAIN RIFT AND BASEMENT ROCKS OF THE ADOLA REA, ETHIOPIA

by

# A. Mogessie, K. Krenn, J. Schaflechner, U. Koch, T. Egger, B. Goritchnig, B. Kosednar, H. Pichler, L. Ofner, D. Bauernfeind, S. Tadesse<sup>1</sup>, K. Hailu<sup>2</sup> & M. Demessie<sup>2</sup>

Institute of Mineralogy and Petrology University of Graz, Austria <sup>1</sup>Department of Geology and Geophysics Addis Ababa University, Ethiopia <sup>2</sup>Ethiopian Institute of Geological Surveys Ethiopia

#### **1. GENERAL INTRODUCTION**

The field excursion to Ethiopia took place from April 5 to 22, 2001. Ethiopia has a varied geology and spectacular topography with the major East African Rift cutting its plateau into two halves. The areas visited are i) the Blue Nile Gorge (the river Abay Gorge as locally known) containing a complete stratigraphy of the Ethiopian geology starting with a Precambrian rock unit at the base overlain by a thick sequence of Mesozoic sediments capped by the Tertiary trap basalts making up the Ethiopian plateau; ii) the Main Ethiopia Rift containing a number of lakes and geothermal fields and iii) the Adola gold belt including the Kenticha tantalum-bearing pegmatites (Fig. 1). Nine earth science students (7 from the University of Graz and 2 from the Mining University of Leoben) took part in this excursion. The nine students were divided into three groups. The first group (K. Krenn, B. Kosednar and T. Egger) was responsible for the report on the Blue Nile gorge and the road geology from Addis Ababa towards the Ethiopian Rift; the second group (U. Koch, B. Goritschnig and L. Ofner) wrote the report on the Ethiopian rift and the third group (J. Schaflechner, H. Pichler and D. Bauernfeind) was responsible for the report on the Adola belt and the Kenticha pegmatites. A geological excursion guide was compiled by Dr. Solomon Taddesse of the Addis Ababa University which was used during the excursion. The present report is compiled and edited by A. Mogessie using the student reports, the excursion guide and literature data.



#### Figure 1

Location of the excursion routes (I. Blue Nile Gorge – Addis Ababa, II. Addis Ababa – Awasa, Rift Valley, III. Adola Belt). See Fig. 17 for details.

# 2. INTRODUCTION TO THE GEOLOGY OF ETHIOPIA

The basement upon which all the younger formations were deposited contains the oldest rocks in the country, the Precambrian, with ages of over 600 million years. They are exposed in areas where the younger cover rocks have been eroded away. The Precambrian contains a wide variety of sedimentary, volcanic and intrusive rocks which have been metamorphosed to varying degrees. The basement in the south and west, where granitic rocks and gneisses predominate, has been higher metamorphosed than the Precambrian sequences in the north which is metamorphosed to greenshist facies.

The Basement rocks contain most of the presently known metallic deposits of Ethiopia. In particular, the gold deposits of the northern, western and southern provinces all occur in the same rock units, where they are associated with fracturing, quartz reefs or sulphides. Under favorable conditions these deposits have given rise to major placer deposits along river beds, as in the Kibre Mengist-Adola area. Similarly occurrences of potentially exploitable talc and nickel deposits are associated with ultrabasic bodies, and in a layered body of this type platinum mineralisation occurs at Yubdo in Welega Province.

At the end of the Precambrian time uplift occurred, which was followed by a long period of erosion. Sediments which were deposited during the Palaeozoic time interval, which lasted some 375 million years, have been largely removed by erosion, except for shales and deposits partly of glacial origin laid down in northern Ethiopia towards the end of this period. Subsidence occurred in the Mesozoic, which began some 225 million years ago, and a shallow sea spread initially over the south-eastern part of Ethiopia and then extended farther north and west as the land continued to subside. As a consequence sandstone was deposited. Deposition of mudstone and limestone followed as the depth of water increased. In western Ethiopia sedimentation ended with the deposition of clay, silt, sand and conglomerate brought in from the land as the sea receded due to uplift of the landmass. In the southeast gypsum and anhydrite were precipitated on intertidal flats. Again there was a fresh invasion of the sea in the south-east in Late Mesozoic times during which the sequence of sedimentation was repeated, ending with the precipitation of gypsum and anhydrite. The same cycle of sedimentation was repeated in the south east in the Ogaden during the Tertiary period. It ended with the deposition of conglomerates. sandstones and mudstones with some interbedded marls, and finally erosion as the area was uplifted.

Extensive fracturing occurred early in the Cenozoic, the earliest rocks of which are dated at 65 million years, although major displacement along the fault systems which approximates to the alignment of the Red Sea, Gulf of Aden and East African rift systems did not occur until later in the Tertiary. Faulting was accompanied by widespread volcanic activity and the two processes, which are partly related, have largely determined the form of the landscape in the western half of Ethiopia and in the Afar Depression. The outpouring of vast quantities of basaltic lava over the western half of the country was accompanied by, and alternated with, the eruption of large amounts of ash and coarser fragmental material, forming the Trap Series. More recent volcanism is associated with the development of the Rift Valley, activity being concentrated within this structure and along the edge of the adjoining plateau.

Volcanism has persisted into the present time in the Afar region within small eruptive centers. The composition of the lavas produced ranges from basalt to rhyolites. The youngest sediments are of Quaternary age. These include conglomerate, sand clay and reef limestone which accumulated in the Afar Depression and the northern end of the main Rift Valley (KAZMIN, 1975).

# **3. THE BLUE NILE GORGE**

# 3. 1 The geology of the Blue Nile Gorge and the surrounding areas

The Northwestern and Southeastern plateaus of Ethiopia are separated by the Rift Valley. Along the western margin of the Northwestern Plateau in the Blue Nile Gorge, a 2000 m section of Mesozoic strata capped by massive Tertiary volcanics is exposed. It includes ca. 600 m of Late Jurassic-Early Cretaceous sediments. The altitude of the plateau ranges from 3000 to 4000 m in the northeast and around 1500 m in the southwest, with an average height between 1800 to 2500 m. The basement of Ethiopia consists of metamorphic and igneous rocks of Precambrian and Lower Paleozoic age. Between the Ordovician and Early Mesozoic a system of northeasterly as well as northwesterly trending troughs were filled with continental sediments. Early Jurassic marine sediments filled this troughs and at Late Jurassic time, the transgressive sea was widespread over a part of Ethiopia. Regression happened at the end of the Jurassic.

# 3. 2 Mesozoic Sediments of the Blue Nile Gorge (Abay River Basin)

Mesozoic sediments are widely deposited in Ethiopia during a continuous subsiding period of the land and migration of the sea from east, in the Ogaden towards the west and north covering the central part and northern areas of the country. Today a large part of these Mesozoic sediments are exposed on the Eastern Ogaden, central dissected plateau areas in the Blue Nile river basin and in northern Tigray around Mekele.

The Abay River section (Fig. 2) is exposed along a road cut at the Addis Ababa-Debre Marcos highway, between kilometer marks 198 and 215. As part of the Northwestern Plateau, the Blue Nile Basin covers 204 000 square kilometres.



#### Figure 2

View of the Mesozoic stratigraphy, Blue Nile Basin. The upper part is Tertiary volcanics, the lower part is a metamorphic basement and the middle section is Mesozoic sediment (see Figure 3).

The typical Mesozoic succession of the basin is about 1200 m thick and includes from bottom to top five formations (Fig. 3): i) Lower Sandstone or Adigrat Sandstone (Triassic), ii) Gohatsion Formation or Abay Beds, iii) Antalo Limestone (Jurassic), iv) Muddy Sandstone (Mugher Sandstone) and v) Upper Sandstone (Cretaceous).

The Paleozoic and the Mesozoic sediments are the base for discordant layers of thick massive flood lavas, mainly basalt, which are generally Post-Oligocene in age and reach a maximum thickness of 5500 meters.

Time scale		Geodynamic stages & events	Formation	Rift area	Marginal area
Tertiary			Basalt	+ + + + + + + + + + + + + + +	+ + + + + + + + + + + + + + + + + + +
Cretaceous		Intraplate deformation	Debre Libanos	20 20 20	<i></i>
			Mugher	in the second	
Jurassic	Upper	Drowning of the craton	Antalo		
	6.	Early flooding of the craton			715
	ower Middle		Gohatsion		Samuers on the second
Triassic		Post-rift stage	Adigrat		
Permian		Intra- continental rift stage	Gumburo L Bar Bokh?		No deposit
Upper Paleozoic ?		Peneplain stage	Galub, Edaga, Arbi, Enticho		
Lower Paleozoic Precambrian			Basement	AUAN	YAVA

#### Figure 3

Chronostratigraphy, major geodynamic events and lithostratigraphy of the Abay (Blue Nile) Basin.

#### 3.3 Summary of the main sedimentary sequences of the Abay River Basin

i) Lower Sandstone unit (Pre-Adrigat and Adrigat Sandstone): The Lower Sandstone unit unconformably overlies the basement and in some places Paleozoic continental sediments. The thickness ranges from about 100 m to 700 m; in the Abay River Basin. In the excursion area they are about 300 m thick and outcrops on both sides of the river, forming nearly vertical cliffs. This unit is formed by several layers with the thickness of the layers varying from 30 cm at the bottom to 1m near the top. They appear as fine-grained sandstones intercalated with reddish shales and siltstones, mudstones and beds of conglomerates. Medium- to coarse-grained sandstone including planar crossbedding structures are characterisitic. The upper part, which is about 40 meters thick, is also formed by a number of fining-upward sequences with reddish coarse sand at the base and siltstone (10–20 cm thick) at the top. The boundary with the overlying shalegypsum-shale unit is transitional, and consists of interbedded sandstone, siltstone, mudstone, and shales at its lower part. The upper part is characterised by alternations of gypsum, dolomite, limestone and shales.

ii) Gohatsion Formation: at its lower part, this formation is represented by greenish, grey or brown coloured dolostones of about 50–80 cm thick and shales. The dolostones are characterized by flute casts at the base of beds, ripples and flaser bedding at the lower part and parallel lamination at the top. Probably they represent deposits in shallow ponds and lagoons. At the top occur mudstones with thin layers of angular quartz including fossils like bivalves and gastropods, further fine siltstone with small bivalves and gastropods, fine-grained sandstones with cross-lamination at the base and parallel lamination at the top. This sequence is cyclically repeated. The middle part is formed by several cycles: non fossiliferous shale, dolostone with bivalves, fine-grained sandstone and thick beds of gypsum. In the lower part of this zone the layers are thinner than in the upper part. The upper part is characterised by fossil free, green, red and brown clays and silt-stone covered by dolostone.

iii) Antalo Limestone: the bottom of this unit is characterized by fossiliferous and burrowed mudstone and oolitic limestone with corals, stromatoporoids, bivalves, gastropods, echinoids, foraminifers and ostracods. Silty limstone with very thin marl layers follow. The upper part is formed by 5 m thick massive limestone. Total thickness reaches about 180 m. The middle and the upper part of the Antalo Limestone are characterized by marly limestones, silty limestones and hard limestones at the top and a planar laminated oolitic and reef limestone, followed by bedded mudstones at the base. The maximum thickness of the oolitic unit is 170 m. This hard limestone unit was formed in shallow water, which is documented by the occurrence of oolitic bars, coral offshore patches and more protected inshore facies. Boundaries on both sides of this unit are transitional.

iv) Muddy Sandstone Formation: this unit is not found in the Abay section, but is exposed in the canyons of Mugher, Ega, Wodem, Dersena, Beresssa, Adabai, Zhema, Wenchit and Chennli rivers. Alternating gypsum, dolomite and shale make up the lower part of this unit which has a. thickness of about 15 m. Gypsum occurs as vug- and vein-filling in the dolomite and shales, and also as lenses and beds. Dolomites are grey, yellow and brown and show a dolomitic content ranging from 56 to 97 percent (average 84 %) with calcite, clay and quartz making up the rest. The shale is green, yellow or dark grey and is often calcareous or dolomitic.

It is laminated and contains a few thin laminae (4 mm to 1.5 m) and veinlets of bluish grey to white gypsum. Fossils are extremely rare. The upper part of the unit is composed of a 240 m thick vari-coloured mudstone, including yellow, green, red, tan, white, purple, brownish red and various shades of grey. It also shows massive bedding, thin laminae and ripple lamination. Locally thin beds of lignite and carbonaceous siltstones occur, which contain cross-lamination and convolute bedding with grey-green colour. Clay minerals like kaolinite, illite, chlorite, mont-morillonite and mixed-layer minerals, as well as quartz, K-feldspars and muscovite have been found as detrital components.

A sandstone facies follows with fine- to medium grained standstone, subdivided into fining upward sandstones and thick massive sandstones. The grain size of the first type decreases upward, from medium-grained at the base to fine-grained sandstone at the top. In addition it contains planar cross-bedding at the base and rippled cross-laminations at the top.

The second type is composed of fine to medium-grained sandstones with no visible sedimentary structures. The sandstones and siltstones consist of quartz, K-feldspars, muscovite, plagioclase, kaolinite and illite, and minor amounts of calcite, dolomite hematite tourmaline, zircon and rutile. Thin, very fine-grained sandstone and siltstone beds with a relatively high degree of sorting occur sporadically within the Muddy Sandstone Formation and may represent deposition by wind energy.

v) Upper Sandstone: this unit consists of mainly grey, brown and red sandstone with intercalated lenses of conglomerate and claystone. It is mainly exposed in the valley of Zega Wodem river. The thickness of the formation varies between 0 and 280 m. Main sedimentary structures seen in the sandstones are large and small scale planar-tabular and asymmetrical trough cross-beds, convolute beds, flat-beds, scored and channel surface, and massive beds.

Quartz, K- feldspar and cherts are the major components. Muscovite, clay and iron oxides are minor detrital components. Interstitial minerals are calcite, dolomite, hematite and kaolinite. Heavy minerals such as zircon, tourmaline, rutile, and opaque minerals make up less than one percent of the sandstone. Pebble conglomerates occur throughout the formation. The conglomerate horizons are massive, cross- bedded or horizontally stratified and are ungraded, inversely graded or normally graded. They contain clay-clasts and siliceous pebbles which are well rounded. Brown claystone occurs as thin beds at the top of some fining-upward sequences and makes up less than 10 percent of the formation. Claystone is composed mainly of kaolinite and hematite with subordinate amounts of illite and quartz. The formation is devoid of fossils except silicified fossil woods and is unconformably overlain by Tertiary basalts.

#### 3. 4 Industrial minerals in the mesozoic sediments

The Mesozoic sediments are important for their associated industrial minerals and building materials including limestone, sand, sandstones, gypsum and clays. Favourable conditions for oil and gas are also present. Very large deposits of gypsum and anhydrite are known to occur in the sedimentary formations of Danakil depression, Ogaden, Shoa, Gojjam, Tigray and Harraghe. Total reserves are enormous because the thickness of the gypsum deposits is many hundreds of meters and the formations are known to extend laterally for hundreds ofkm (GETANEH, 1985). Reserves of dolomite deposit at Hula-Kuni has been estimated to be over 1.434.000 tons.

#### 3. 5 Geodynamic stages and events

For a better unterstanding of the sedimentary evolution of the Abay River Basin (Blue Nile Basin) a summary is presented below:

1. Peneplain stage: represents the situation before any tensional effect and before the break-up of Gondwanaland. It corresponds to the Pan-African metamorphic peneplain. This peneplained basement is covered by soil sediments and glacial deposits.

 Intracontinental rift stage: the breaking up of Gondwanaland produced continental rifts along the borders of Africa as a result of NW-SE tensional stresses with a corresponding thinning of the continental crust. Aulacogen-like basins were formed and filled up with Karroo sediments.
 Post-rift stage: this stage corresponds to the deposition of basal clastic sediments (Lower Sandstone) over the entire East African craton.

4. Early flooding of craton: corresponds to the rifting stage and subsidence of future African continental margin, and to the eustatic sea level rise. The flooding of the rift basins occurred in Early Liassic time. The internal arms of these basins were later covered by the marine transgression as a backward effect of this event. The Gohatsion Formation represents the beginning of this marine transgression over the Ethiopian craton. Also the Antalo Limestone could be related to a sea level highstand.

5. Drowning of the craton: This stage is related to a major Callovian – Early Oxfordian transgression caused by the Gondwana break up and by the formation of the African continental margin. The deposition of the Muddy Sandstone and the Upper Sandstone units is a result of this event.

# 3. 6 Tertiary Volcanic Rocks

The rocks of the Trap series are the earliest group of volcanic rocks, which were erupted from fissures during early Tertiary. They consist of piles of flood basalts and ignimbrites which are overlain by shield volcanoes and mainly consist of porphyritic olivine basalt. The basalts are transitional from alkaline to tholeiitic. Within the early Tertiary volcanics, lignite, opal, oil shale, aluminium ores (bauxite), lateritic iron ores, bentonites, industrial clay minerals, perlite and pumice are found.

# 4. THE RIFT VALLEY

The Ethiopian Rift (Fig. 4) lies in the north of the East African Rift as a part of the Afro-Arabian Rift system. The East African Rift extends from north-eastern Ethiopia to Mozambique in southern Africa, with a length of more than 4000 km. More than one-quarter of the rift system lies in Ethiopia. The whole Rift appears as a system of down-faulted troughs starting from the Jordan-Dead Sea Rift, the Red Sea and the Gulf of Aden and continues southwards through East African Rifts up to Mozambique. From the Lake Turkana basin (in the south) up to the main watershed of Lake Ziway, the floor of the Ethiopian Rift rises in an irregular profile and it descends northwards into Afar. There the floor lies below sea level (max. 150 m) in places like Dallol. The extension rates for the Ethiopian Rift Valley lies between 1 and 3 mm/year. The Ethiopian Rift system can be subdivided into the Main Ethiopian Rift (MER), the Lake Chemo Rift and the Lake Turkana Rift.





Sketch map of the Ethiopian Rift showing the locations of the different Rift lakes and volcanoes.

The margins of the central MER have an average width of about 70–80 km and are formed by stepped fault zones. The Rift has a length of 700 km stretching from the Ethio-Kenyan border in the south to the Afar Depression in the north and cut across old Tertiary plateau lavas. The highlands of the country are dissected by the Rift into the eastern and western plateaus. The Rift is further bounded on two sides by a series of large normal faults. The eastern escarpment of the MER is characterised by step faults with significant throws in its northeastern sector exceeding 1500 m between the top of the plateau and the rift floor. The western margin is gradational and less marked thus accounting for the asymmetry of the MER. Continuous tectonic movements are confirmed by numerous young faults, affecting Holocene rock units and by the intense seismicity of the whole region (DI PAOLA, 1972). A clear regional and temporal progression of the rifting from north to south is documented. Basaltic volcanic rocks become progressively younger northwards to Afar, although young basaltic volcanism of minor volume is also common along the axial zone of the Ethiopian Rift. 65-40 million years ago, the first cycle of volcanic activity on the Ethiopian Plateau occurred. Especially in the southwestern plateaus, basalts as old as 54 million years have been found. During the period of 28-15 million years rifting occurred with a volcanism that spread over the whole of the northwestern Ethiopian plateau and covered large areas in southwestern Ethiopia and northern Kenya. The important centres of volcanic activity and the thermal high happened in the west. Volcanic events in the last 15 million years were restricted at first to Afar and MER and then to their axial zones. During the period of 10-15 million years the rifting in southern Afar and MER continued.

Basin-fill volcanoclasic sediments and Plio-Quaternary volcanic products cover the rift floor. The plateaus bordering the rift consist of a thick succession of flood basalts and subordinate amounts of rhyolites emplaced during the oligocene. An important petrological feature of the MER is the abundance of silicic peralkaline volcanics related to both the fissural activity from 1.6–1.5 million years ago to recent, and to the several volcanoes rising from the rift floor. The recent type of volcanism occurred mainly in the axial zone (the Wonji Fault Belt, WFB) in the MER and the axial ranges in Afar. The axial zone of the MER contains the youngest volcanoes, and subdivides the rift floor into several small horsts and grabens till to the edge of the eastern escarpment. Some of these faults form minor rift-in-rift structures. with NNE-SSW direction representing a typical tectonic feature of the Rift Valley.

Rift volcanics and sediments are important for geothermal energy (e.g. Aluto Volcano), soda ash, epithermal gold, diatomites, bentonites, salt, sulphur, pumice and others.

#### 4. 1 Gademsa Caldera

Gademsa is a recent (0.8 to 0.1 Ma) volcano in the central sector of the MER. The lowest exposed volcanic products are acidic lavas covered by thick plinian pumice deposits, which are overlain by an ignimbrite sheet. In the northern part of the volcano basic surge deposits are found. Products of post-caldera activities are acidic lava and pyroclastics. The volcanic products are peralkaline trachytes and rhyolites, mafic rocks occur only as inclusions within some of the post-caldera products (PECCERILLO et al., 1995).

The composite structure of the caldera was formed by repeated large plinian pyroclastic eruptions and the geometry of the caldera is almost circular, measuring about 10 kilometres (Figs. 4, 5). The whole caldera structure is strongly affected by many large closely-spaced NNE-SSW trending faults, especially at its eastern part. These faults belong to the Wonji Fault Belt and manifest active tectonics within the rift.



Figure 5 View of Gadernsa Caldera.

Evidence of past hydrothermal activity is observed in the north-west caldera wall and on a small dome inside. Gademsa caldera is the northernmost studied area in the MER where epithermal mineralization occurs. Rhyolite lavas, ignimbrite and pumice deposits represent the host rocks. The alteration belongs to the low sulphidation type. and covers a roughly NW elongated area some 5 km long and several hundred metres wide. Propylitic alteration, which is largely affected by later intermediate argillic alteration, surround the zone of potassic alteration. Several thin quartz adularia veinlets cut the zone of potassic alteration. The occurrences are formed of crust-form quartz and granular quartz. Carbonates and clay minerals are also present. The ore mineral assemblage includes pyrite, chalcopyrite, enargite, iron oxide minerals, epidote, chlorite and gold. In the western part of the caldera, pyrite occurs in fractured propylitized rhyolite, with narrow zones of potassic alteration and development of intermediate argillic alteration. In the fractures, thin veins of cavernous quartz with abundant copper sulphide dissemination occur. Gold content ranges from 100 to 440 ppb and is related to quartz veins. Precipitation of quartz veins is related to WNW-ESE transtensional rift tectonics (Figs. 6a, b).

# 4.2 Aluto Volcano

Aluto (Fig. 4) is a Quaternary volcanic centre located along the Wonji Fault Belt in the central sector of the MER. The geology of this complex is relatively well-known from surface mapping supplemented by data on the deep stratigraphy and structure from eight deep exploratory wells that were placed to depths ranging from 1300 to 2500 m.



Figure 6a A shear zone within a gold mineralized quartz vein.



Figure 6b A schematic structural view of figure 6a.

According to GIOVANNI & MSERET (1993) the oldest outcropping rocks in the area are found at the adjacent eastern rift escarpment and consist mainly of silicic volcanics commonly known as the Tertiary ignimbrite unit. This unit is overlain by a fissural basaltic unit known as Bofa basalt, which in turn is covered by sediments of lacustrine origin that extends over large areas of the rift floor. The volcanic products of the Aluto volcanic centre itself consist of a succession of ash-flow tuffs, silicic tuff breccias, silicic domes and pumice flows. These volcanic products are very young and are associated with surface thermal manifestations that consist of hot springs and fumaroles with temperatures of up to 95°C, steaming grounds, silica sinter and travertine deposits. The hydrothermal deposit temperatures measured in the deep exploratory wells range from 88 to 335°C. The alteration observed in the studied samples from Aluto include an upper facies characterized by intermediate and propylitic assemblages. Intermediate argillic facies are typically represented by smectite group clay minerals; alteration intensity is variable, from incipient groundmass argillification to almost pervasive metasomatism. Propylitic alteration includes the characteristic minerals, calcite, chlorite, adularia, quartz and epidote. The metallic minerals found in the studied samples mostly include oxides and sulphides. The oxides consist of magnetite, ilmenite, hematite and Ti-oxide. Sulphide minerals are pyrite, chalcopyrite, sulphosalts possibly galena. Pyrite is most abundant. Gold value ranges from a few ppb to 100 ppb.

#### 4. 3 Geothermal Resources

Ethiopia is considered to be one of the favoured countries with respect to high geothermal energy potential. The country's high enthalpy geothermal energy is mainly concentrated in the MER and Afar rift. Detailed exploration studies within the Ethiopian rift show that the areas of Aluto-Langano, Tendaho graben, Corbetti caldera, Gademsa caldera, lake Abaya and Dallol are the most promising for tapping a tremendous amount of geothermal power.

In the Aluto-Langano, the capacity of the existing deep wells is close to 30 Mega Watt; the energy potential of the field is estimated between 10–20 MW/km<sup>3</sup> for over 30 years. Similarly, the capacity of the existing producing wells in Tendaho is about 5 MW (AQUATER, 1996). Other prospect areas are Tullu-Moye, Bossetti, Kone, Fantale, Doffan, Meteka, Teo, Lake Abe and Danab.

#### 4. 4 Industrial Minerals within the Ethiopian Rift and on the road to Adola

#### 4.4.1 Abiata Soda ash (sodium carbonate)

The Ethiopian Rift valley lakes, particularly Lake Abiata, Lake Shalla and Lake Chitu, contain hundreds of millions tons of brines of soda ash. Abiata has revealed the presence of 400,000,000 tons of brines of soda ash (EIGS, 1989). At this locality, 25,000 tons of brines of soda ash are produced annually by a small scale pilot plant. The water of the 8 meters deep lake is high alkaline with a pH of 10 to 11. Dissolved components in the water are:  $Na_2CO_3$  0.5 wt.%, NaHCO<sub>3</sub> 0.4 wt.%, NaCl 0.3 wt.% and traces of  $Na_2SO_4$ , NaSiO<sub>3</sub> and NaF.

The principle of the extraction is to evaporate the alkaline water of the lake to get the soda ash. Production starts with pumping the water with PVC- pipes to the place of evaporation. First the brine gets into a preconcentration pond where the dissolved components are enriched in the brine. This concentrated product ("Trona",  $Na_2CO_3HCO_3$ ) is then pumped into 24 evaporation ponds, which have a total length of 12 km and the form of a "U". After the evaporation process the soda ash is run through a "cascade assorting". First it is dried and then crushed and sieved. If the grains are too big, the crushing and sieving process will be repeated. The final assorting is made by hydrocyclones which work with the principle of centrifugation. The product is used for ceramic, glass, soap and textile industry. Soda ash from this plant is mainly exported to Eastern Africa. The plant has 300 employees working in 8 hour shifts. Unfortunately such a company is facing some environmental problems like seapage and a seaweed problem which goes hand in hand with the increase of temperature.

#### 4.4.2 Diatomite at Bulbula

Ethiopian diatomite deposits are located in Kora Anenu, Lake Abiata and Chorora within the Ethiopian Rift Valley. Diatomite reserves in these localities are estimated at 40,000 tons. The Lake Abiata deposit at Bulbula (Fig. 7) was sedimentated in the Pleistocene and is interbedded with ignimbrite, tuff and pumice. The diatomite contains 82 % silica, the rest is kaolinite. In order to extract the diatomite, first the material is dehydrated then it is micronized in a cyclone to 75 micrometers. Because of its high porosity the micronized diatomite is able to absorb molecules. It is used as a collector for pesticides against cockroaches. The diatomite powder is 50 % WDP (water dispersible).



e / of the diatomite outcrop at Bulbula, Lake Abiata.

#### The Corbetti caldera

etti (Fig. 4, 8a, 8b) is a Holocene volcanic complex found in the central sector of the MER ocated 230 km south of Addis Ababa. Most abundant volcanic rocks are peralkaline pyrocs (ignimbrite and pumice) (DI PAOLA, 1972). The caldera is elliptical with its long axis uring about 12 km. The wall of the caldera has a variable height between about 50 m and n. Post-caldera activity is represented by the emplacement of two very recent volcanic centres and Chabbi) within the caldera situated on active faults that parallel the major structural of the rift system. The Urji and Chabbi centres have extended pumice flows and falls with r obsidian flows. Both centers are at fumarolic stage. Several NNE trending minor normal ; cut all the volcanic rocks within the caldera except the youngest products of the Urji and bi centers. Eight shallow bore holes have been sunk at different locations in and outside aldera ranging in depth from 50-200 m. The bore holes were irregularly located but have led constructing shallow subsurface volcanic stratigraphy. Altered rock forms a roughly -south elongated area some two kilometres long and several hundred meters wide. Steam ity is apparent only along the extremities of this zone, but it is possible that thick soil cover have masked the rest of the area. Low sulphidation (Adularia-sericite type) alteration sses are indicated by propylitic and advanced argillic assemblages in ignimbrite, pumice hyolite. The propylitic alteration, which is largely overprinted by later intermediate argillic ation, surrounds an elongated and discontinuous core of potassic alteration. Advanced ic alteration is limited to areas in proximity to the vents. Crusts of salts and silica occur id the vents; some of these salts are greenish in color and appear to be rich in ferrous iron opper. Surface alteration zones locally occur, with Fe- and Ti-oxide. Gold content, although ular or erratic, commonly exceeds 150 ppb both in compact rocks and in pumice fragments. Corbetti caldera appears to be one of the most economically promising among the newly vered occurrences in the MER.







Figure 8b A panorama view of the Corbetti Caldera.

# 4.4.5 Buambwa Wuha Kaolin plant

During this excursion we had a chance to see the types of mineralization and the extraction methods of kaolin. The reserves of kaolin at Buambwa Wuha (Fig. 9a) are estimated to be over 500,000 tons. The mining is arranged in tiers (starting at the top level at an altitude of 2205m) with each level having a height of about 20 metres. Each layer has a height of about 5 metres. One of the products is  $Al_2O_3$  which is used for the ceramics industry in Awasa. Further products are kaolin, feldspar and quartz. The quartz is used for the glass industry. At the moment there are 45 workers employed at the plant and the reserve of kaolin is estimated to be enough at least for the next 17 years.



Figure 9a View of the kaolinite outcrop at Buamba Wuha.

4.4.5.1 Processing and manufacturing of kaolin:

A good example of the extensive processing of kaolin is found in those products intended for the paper industry where there is a great demand for kaolin-based pigments. There are many ways to produce these pigments. One of the methods used is called the "water-washed process" Generally, in the processing of water clays, water is used as a transport and process medium involving the following:

i) Blunging: The kaolin is mixed with water and chemical dispersants to create milk-shake-like slurry. Slurry is simply the water and dispersed clay mixture, which puts the clay particles in suspension (Fig. 9b).

ii) Degritting: The slurried kaolin is usually transported through pipelines to degritting facilities, where sand, mica and other impurities are extracted with the help of gravity.

iii) Centrifuging: The centrifuge separates the fine kaolin particles from coarse particles. Fine particles, still in the form of slurry, move on for further processing to enhance brightness.

iv) Brightness enhancement: With both the fine and coarse kaolin particle fractions, brightness is enhanced through one or more processes including bleaching, magnetic separation, flocculation, ozonation, which will remove iron, titanium, organic, and other undesirable materials.

v) Delamination: For customers who want a delaminated clay product suited for light weight coating applications, coarse particles are used. Delamination occurs as the coarse particles of kaolin, which when magnified appear as "booklets", are broken into thin platelets. After delamination, the brightness of the coarse particles may be enhanced through one or more of the same processes used in the fine particle fraction.

vi) Filtering and drying: Large rotary vacuum filters remove water from the slurried kaolin. Large gas-fired spray dryers remove and evaporate the remaining moisture.

vii) Additional processing: Additional processing (for example, calcining), further increases its brightness, whiteness, and opacity, electrical insulating properties, hardness and durability, which enhance the value of higher-grade kaolin.



Figure 9b View of the plant for the Kaolin production at Buamba Wuha.

# **5. GEOLOGY OF THE ADOLA AREA**

The Adola area (Fig. 10) is located about 500 km south of Addis Ababa where the neoproterozoic basement of southern Ethiopia is well exposed. It is a basement representing a part of the East African Orogen and one of the earth's greatest collision zone which marks the disappearance of a major ocean basin (Mozambique Ocean), a formation of a vast tract of juvenile Neoproterozoic continental crust, and where East and West Gondwana were joined.

The Adola area is actually the northern extension of the Mozambique orogenic belt. It forms a portion of the late Proterozoic intracratonic trough initiated on the ancient consolidated basement within the Mozambique. The area consists of a wide variety of volcano-sedimentary units that underwent intensive tectonic activity and various degrees of metamorphism. KAZMIN (1975) classified the Ethiopian Basement into three groups: i) Lower, ii) Middle and iii) Upper Basement Complexes. Among these two major Precambrian tectono-stratigraphic units are recognized in the Adola area (TADESSE, 1999): i) Middle high-grade gneiss complex and ii) the Upper low-grade volcano sedimentary complex. The first phase is represented by rocks of the Arwata Group and the second by rocks of the Mormora Group. Detailed structural studies regarding the tectonic relationship between the volcano-sedmentary and gneiss rocks (BERAKI et al., 1989; WORKU & YIFA, 1992; GEBREAB, 1992; WORKU, 1996; WORKU & SCHANDELMEIER, 1996) indicated that the contacts are of regional shear zone and are joined by ductile to brittle-ductile shear zone in a north-south direction.



Figure 10 A geological sketch map of the Adola area. 1: Cenozoic basalts, rhyolites and tuffs 2: Kenticha formation: mica schists, gneisses and amphibolites 3: Chakata formation: phyllites, quartzites and amphibolites 4: Aflata formation: biotite-hornblende gneisses, mica schists and amphibolites 5: granitic gneisses

# 5. 1 The Middle Complex

EMRDC (1985) subdivided the rocks of the Middle Complex into two Formations: Aflata and Kenticha. The rocks of the Aflata Formation are the oldest and consist of continuous outcrops along the western and eastern margins of the area. This formation is mainly composed of migmatized biotite gneiss in the western part and of amphibolites in the eastern part. The rocks of Kenticha Formation consisting of rocks dominated by biotite-muscovite gneiss border the Megado belt in the east and west.

#### 5. 2 Upper complex

The Upper Complex is represented by low-grade (greenshist facies) metamorphic volcano sedimentary units of the Adola Group and Kajimaiti Beds. The rocks of the Adola Group consist of the volcano-terrigenous sequences comprising amphibolites, carbonaceous quartz-mica, chlorite-actinolite and biotite-shists. The rocks mainly occur on the western and eastern limbs of the Megado Belt. The Megado Belt, the major structure in the area, is a narrow N-S trending structure of 120 km long and 5–12 km wide bounded to the east and west by shear zones containing chains of intrusions of basic and ultrabasic compositon and amphibolite bodies. These intrusive rocks are grouped into three different ages: i) the meatmorphic granites of the Gariboro Ultra-Metamorphic Complex with a Rb-Sr age of 680 Ma  $\pm$  30 Ma (GILBOY, 1970); ii) post-tectonic intrusive rocks with a Rb-Sr age of 505  $\pm$  10 Ma (GILBOY, 1970; CHATER, 1971) and iii) post-tectonic intrusions characterized by the absence of any definite evidence of metamorphism (EMRDC, 1985).

The youngest rocks are basalts and subordinate rhyolite lavas which lie in the north western part of the area. These volcanic rocks are usually thought to belong to the trap series formed in a period between the beginning of Paleocene and Miocene (KAZMIN, 1972).

# 5. 3 Mineralisation

Gold deposits and placers are located within the Megado Belt and practically within the Kenticha Belt. The Megado Belt is essentially an Upper Proterozoic greenstone belt which suffered several periods of deformation and magmatism and has undergone metamorphism of greenshist to lower amphibolite facies. Most of the primary gold prospects like Lega Dembi deposit are found in this Belt. Within the Kenticha belt, rare-metal pegmatites containing tantalum occur.

# 5. 4 Kenticha Tantalum Mine

The Kenticha Tantalum mine is situated 52 km south of Shakisso and 500 km south of Addis Ababa. Two main lithologies can be observed: A N-S striking serpentinite and a 2 km N-S striking 200–300 m wide pegmatite showing zonal structure. This pegmatite is host to the Ta-deposit, which is mined here. The Main Kenticha pegmatite (Figs. 11, 12a,b) is the most evolved pegmatite so far known in the area and shows a variety of internal zoning and replacement phenomena. The outer border zone (foot wall) of the pegmatite is formed by alaskite granite that grades inwards to aplite. The alaskite granite is composed of muscovite, K-feldspar, quartz and albite. Spessartine, tourmaline, ilmenite and magnetite can also be found as minor phases of the assemblage. Columbite-tantalite and the Mn-columbite complete this association and form the ore of Kenticha mine.



Figure 11 A geological cross section of the Kenticha tantalum mine.



Figures 12a and 12b Outcrops of Kenticha pegmatite (Photo F. Koller).

The first intermediate zone is made up of muscovite-quartz-albite-microcline pegmatite. This zone is characterized by a medium grained texture, sometimes giant microcline crystals are found. The second intermediate zone is composed of albite, cleavelandite, quartz, spodumene, microcline and sericite. As characteristic accessory and rare minerals apatite, lepidolite, (Mn-) tantalite, (Mn-) columbite, amblygonite, beryl and ixiolyte appear in the assamblage. The third intermediate zone continues upwards with a major mineral association of albite, spodumene, amazonit, microcline and sericite. The accessory and ore minerals include apatite, Li-mica, tantalite, topaz, beryl, pollucite and ixiolite. The central zone is entirely formed by elongated, discontinuous, lenticular quartz and replacement bodies. These replacement bodies consist of fine-grained Limicas, which replace the microcline-perthite and quartz bodies. An alteration seam is observed in the contact between serpentinite and pegmatite and has a local thickness of up to 15 m. It contains chlorite, talc and tremolite-actinolite which result from the interaction of pegmatite forming aqueous fluids and the intruded country rocks (serpentinite).

#### 5.4.1 Mineralogy

The metamorphic rocks within the Kenticha rare metal field contain a series of minerals such as columbo-tantalite group minerals ((Fe,Mn)(Nb,Ta)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)), ixiolite ((Ta,Nb,Sn,Fe,Mn)<sub>4</sub>O<sub>8</sub>)), beryl (Be<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>), staurolite ((Fe<sub>2</sub>Al<sub>9</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>22</sub>(OH)<sub>2</sub>)), phosphate (apatite, amblygonite, lithiophyllite), tourmaline (schorl and elbaite), spodumene (LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>), garnet (spessartine and manganian almandine), rutile (TiO<sub>2</sub>), ilmenite (FeTiO<sub>3</sub>), and magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).

#### 5.4.2 Geochemistry

All granites and pegmatites within the rare metal field are peraluminous and this is shown in their mineral assemblages, which are characterized by the presence of biotite, muscovite, garnet, cordierite and topaz. The granites and the pegmatites vary in mineralogy and major elements as well as trace element geochemistry. They also differ in mineral association, alteration and replacement texture. TADESSE (2000) suggests the compositional variation to be due to a result of magmatic fractionation and an evidence of cogenetic relationships between various granite and pegmatite bodies.

The relatively less fractionated bodies of biotite and two mica granite are assumed to be generated earlier than the rare metal enriched alaskitic granite and pegmatite bodies. Based on the geochemical and mineralogical characteristics of the pegmatites, two major distinct groups can be recognized: i) primitive (barren) pegmatites with very low grade of fractionation of elements, and ii) mineralized pegmatites with a different grade of rare metal mineralization (rich pegmatites). The pegmatites of the second group show high Ta, Nb, Rb, Cs, Li, Rb/Sr and low K/Rb, Ba, REE contents as compared to the pegmatites of the first group. They also display a complex zoning structure.

# 5.4.3 Mining and preparation

The pegmatite shows deep weathering and oxidation. Mining is conducted with bulldozers in an open pit mine. To separate metal rich minerals and clay minerals the product is rinsed and washed with water. With different steps of gravity and density separation, spiral cleaner, Ferraris table, a final magnetic separation of tantal (not magnetic) and magnetic by-products such as magnetite, hematite and sphene is made. Quartz and microclinic feldspar are the other by-products.

# 5. 5 The Lega Dembi gold deposit

The Lega Dembi gold deposit (Fig. 13) is Ethiopia's largest primary gold producer. It is situated in the Megado Belt, which forms part of the late-Proterozoic Adola granite-greenstone terrane in southern Ethiopia. Lega Dembi was privatised in 1980 and awarded to a local company Midroc Ethiopia for \$175 million. A mining license has been awarded and a new company – Midroc Legadembi Gold Mine Share Company (Midroc Gold) – started production in August 1998. The mine plans to produce 5 t gold per year. The nearby 300 kg/year Adola gold project s also being privatised by the Ethiopian government.





The gold mineralization in Lega Dembi occurs in a N-S trending, steep westerly dipping quartzvein system that follows the structural contact between underlying feldspathic gneisses and the volcanosedimentary sequence of the Megado Belt. This contact also marks the northern extension of the regional-scale, sinistral strike-slip Lega Dembi-Aflata shear zone. Mineralization and intense quartz-veining is best developed in graphite-rich sediments within an area not more than 80 m away from this tectonic contact. Hydrothermal wall-rock alteration includes actinolite/tremolite-biotite-calcite-sericite and chlorite-calcite-epidote assemblages. Gold occurs preferentially in the sericite alteration zone, where it is closely associated and crystallized together with galena. The different deformation of the gold-quartz veins suggests a syn-kinematic timing for the gold mineralization during transcurrent shearing in a dilational segment of the shear zone. In addition to the structural control, lithological control on gold deposition is indicated by the almost exclusive occurrence of the gold mineralization in graphite-rich metasediments. This close relationship suggests that gold precipitation was the result of chemical reduction of regional ore-bearing fluids. Temperature conditions of mineralization are fixed by the actinolitebiotite alteration assemblage and by arsenopyrite chemistry, which indicate that ore deposition occurred at or close to high metamorphic conditions at upper-greenschist to lower-amphibolite metamorphic grades. The age of the gold mineralization is about 545 Ma.

#### 5.5.1 Grain size distribution of gold in quartz-sulphide ores

Galena-chalcopyrite-pyrite ores contain Au-minerals in several habits and associations, different from ore types previously reported. Most importantly, gold occurs as electrum disseminated within quartz, accounting for about 60 % of total visible gold in the studied samples. Most electrum grains are rounded and typical grain diameters are in the range 10–75 mm. The maxium measured size of a single grain was a diameter of 315 mm. Gold is also observed at the grain margins of galena and chalcopyrite and locked in these minerals. Grain size is directly comparable with free gold in quartz (typically 10–100 mm). Grain shapes are more varied and range from rounded to elongate. Au is enclosed within pyrite, and in this association it is typically much finer (with varying composition). Au is also present in petzite,  $Ag_3AuTe_2$  and hessite,  $Ag_2Te$  (Fig. 14). These are relatively common accessory minerals in the pyrite zone, characteristically associated with the Pb-As sulphosalt phases as small inclusions. Microscopic investigation revealed that the ore mineralogy is more complex than previously recognised.

There are differences in mineralogy between the main ore types and those in the hanging wall. Pentlandite grains contain 6-8 wt.% Co, and alter to violarite, FeNi<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. The accessory mineral within this association is sphalerite.

#### Figure 14

A back-scattered electron picture showing the phases associated with electrum, sample from Lega Dembi gold mine (taken from COOK & CIOBANU, 2001).



The following characteristics of the Lega Dembi gold deposit have been suggested by COOK & CIOBANU (2001):

(1) Ore mineralogy at Lega Dembi is very complex.

(2) Fine-grained gold (native gold, electrum, tellurides) locked within pyrite would appear to be the main reason for lower-than-typical gold recoveries in quartz-sulphide ore. Invisible gold within arsenopyrite may possibly play a role.



(3) Fine-grained gold is intimately associated with a characteristic suite of minerals. This As-dominated association is previously unreported from Lega Dembi and contrasts with the Pb-Sb character of higher levels. This may reflect deposit zonation or evolution of the hydrothermal system during shear-zone development and fluid pumping.

(4) Hanging wall ores carry significant amounts of Ag, primarily as argentopentlandite but also hessite.

(5) Observed assemblages and textures can be effectively explained by sequential processes of syn-deformational ore remobilisation (Fig. 15).

#### Figure 15

View of an ultramatic rock completely altered to talc (white center) bounded by the goldbearing graphite mica schist (Lega Dembi open pit gold mine).

5.5.2 Gold extraction - the cyanide process

This is a method of extracting gold from ores by dissolving them in a dilute solution of sodium cyanide or potassium cyanide. The method includes three steps.

i) contacting the finely ground ore with the cyanide solution

ii) separating the solids from the clear solution

iii) recovering the precious metals from the solution by precipitation with zinc dust.

More gold is recovered by cyanidation (Fig. 16) than by any other process. In cyanidation, metallic gold is oxidized and dissolved in an alkaline cyanide solution. The oxidant used is atmospheric oxygen, which, in the presence of an aqueous solution of sodium cyanide, causes the dissolution of gold and the formation of sodium cyanoaurite and sodium hydroxide. When gold dissolution is complete, the gold-bearing solution is separated from the solids. For extracting gold from low-grade ores, heap leaching is practiced. The huge heaps are sprayed with a solution of sodium cyanide, and this percolates down through the piled ore, dissolving the gold. Immense amounts of solution and solids are associated with a vast percolating circuit, because of the very low concentrations of gold in the ores.



Figure 16 A schematic diagram showing the cyanide process for the production of gold.

In order to eliminate the huge costs associated with the purchase and installation of solid/liquid separation equipment, techniques have been developed that do not require the entire separation process. One of these is the addition of granular activated carbon to the ore slurry during or after having a complete gold solution. The dissolved gold is readily adsorbed onto the carbon, by removing it from solution, and the granular carbon is separated from the ore by running the slurry through a sieve. Gold is then percolated from the carbon particles by a strong solution of sodium cyanide and sodium hydroxide, and it is recovered from solution directly onto steel wool or by the Merrill-Crowe process. There the gold-bearing solution is de-oxygenated and passed through a filterpress, where the gold is displaced from solution by reduction with zinc metal powder.

# 6. EXCURSION

The excursion to the Blue Nile Gorge, the Rift Valley and the Adola Gold Belt (Fig. 17) took place from April 5 to 22, 2001.

#### 1. Excursion day

We made geological traverses along the Abay Gorge (Blue Nile Gorge), which has a complete stratigraphic section ranging from the Precambrian to theTertiary. Along the western margin of the Northwestern Plateau in the Blue Nile Gorge, a 2000 m section of Mesozoic strata capped by massive Tertiary volcanics is exposed. It includes ca. 600 m of Late Jurassic-Early Cretaceous sediments. The altitude of the plateau ranges from 3000 to 4000 m in the northeast and around 1500 m in the southwest, with an average height between 1800 to 2500 m. The basement of Ethiopia consists of metamorphic and igneous rocks of Precambrian and Lower Paleozoic age. Between the Ordovician and Early Mesozoic a system of northeasterly as well as northwesterly trending troughs were filled with continental sediments. Early Jurassic marine sediments filled this troughs and at Late Jurassic time, the transgressive sea was widespread over a part of Ethiopia. Regression happened at the end of the Jurassic. The Paleozoic and the Mesozoic sediments are the base for discordant layers of thick massive flood lavas, mainly basalt, which are generally Post-Oligocene in age and reach a maximum thickness of 5500 meters.



Figure 17 Schematic geological map of the excursion areas with excursion stops I, II and III as in Fig. 1.

GPS: N10°03.890', E38°11.945'; Lower Adigrat Sandstone. Mixed layering of				
massive and foliated lithologies, influenced by conjugated brittle faults.				
GPS: N10°03.919', E38°12.462'; Shales interbedded by gypsum.				
GPS: N10°02.739', E38°13.893'; Fossil-rich sandstone of the Limestone Formation.				
GPS: N10°01.659', E38°14.508'; Fossil-rich unit of the Upper Marl (Limestone Formation).				
GPS: N10°01.935', E38°14.49' Tertiary basalts and trachytes, forming the upper level of the Mesozoic profile.				

# 2. Excursion day

Preparation for the trip to the Rift Valley and visit the Natural History Museum in Addis Ababa (where one of the oldest human skeletons "Lucy" is on show).

# 3. Excursion day

Road geology - From Addis Ababa to Nazret.

Addis Ababa (2400 m high): The central part of the city is basalt which is covered in many places by a layer of ignimbrite or welded tuff. The welded tuff is more common in the southern and western part of the city. Addis Ababa is situated in the northwestern margin of the MER and has a very complex fault system. Filwoha hot springs, just 400 meters southwest of the Hilton Hotel are situated along a fault zone. From Addis Ababa to Mojo, except a few quite minor faults of Quaternary age, there is a gentle gradient all the way from the plateau down to the rift floor.

Mount Wachacha: this is a volcano which is 4.5 million years old and 3400 m high. It is largely made up of trachytes with large phenocrystals of feldspar found near the top. This volcano and Yerer mountain are situated along the outer margins of the Ethiopian Rift escarpments.

Kaliti: A flour mill site some 15 km south of Addis Ababa on the Debre Zeit road. It is situated on a southerly oriented ridge between north-south flowing perennnial rivers, both named Akaki. The town lies on a horizontally bedded welded tuff and some subordinate lava flows.

Akaki: The town is set in an industrial area, where textil mills and metalworks factories are found. In 1940 the first hydroelectric power generation was started from a dam (Aba Samuel) built on the river. The dam has a storage capacity of 65 million m<sup>3</sup> and an annual output of 23000 megawatt hours. Basalts are the main outcrops and the hill in the center of the town is a basaltic cinder cone. Similar eroded cinder cones (scoria) are common to the southeast of the town near Debre Zeit road, where they are quarried for road making.

Mount Yerer: is a 3.5 million years old volcano exposed in the southeastern part of Addis Ababa. It mainly consists of agglomerates and is much more eroded than Mt. Wachacha.

Dukem: the village lies on a flat plain, underlain by recent fluvial or lacustrine sediments. Also basaltic cinder cones are seen in the area. Dukem is known for its wine. Delicious grapes are cultivated along the intermittent river of Dukem which starts from Yerer mountain and eventually flows into Lake Koka to the south. On the road from Dukem to Debre Zeit rhyolites and obsidians occur as main outcrops.

Debre Zeit: recent basalt lavas and ashes are common. At Debre Zeit the road crosses craters aligned roughly NNE-SSW, and formed by explosive eruption in recent times (about 100.000 years ago). There are thirteen volcanic lakes in the vicinity out of which five are permanent. From Debre Zeit to Mojo, basalts, trachytes, rhyolites and ignimbrites are found.

Mojo: the town lies on alluvial and lake deposits, interbedded with volcanic tuff and agglomerates. In the river section water-lain tuffs are exposed. The tuffs continue from the road junction of Langano and Nazret up to Lake Shala and form the main part of the rift floor in this region. From Mojo to Nazret basalts, trachytes, ryholites and ignimbrites occur.

#### Stop 6

Gademsa is one of the volcanoes representing recent volcanics of the Ethiopian Main Rift. We had an excellent view of the Gademsa Caldera with its gold mineralization and alteration features represented by synkinematic deformed and mineralized quartz veins associated with gold. The lowest exposed volcanic products of the Gademsa volcano are acidic lavas covered by thick plinian pumice deposits, which are overlain by an ignimbrite sheet. Products of post-caldera activities are acidic lava and pyroclastics. The composite structure of the caldera was formed by repeated large Plinian pyroclastic eruptions and the geometry of the caldera is almost circular, measuring about 10 kilometres.

#### 4. Excursion day

#### Stop 7

We visited the Aluto Langano geothermal fields with their alteration features. From the top of the Aluto volcano one observes the different lakes within the Rift. The Aluto volcano is a complex alkaline rhyolite massif located between Lake Langano in the south and Lake Ziway in the north. Geothermal activity is manifested as hot springs, fumaroles and hot ground within and outside the volcano. The thermal manifestations are mainly controlled by fault structures. Deep exploratory drilling for geothermal resources commenced in this area in 1981 and at present there are eight deep-drilled holes out of which five are productive and expected to generate approximately 2–2.5 MW of electricity per well.

#### **5.Excursion day**

#### Stop 8

GPS: N7°40.643′, E38°35.858′, altitude: 1580 m. We visited the soda ash plant at Abiyata lake and made geological traverses at Lake Shala and Abiyata Lakes. Lake Abiata (1575 m) is a closed alkaline lake (8.4 g dissolved salts/liter; chiefly sodium carbonate) which shows evidence of drastic shrinkage in very recent times. Lake Shala (1570 m) is unique amongst the lakes of the MER for its steep shores and great depth. It is also closed and alkaline (16.8 g of dissolved salts/liter) with hot alkaline springs containing high chloride and gas bubbles, which rise intermittently from the source vents, discharging 0.12 liters/s of clear water at temperatures of 62°C. The source of the various elements present in these waters is not clear. Lake Shala may overlie evaporite deposits. The mildly alkaline hot waters could also leach chemicals from volcanic rocks and sediments in the region.

# Stop 9

GPS: N7°43.309′, E38°38.862′ Diatomite outcrop at Bulbula.

Diatomite reserves in these localities are estimated at 40,000 tons. The Lake Abiata diatomite at Bulbula was deposited in the Pleistocene and is interbedded with ignimbrite, tuff and pumice. It contains 82 % silica and the rest is kaolinite.

# Stop 10

GPS: N7°52.661′, E38°41.925′, altitude: 1700 m.

We visited the diatomite treatment plant which employs 124 people and has been in operation since 1997. In order to extract the diatomite, first the material is dehydrated then it is micronized in a cyclone to 75 micrometers. Because of its high porosity the micronized diatomite is able to absorb molecules. The diatomite powder is 50 % WDP (water dispersible).

# 6. Excursion day

# Stop 11

GPS: N7°29.887', E 38°38.294', altitude: 1700 m Shala-Abiata National Park viewpoint. We drove to a high point at the boundary between Lake Shala and Lake Abiata to have a good view of this part of the MER. We used this time to summarize and discuss the geological features and the type of rocks we have encountered during the first 5 days of our excursion.

# 7. Excursion day

Stop 12

GPS: N7°13.277', E38°24.265', altitude: 1950 m: the Corbetti caldera:

We made geological traverses at Corebetti Caldera with its gold mineralization and alteration features. Corbetti is a Holocene volcanic complex found in the central sector of the MER. The most abundant volcanic rocks are peralkaline pyroclastics (ignimbrite and pumice). After Corbetti we drove to see the volcanic and hot spring activity of the Wendo Genet area.

# 8. Excursion day

We drove to the basement towards Shakisso, Adola area.

This route shows a dramatic change in topography and geology. One drives through the main Ethiopian rift for about 250 kms (from Addis Ababa to Awasa) and then turns to the south west crossing the rift floor, over the baslatic plateaus and then to the precambrian basement.

# 9. Excursion day

National holiday in Ethiopia. Introduction about the geology of the Adola area (see section 5 in this report) and discussion about the geothermal fields we visited earlier in the Rift Valley.

# 10. Excursion day

We made geological traverses of the Kenticha ultramafic body and the disseminated chromite mineralizations in the morning and geological traverses and mine operation of the tantalum deposit related to the pegmatite veins in the afternoon. The Kenticha Tantalum mine is situated 52 km south of Shakisso and 500 km south of Addis Ababa. Two main lithologies can be observed: An N-S striking serpentinite and a 2 km N-S striking 200–300 m wide pegmatite showing zonal structure. This pegmatite is host to the Ta-Nb deposit, which is mined here.

# Stop 13

Locality: Road geology 3 km north of Kenticha Mine, GPS: N05°28.839', E039°02.066' Site description: serpentinite with massive chromite layers as well as hematite and magnetite crystals, with heavily weathered surface

# Stop 14

Locality: A road profile toward the Mine, GPS: N05°28.685′, E039°02.017′ Site description: Shear zone within serpentinite with vertically oriented talc deposit. A mylonitization can be observed along the shear zone. The talc- ayer strikes SW-NE (S150/90).

# Stop 15

Locality: Embankment along the road, GPS: N05°27.705′, E039°01.465′ Site description: growth of tourmaline at the contact along fluid trails, apparently indicating the involvement of a B-enriched fluid can be observed. Adular  $K(AISi_3O_6)$  crystals are found within the joints.

# Stop 16

Locality: Ta-Pegmatite in the mine, GPS: N05°27.714', E039°01.465'

Site description: The outcrop shows the typical mineral zonation for metal-rich granitic pegmatites. The core is formed by quartz, followed by columbo-tantalite. The outer shell from the core to the rim contains green amazonite, white K-feldspar, followed by a shell of white mica, a possible reaction product of the ultrabasic wall rock and the intruding pegmatite. The age of the pegmatite is estimated to be 550 Ma.

# Stop 17

Locality: Contact between ultramafic and basement rocks, GPS: N05°17.095′, E039°00.433′ Site description: The site is a 20 m long road profile a few kms north of stop 13. The lithology of the contact zone between the serpentinite and the basement shows a talc-chlorite-shist. A NW-SE trending shear zone can be observed.

# 11. Excursion day

# Stop 18

We visited the Legadembi Midroc gold mine and the gold processing plant. Finally we made geological traverses at the mine area and the surrounding basement rocks.

The Lega Dembi gold deposit is located in late-Precambrian metamorphosed sediments of the N-S trending volcano-sedimentary Megado belt, which forms part of the late-Proterozoic Adola granite-greenstone terrane in southern Ethiopia. The gold mineralization occurs in an N-S trending, steep westerly dipping quartz-vein system that follows the structural contact between underlying feldspathic gneisses and the volcano-sedimentary sequence of the Megado belt.

# 12. Excursion day

# Stop 19

GPS: N6°5.087', E38°46.046', altitude: 2200 m Buambwa Wuha kaolin plant.

We made a stop at Buambwa Wuha Kaolin plant to visit the type of mineralization and its extraction methods. The reserves of kaolin at Buambwa Wuha are estimated to be over 500,000 tons. One of the products is  $Al_2O_3$  which is used for the ceramics industry in Awasa. Further products are kaolin, feldspar and quartz.

#### 13. Excursion day

We drove back to Awasa from Shakisso and visited the Awasa Lake and surroundings.

#### 14. Excursion day

We drove back to Addis Ababa from Awasa through the Ethiopian Rift with a short stop at Debre Zeit (45 km south of Addis Ababa) to visit the crater lakes of Bishoftu and Hora.

#### 15. Excursion day

Summarized the geology, the rock types, industrial minerals and ore deposits we visited during our excursion.

#### 16. Excursion day

Visited Addis Ababa and environs. Invitation at the Austrian Ambassadors' residence, in Addis Ababa concluded our excursion.

#### Acknowledgements

Dr. Bekele Abebe, Head of the Department of Geology and Geophysics, University of Addis Ababa is thanked for providing us the University bus for the trip. We are very grateful to the drivers, technicians and geologists who helped us during this excursion. Midroc Ethiopia and the geologists and workers at the Tantalum mine, diatomite and soda ash plants are gratefully acknowledged. Mr. Alemayehu Zewdu, a geologist with the Ethiopian Geological Survey at Shakisso, has been very helpful in the organization of the trip to the Midroc gold mine and the tantalum deposits and is thanked for his help. The Dean of the Natural Sciences, University of Graz, Prof. G. Hoinkes, and the Vice Rector of finance of the University of Graz, Prof. Kappel, are thanked for financial support. The Austrian Ambassador to Ethiopia and the members of the Austrian technical cooperation office in Addis Ababa are gratefully acknowledged for their interest in our work. F. Koller is acknowledged for his constructive comments and for providing outcrop photos of the Kenticha pegmatite. We thank Mrs. Sylvia Umschaden, secretary of the Institute of Mineralogy and Petrology, University of Graz, for her administrative support which was crucial for the success of the excursion.

#### References

AQUATER (1996): Tendaho project, final report. - Aquater, Italian Ministry of Fereign Affairs 1, 1-44.
 BERAKI, W. H., BONAVIA, F. F., GETACHEW, T., SCHMEROLD, R. & TAREKEGN, T. (1989): The Adola fold and thrust belt, southern Ethiopia: a re-examination with implications for Pan-African evolution. - Geol. Mag., 126, 647-657.

- CHATER, A. (1971): The geology of the Megado region of southern Ethiopia. Unpubl. Ph.D. Thesis Leeds University, UK 193 pp.
- COOK, N. J. & CIOBANU, C. L. (2001): Gold sulphosalt and telluride mineralogy of the Lega Dembi shear zone hosted gold deposit, Ethiopia. In: Mineral deposits at the beginning of the 21st Century, PEESTRZYNSKI ET al. (eds.), Swets and Zeitlinger Publishers, Lisse, 719-722.
- DI PAOLA, G. M. (1972): Geology of the Corbetti caldera area (Main Ethiopian Rift). Bulletin Volcanology, 35, 2, 497-506.
- ETHIOPIAN MINERAL RESOURCES DEPARTMENT (EMRDC, 1985): Results of geological prospecting and exploration for primary gold in the Bedakessa, upper Bore and Lega Dembi area. - Unpubl. internal report, Addis Ababa.
- GEBREAB, W. (1992): The geological evolution of the Adola Precambrian greenstone belt, southern Ethiopia. -Journal of African Earth Sciences, 15, 251-263.
- GETANEH, A. (1985): The mineral industry of Ethiopia: present conditions and future proposals. Journal of African Earth Sciences, 3, 3, 331-345.
- GILBOY, C. F. (1970): The geology of the Garibero region of Southern Ethiopia. Unpubl. Ph.D. Thesis, Leeds University, UK, 176 pp.
- GIOVANI, G. & MSERET, T. (1993): Water-rock interaction processes in the Aluto-Langano geothermal field (Ethiopia). - Journal of Volcanology and Geothermal Research, 56, 429-445.
- KAZMIN, B. (1972c): Geology of Ethiopia. Explanatory note to the geological map of Ethiopia (1:2.000.000). -Geological Survey of Ethiopia, Addis Ababa.
- KAZMIN, B. (1975): The Precambrian of Ethiopia and some aspects of the geology of the Mozambique Belt. -Bulletin of the Geophysical Observatory Addis Ababa, 15, 22-43 Addis Ababa.
- METASEBIA, D. (1988): Geology and birds of the Ethiopian Rift Valley: A guide prepared specially for Association of African Science Editors (AASE). - EIGS, Addis Ababa, 24 pp.
- PECCERILLO, A., YIRGU, G. & AYALEW, D. (1995): Genesis of acid volcanics along the Main Ethiopian Rift: A case history of the Gademsa volcano. - SINET: Ethiopi. J. Sci., 18, 23-50.
- TADESSE, S. (1999): Geology and gold mineralisation in the pan African rocks of the Adola area, Southern Ethiopia. Gondwana Research, 2, 3, 439-447.
- TADESSE, S. (2000): Origin of the Lega Dembi primary gold deposit, Adola gold field, Southern Ethiopia. Afric. Geoscience Review, 7, 1, 83-90.
- WORKU, H. & YIFA, K. (1992): The tectonic evolution of the Precambrian metamorphic rocks of the Adola belt (southern Ethiopia). - Journal of African Earth Sciences, 14, 37-55.
- WORKU, H. (1996): Structural control and metamorphic setting of the shear zone related Au vein mineralisation of the Adola Belt (southern Ethiopia) and its tectono-genetic development. - Journal of African Earth Sciences, 23, 383-409.
- WORKU, H. & SCHANDELMEIER, H. (1996) Tectonic evolution of the Neoproterozoic Adola belt of southern Ethiopia: evidence for a Wilson cycle process and implications for oblique plate collision. - Precambrian Research, 77, 179-210.

bei der Redaktion eingegangen: 15. März 2002 Manuskript angenommen: 15. Mai 2002

# DIPLOMARBEITEN UND DISSERTATIONEN Österreichischer Universitäten

(AUSZÜGE)



# THERMOCHEMISCHE EIGENSCHAFTEN VON CHLORITGRUPPENMINERALEN (MG, FE, AL)<sub>12</sub>[(SI, AL)<sub>8</sub>O<sub>20</sub>](OH)<sub>16</sub>

von

#### Christian Bertoldi

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades an der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Paris-Lodron-Universität Salzburg

> Institut für Mineralogie Salzburg, Februar 2001

#### Zusammenfassung

Die Hydrothermalsynthese von Chamosit wurde bei T = 550°C und 575°C, P = 4.5–5 kbar und unter den Redoxbedingungen des NNO-Puffers (vergleichbar mit HSU, 1968, und JAMES et al., 1976) aus einem Gel mit dem Pauschalchemismus 10FeO\*2A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\*6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O) rsp. 8.87FeO\*2.51Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\*5.81Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(+H<sub>2</sub>O), aus einem Glas mit dem Pauschalchemismus 9FeO\*3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\*5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(+H<sub>2</sub>O), aus einer Oxidmischung mit dem Pauschalchemismus 10FeO\*2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\*6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(+H<sub>2</sub>O) und aus einer Oxidhydroxidmischung mit dem Pauschalchemismus 9FeO(OH)\*6Al(OH)<sub>3</sub>\*5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(+H<sub>2</sub>O) versucht. Die Syntheseprodukte wurden mittels Röntgendiffraktometer, Elektronenstrahlmikrosonde und Rasterelektronenmikroskop, das Syntheseprodukt CHA#12/4 zusätzlich mit Transmissionselektronenmikroskopie untersucht. Die Synthese von Chamosit konnte auch nach Versuchslaufzeiten von bis zu 5135 h unter den in der Literatur angegebenen Bedingungen nicht reproduziert werden. Das tatsächliche Syntheseprodukt ist Berthierin, das Eisenendglied der Serpentingruppenminerale.

Die Wärmekapazität von vier natürlichen Chloritgruppenmineralen, Chamosit (Probe CA,  $X_{Fe} = 0.889$ ), Klinochlor (Probe CE,  $X_{Fe} = 0.116$ ) und zwei intermediären Chloritgruppenmineralen (CC,  $X_{Fe} = 0.622$ , and CD,  $X_{Fe} = 0.483$ ) wurden mit Differential Scanning Calorimetry (DSC) gemessen. Die Charakterisierung der Proben erfolgte durch Röntgendiffraktometrie, Mössbauerspektroskopie und Elektronenstrahlmikrosondenanalytik. Die DSC-Messungen wurden in einem Temperaturintervall von 143 bis 623 K mit dem von BOSENICK et al. (1996) angegebenen Verfahren durchgeführt. Die an das von BERMAN & BROWN (1985) vorgeschlagene C<sub>p</sub>-Polynom angepaßten Daten für den untersuchten natürlichen Chamosit (CA) in J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> ergaben: C<sub>p,CA</sub> = 1224.3 - 10.685\*10<sup>3</sup>\*T<sup>-0.5</sup> - 6.4389\*10<sup>6</sup>\*T<sup>-2</sup> + 8.0279\*10<sup>8</sup>\*T<sup>-3</sup>, für die Probe CC:

 $C_{p,CC} = 1220.7 - 11.244*10^{3}T^{-0.5} - 3.4274*10^{6}T^{-2} + 4.8907*10^{8}T^{-3}$ , für die Probe CD:

 $C_{p,CD} = 1257.9 - 11.754*10^{3*}T^{-0.5} - 4.7981*10^{6*}T^{-2} + 6.8635*10^{8*}T^{-3}$ 

und für den natürlichen Klinochlor (CE)  $C_{p,CE} = 1200.5 - 10.908 \times 10^3 \times T^{-0.5} - 5.6941 \times 10^6 \times T^{-2} + 7.1166 \times 10^8 \times T^{-3}.$ 

Das  $C_p$ -Polynom des intermediären Chloritgruppenminerals CD besitzt eine größere Steigung als jenes der Probe CC, daher schneiden sich diese Polynome bei einer Temperatur von 302 K. Das korrigierte  $C_p$ -Polynom sowohl für das reine Endglied Chamosit (Fe<sub>5</sub>Al)[Si<sub>3</sub>AlO<sub>10</sub>](OH)<sub>8</sub>  $C_{p,CAkorr.} = 1248.3 - 11.116*10^{3}*T^{-0.5} - 5.1623*10^{6}*T^{-2} + 7.1867*10^{8}*T^{-3}$ als auch für das reine Endglied Klinochlor (Mg<sub>5</sub>Al)[Si<sub>3</sub>AlO<sub>10</sub>](OH)<sub>8</sub>  $C_{p,CEkorr.} = 1191.3 - 10.665*10^{3}*T^{-0.5} - 6.5136*10^{6}*T^{-2} + 7.7206*10^{8}*T^{-3}$ wurde über die Neumann-Koppsche Regel ermittelt.

Das korrigierte C<sub>p</sub>-Polynom für Klinochlor (C<sub>p,CEkorr.</sub>) befindet sich in ausgezeichneter Übereinstimmung sowohl mit jenem von BERMAN (1988) als auch jenem von HOLLAND & POWELL (1998). Das ermittelte C<sub>p</sub>-Polynom für Chamosit (C<sub>p,CAkorr.</sub>) besitzt bei einer Temperatur von 300 K eine um 4.4 % höhere Wärmekapazität als jenes bei HOLLAND & POWELL (1998), welches auf einer Summationsmethode basiert. Es zeigt aber eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit dem von SACCOCIA & SEYFRIED (1993) berechneten C<sub>p</sub>-Polynom, und unterstützt deshalb die Glaubwürdigkeit der Schätzungsmethode für Wärmekapazitäten von BERMAN & BROWN (1985).

Zumal von Berthirin bisher keine thermodynamischen Daten bestimmt worden sind, wurden am Syntheseprodukt CHA12#4 kalorimetrische Untersuchungen (DSC) durchgeführt. Für das Syntheseprodukt CHA12#4 mit der Zusammensetzung ( $Fe^{2+}_{1.83}Fe^{3+}_{0.33}Al_{0.67}$ )[Si<sub>1.33</sub>Al<sub>0.67</sub>O<sub>5</sub>](OH)<sub>4</sub> konnte folgendes C<sub>n</sub>-Polynom ermittelt werden:

 $C_{p,Berthierin} = 587.13 - 4853.6*T^{-0.5} - 3.4420*10^{6}T^{-2} + 3.7020*10^{8}T^{-3}$ 

Zumal der Autor der Meinung ist, dass Berthierin das isochemische Niedrigtemperatur-Polymorph von Chamosit ist, wurde für das theoretische Endglied folgende chemische Zusammensetzung ( $Fe_{2.50}Al_{0.50}$ )[Si<sub>1.50</sub>Al<sub>0.50</sub>O<sub>5</sub>](OH)<sub>4</sub> gewählt, sodaß folgendes C<sub>p</sub>-Polynom für das reine Endglied ermittelt werden konnte:

 $C_{p,Berthierin \, korr.} = 599.11 - 5022.0*T^{-0.5} - 3.0743*10^{6}T^{-2} + 3.5546*10^{8}T^{-3}$
# DIE GENESE DER GOLD-ARSENOPYRIT-VERERZUNG STRASSEGG, STEIERMARK, ÖSTERREICH UNTERSUCHUNGSERGEBNISSE AN HAND MINERALOGISCHER, PETROLOGISCHER, GEOCHEMISCHER UND ISOTOPENGEOCHEMISCHER UNTERSUCHUNGEN

von

## Hans-Peter Bojar

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades an der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Karl-Franzens-Universität Graz

> Institut für Mineralogie und Petrologie Graz, Dezember 2000

Das oberostalpine Grazer Paläozoikum (GPZ) besteht aus drei Decken von niedriggradig metamorphen Sedimenten und Vulkaniten, welche von ihrem primären Basement abgetrennt sind. Die Decken unterscheiden sich in der sedimentären Fazies, im stratigraphischen Umfang der Sequenzen und im Metamorphosegrad. Während die oberen und die mittleren Decken nur eine sehr schwache Metamorphose aufweisen, erreichte die Metamorphose vor allem in den nordöstlichen und östlichen Anteilen der Schöckeldecke Grünschieferfazies, teilweise auch Amphibolitfazies.

Die Sedimentation umfaßt den Zeitraum vom späten Silur bis in das Devon. Die basalen Anteile der stratigraphischen Sequenz sind von silurischen, alkalinen Vulkanoklastika dominiert. Vom Silur bis in das frühe Devon kam es zur Ablagerung von karbonatischen bis klastischen Sedimenten. Darauf folgen pelagische Sedimente des Mitteldevons. Diese Sequenzen zeigen die Evolution eines passiven Kontinentalrandes, vom Aufbrechen eines silurischen Kontinentes mit alkalinem Vulkanismus bis zur Formung von Plattform- und Schelfsedimenten im Devon.

Das geotektonische Setting der Metavulkanite kann mittels Spurenelementverteilungen eingeschränkt werden. Im Diagramm Ti/Zr-Y\*3 kommen die Metavulkanite vom Straßegg im Feld der Intraplattenbasalte zu liegen. Im Diagramm Nb/Y-Zr/TiO<sub>2</sub> liegen die Analysen im Alkali-Basalt-Feld. Diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit publizierten Daten aus den Paläozoika der Ostalpen.

Das (GPZ) ist von zwei tektonischen Ereignissen der alpidischen Orogenese überprägt. Eine Unterkreide Kompression führte zur Ausbildung eines Deckensystems. Die hangendste Decke stellt die Hochlantsch-, bzw. Rannachdeckedar. Die Schöckeldecke ist an der Basis und die Laufnitzdorf-, bzw. Kalkschieferdecke sind in einer intermediären Position oder an der Basis anzutreffen. Eine Oberkreide-Extension steht im Zusammenhang mit dem Aufstieg des metamorphen Gleinalmdomes und der Öffnung des Kainacher Gosau-Beckens.

Der ehemalige Bergbaubereich Straßegg befindet sich zwischen dem Zuckenhutgraben (Breitenau am Hochlantsch) und südlich des Pramerkogels (Gasen). Eine Gold-Arsenopyrit-Vererzung ist auf die Grünschiefer der Pramerkogelformation beschränkt. Die Edukte dieser Formation sind Metatuffite und Metabasalte. Die Metatuffite liegen als Grünschiefer mit der Paragenese Chlorit – Muskovit – Albit – Dolomit/Ankerit – Klinozoisit – Quarz vor. Elektronenmikrostrahlanalysen von Phengit zeigen teilweise erhöhte Werte von BaO (bis zu ~10 Gew.%). Der Einbau des Ba erfolgt großteils nach dem gekoppelten Ersatz: Ba für K gegen Al für Si. Metabasalte haben die Paragenese Aktinolith/Hornblende – Albit – Chlorit – Klinozoisit – Quarz. Die Amphibole zeigen sowohl retrograde (Hornblende Kerne – Aktinolith Ränder) als auch prograde (Hornblende Ränder – Aktinolith Kerne) Trends. In wenigen Proben konnte Almandin mit hoher Spessartin und Grossular Komponente nachgewiesen werden. Die Oberkreide-Metamorphose erreichte laut diesen Paragenesen höhere Grünschieferfazies mit einer maximalen Temperatur von etwa 500°C. Diese Temperatur wird durch Sauerstoff-Isotopen-Thermometrie (Calcit-Magnetit) bestätigt. Aus dem Phengitbarometer wurden Minimaldrücke von ~6 kbar abgeleitet.

Die Vererzung Straßegg ist an diskordante, NNW-SSE streichende Quarz-Karbonatgänge gebunden, welche die Schieferung unter einem kleinen Winkel schneiden. Gänge und Schieferung wurden verfaltet und sind von Abschiebungen eines späteren Deformationsereignisses betroffen. Die Öffnung der Gänge und somit auch die Bildung der Vererzung wird in Zusammenhang mit der Oberkreide-Extension gebracht.

Zur Ermittlung der Herkunft von Gangmineralen und Erzen wurden isotopengeochemische Untersuchungen angewandt. Im Arbeitsgebiet wurden sowohl Gesamtgesteine als auch separierte Minerale aus der Gesteinsmatrix und den Gängen untersucht. Die Mineralogie der Gesteine spiegelt sich auch in den Gängen: In Karbonatgesteinen sind Karbonatgänge, in Metapeliten und Metavulkaniten hingegen sind die Gänge aus Quarz, bzw. Quarz/Karbonat aufgebaut. Die verschiedenen Gesamtgesteine (Karbonate, Metapelite und Metavulkanite) haben ihre primären Sauerstoff- und Kohlenstoff-Isotopensignaturen erhalten. Die Isotopensignatur von Mineralen, welche aus einem Fluid ausfallen, ist von der Isotopensignatur des Fluides kontrolliert. Gangquarz, welcher aus einem externen, über große Distanzen migrierendem Fluid ausgefällt wird, sollte signifikante Unterschiede in der Isotopenzusammensetzung, verglichen mit Matrixquarz, aufweisen. Wird Quarz aus den unmittelbaren Nebengesteinen gelöst und in Gängen ausgefällt, muss die Isotopenzusammensetzung ähnlich sein.

Die Isotopenzusammensetzung von Gang- und Matrixquarz der Nebengesteine korreliert auffallend. Auch ist die Isotopenzusammensetzung von Quarz innerhalb einer Einheit konstant.  $\delta^{13}$ C von Karbonat aus Gängen hat eine variablere Zusammensetzung als  $\delta^{18}$ O. Dies wird auf CO<sub>2</sub>-Entgasung während der Mineralbildung zurückgeführt. Die  $\delta^{34}$ S-Verteilung von Sulfiden aus der Mineralisation zeigt einen recht konstanten Wert in einem engen Bereich um 0 ‰ (CDT). Auch Gesamtgesteins- $\delta^{34}$ S-Analysen kommen in diesen Bereich zu liegen.  $\delta$ D- und  $\delta^{18}$ O-Werte von Gangglimmern kommen im Feld der metamorphen Wässer zu liegen. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Gänge und die Mineralisation in einem vom Nebengestein gepufferten Fluid Regime gebildet wurden.

Ein Großteil der Flüssigkeitseinschlüsse im Quarz sind  $H_2O-CO_2$ -NaCl-Einschlüsse. Die Salinität liegt um 5 Gew.% NaCl-Äquivalent. Die Totalhomogenisation dieser Einschlüsse findet bei Temperaturen zwischen 275 und 350°C statt. Dieser Temperaturbereich markiert die minimalen Bildungsbedingungen. Untergeordnet sind auch  $H_2O$ -NaCl-Einschlüsse festzustellen. Die Koexistenz dieser beiden Einschlusstypen wird als Entmischung aus einem ursprünglich homogenen Fluid interpretiert. Zwei verschiedene Erztypen konnten unterschieden werden: Der überwiegende Teil der Vererzung ist an polymetallische Quarz-Karbonatgänge gebunden. Untergeordnet treten auch monomineralische, an alterierte Bewegungshorizonte gebundene Arsenopyrit-Vererzungen auf. Die Erzabfolge in den Quarz-Karbonatgängen ist deutlich in zwei zeitlich getrennte Bildungsphasen unterteilt. Die ältere Phase wird von Arsenopyrit, Pyrit und untergeordnet Pyrrhotin aufgebaut. Gold in der Form von Elektrum ist vor allem an Minerale der ersten Phase gebunden. Es ist als Zwickelfüllung, als Einschluß in Pyrit bzw. untergeordnet auch Arsenopyrit, und selten auch als "Freigold" in Quarz anzutreffen. Elektrum ist häufig im Silber/Goldgehalt zoniert. Die silberreichen Bereiche liegen randlich. Die jüngere Bildungsphase besteht vor allem aus Galenit, Pb-Sb-Sulfiden, Tedraedrit, Bournonit, Chalkopyrit und untergeordnet Cd-Phasen, Telluriden, Sphalerit, Meneghinit und Ullmannit. Auffallend selten ist Sphalerit. Die jüngere Phase überprägt die erste Phase und füllt Risse in früher gebildeten Mineralen. Teilweise kann Elektrum auch in Paragenese mit Ullmannit-Tetraedrit und Pb-Sulfosalzen angetroffen werden.

Die ältere Bildungsphase ist um 400°C gebildet worden (Arsenopyrit-Thermometer). Die jüngere Phase wurde sicherlich über 300°C gebildet (Stabilität von Meneghinit). Die Sulfidparagenesen equilibrierten sich mit sinkender Temperatur (Entmischungslamellen von Diaphorit in Galenit).

Entlang einem Straßenprofil wurden repräsentative Gesamtgesteine beprobt und auf die Haupt,-Neben- und Spurenelemente untersucht. Metapelite zeigen keinerlei Anreicherung an Schwermetallen, diese sind auf Grünschiefer beschränkt. Im Bereich der Metavulkanite sind As- und Ni-Anomalien auffallend. Beiderseits einer an einen Bewegungshorizont gebundenen Arsenopyrit-Vererzung konnten mehrere Meter breite Arsenanreicherungen nachgewiesen werden. Auch ganggebundene Vererzungen zeigen eine solche Anreicherung. Quarz-Karbonatgänge sind in den Metavulkaniten von einigen cm-breiten Alterationszonen begleitet. Diese Alterationen werden von Plagioklas – Fe-Dolomit und Quarz aufgebaut.

Die Elektrum-Arsenopyrit-Vererzung Straßegg ist somit eine schichtgebundene, gangförmige Vererzung. Die Gänge schneiden die Schieferung unter einem geringen Winkel. Die regionale Tektonik ist durch eine NE–SW gerichtete Extension geprägt. Die Gänge werden in diesem Regime geöffnet und progressiv gefaltet. Gangbildung und Vererzung werden demnach mit der Oberkreide Extension, Metamorphose und dem damit in Verbindung stehenden fluid flow in Verbindung gebracht. Isotopengeochemische Untersuchungen und mineralogische Ergebnisse zeigen, dass die Mineralisation und die Gänge in einem durch das Nebengestein gepufferten Fluid Regime gebildet wurden.

Diese Dissertation wurde vom FWF-Projekt 12180-TEC (A. Mogessie & O. Thalhammer) gefördert.

### Literatur

- BOJAR, H.-P., BOJAR, A.-V., MOGESSIE, A., FRITZ, H. & THALHAMMER, O. A. R. (2001): Evolution of veins and sub-economic ore at Straßegg, Paleozoic of Graz, Eastern Alps, Austria: evidence for local fluid transport durind metamorphism. - Chemical Geology.
- BOJAR, H.-P., MOGESSIE, A. & THALHAMMER, O. A. R. (1998): Die Mineralogie der Elekrum-Arsenopyrit-Vererzung am Straßegg, Breitenau am Hochlantsch/Gasen Steiermark, Österreich. - Mitteilungen des Naturwissenschaftlichen Vereines für Steiermark, 128, 57-76.

## PHASE TRANSITIONS OF LEONITE-TYPE MINERALS AND SYNTHETIC COMPOUNDS

by

### **Birgit Hertweck**

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

> Institut für Mineralogie und Kristallographie Wien, April 2002

### Abstract

Reversible low-temperature phase transitions in leonite-type compounds,  $K_2Me^{2+}(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (Me = Mg, Mn, Fe), were investigated by single-crystal X-ray and neutron diffraction, as well as by optical, calorimetric, and FTIR/Raman spectroscopic measurements. The results are discussed in terms of the structural changes during the transformation processes, the role of the hydrogen bonds, and the thermodynamic classification according to Landau theory.

The mineral leonite,  $K_2Me^{2+}(SO_4)_2\cdot 4H_2O$ , gives the name for a group of isotypic sulphate minerals and synthetic compounds. Mereiterite,  $K_2Fe(SO_4)_2\cdot 4H_2O$ , is another mineral of the group; "Mn-leonite",  $K_2Mn(SO_4)_2\cdot 4H_2O$ , is a synthetic member. The leonite-type structure is composed of sulphate tetrahedra and MeO<sub>6</sub> octahedra. The cause for the phase transitions of leonite-type compounds is a dynamic disorder of sulphate groups at room temperature (*C2/m*), that freeze to an ordered structure (*I2/a*) at 269(1) K in leonite. At 121(1) K the crystal structure switches to another ordered polytype (*P2<sub>1</sub>/a*). The Mn analogue shows the same polytypic succession with transition temperatures at 205(1) K and 169(1) K. The disordered room temperature structure of the isotypic mineral mereiterite transforms directly to the ordered *P2<sub>1</sub>/a* structure at 277(1) K. Transition temperatures and the progress of the transitions were determined by birefringence data and differential scanning calorimetry.

The two low-temperature crystal structures of leonite have been determined from single-crystal X-ray diffraction data and refined to R = 2.36 % at 170 K in space group *I2/a* (a = 11.780(2) Å, b = 9.486(2) Å, c = 19.730(4) Å,  $\beta$  = 95.23(3)°, V = 2195.6(7) Å<sup>3</sup>) and to R = 2.30 % at 100 K in space group *P2*<sub>1</sub>/a (a = 11.778(2) Å, b = 9.469(2) Å, c = 9.851(2) Å,  $\beta$  = 95.26(1)°, V = 1094.0(3) Å<sup>3</sup>).

The two low-temperature crystal structures of "Mn-leonite" have been determined and refined to R = 2.72 % at 185 K in space group *I2/a* (a = 12.035(2) Å, b = 9.549(2) Å, c = 19.839(4) Å,  $\beta$  = 94.99(3)°, V = 2271.3(8) Å<sup>3</sup>) and to R = 2.37 % at 110 K in space group *P2<sub>1</sub>/a* (a = 12.031(1) Å, b = 9.531(1) Å, c = 9.902(1) Å,  $\beta$  = 95.02(1)°, V = 1131.1(3) Å<sup>3</sup>).

The low-temperature crystal structure of mereiterite has been determined and refined to R = 2.19 % at 185 K in space group  $P2_1/a$  (a = 11.834(1) Å, b = 9.502(1) Å, c = 9.913(2) Å,  $\beta$  = 94.88(1)°, V = 1111.3(2) Å<sup>3</sup>). In addition, the room temperature crystal structures of leonite, "Mn-leonite" and mereiterite have been redetermined and refined to R = 2.43 %, 2.28 % and 1.96 %, respectively. A modular description of the crystal structures has been established to point out the changes during the phase transitions, leading from a dynamic disordered room temperature structure (*C2/m*) to ordered low-temperature structures (*I2/a*, *P2<sub>1</sub>/a*).

Neutron diffraction, locating nuclei of atoms rather than electron densities, is an excellent method to investigate the hydrogen bonds, which influence the cooperative arrangement of tetrahedra during the phase transitions. Single-crystal Time-Of-Flight (TOF) neutron diffraction data of "Mn-leonite" were obtained. The refined atomic positional parameters from neutron diffraction data confirm the X-ray diffraction data obtained at identical temperatures. An O–H…O distance – infrared frequency correlation, calculated from the experimental data of neutron diffraction and IR spectroscopy, provides information on distortion and dynamic proton behaviour of the O–H…O bond system.

Complementary the low-temperature phase transitions of leonite-type compounds were investigated by temperature-dependent measurements of single-crystal X-ray reflection intensities, as well as by differential scanning calorimetry and by optical methods. Analyses of the X-ray intensities and of the excess birefringence reveal that the displacive  $I2/a \Leftrightarrow P2_1/a$  phase transition of leonite and "Mn-leonite" are of a first order type. According to Landau theory the  $C2/m \Leftrightarrow I2/a$  (leonite, "Mn-leonite") and  $C2/m \Leftrightarrow P2_1/a$  (mereiterite) order-disorder transitions are tricritical with a critical exponent of 0.20-0.22.

In case of dynamic behaviour of molecular units such as  $H_2O$  or  $SO_4$  in crystal structures, infrared spectroscopy provides data that are complementary to those from X-ray or neutron diffraction. The distortion of the structure as a function of temperature, mainly due to the rotation of the sulphate groups in the leonite-type compounds, leads to slight changes of the forces surrounding the rigid units. These may be related to variations of the widths and the positions of Raman and infrared (IR) absorption bands in the range of the O–H and  $SO_4$  vibrational modes.

Raman and IR spectra of leonite-type compounds were recorded between 295 and 80 K, confirming the succession of structural phase transitions. The  $C2/m \Leftrightarrow I2/a$  (leonite, "Mn-leonite") and  $C2/m \Leftrightarrow P2_1/a$  (mereiterite) phase transitions are characterised by non-linear shifts of the peak positions as a function of temperature in IR and Raman spectra. Evaluation of the peak widths of the sulphate modes in the IR and Raman spectra by autocorrelation analysis show non-linear decreases of the width parameters, confirming a tricritical ordering process according to the Landau order parameter. The values of the critical exponent between 0.22 and 0.30 are in good agreement with the evaluation of the birefringence data and the X-ray diffraction measurements, establishing a critical exponent of 0.20-0.22. The  $I2/a \Leftrightarrow P2_1/a$  first order transition of leonite and "Mn-leonite" is characterised by sudden effects in the vibrational spectra such as peak shifts or the appearance of additional peaks. In contrast to the order-disorder phase transition the first order transitions do not strongly affect the FWHMs of the Raman and IR absorption bands.

### Kurzfassung

Reversible Tieftemperaturphasenumwandlungen in Leonit-isotypen Verbindungen,  $K_2Me^{2+}(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$  (Me = Mg, Mn, Fe), wurden mittels Röntgen- und Neutroneneinkristalldiffraktometrie sowie optischer, kalorimetrischer und FTIR- bzw. Ramanspektroskopischer Messungen untersucht. Die Ergebnisse werden hinsichtlich der strukturellen Änderungen während der Umwandlungsprozesse, der Rolle der Wasserstoffbrückenbindungen, und der thermodynamischen Klassifikation nach Landau diskutiert.

Das Mineral Leonit,  $K_2Me^{2+}(SO_4)_2\cdot 4H_2O$ , ist namensgebend für eine Gruppe isotyper Sulfatminerale und synthetischer Verbindungen. Mereiterit,  $K_2Fe(SO_4)_2\cdot 4H_2O$ , stellt ein weiteres Mineral der Gruppe dar; "Mn-Leonit",  $K_2Mn(SO_4)_2\cdot 4H_2O$ , ist ein synthetischer Vertreter. Die Leonitstruktur besteht hauptsächlich aus Sulfattetraedern und MeO<sub>6</sub> Oktaedern. Die Ursache der Phasenumwandlungen der Leonit-isotypen Verbindungen ist eine dynamische Unordnung der Sulfatgruppen in der Raumtemperaturstruktur (C2/m), die beim Abkühlen in einer geordneten Struktur (I2/a) erstarren. Bei Leonit liegt diese Umwandlungstemperatur bei 269(1) K. Bei 121(1) K klappt die Tieftemperaturstruktur in eine andere geordnete Phase um ( $P2_1/a$ ). Die analoge Mn-Verbindung zeigt die gleiche Phasenabfolge mit Umwandlungstemperaturen bei 205(1) K und 169(1) K. Die Raumtemperaturstruktur von Mereiterit geht bei 277(1) K direkt in die geordnete  $P2_1/a$  Struktur über. Die Bestimmung der Phasenumwandlungstemperaturen und des Verlaufes der Umwandlungen erfolgte mittels Doppelbrechungsmessungen und Differential Scanning Kalorimetrie.

Zwei Tieftemperatur-Kristallstrukturen von Leonit wurden mittels Röntgeneinkristalldiffraktometrie bestimmt und verfeinert auf R = 2.36 % bei 170 K in Raumgruppe *I2/a* (a = 11.780(2) Å, b = 9.486(2) Å, c = 19.730(4) Å,  $\beta$  = 95.23(3)°, V = 2195.6(7) Å<sup>3</sup>) und auf R = 2.30 % bei 100 K in Raumgruppe *P2*<sub>1</sub>/*a* (a = 11.778(2) Å, b = 9.469(2) Å, c = 9.851(2) Å,  $\beta$  = 95.26(1)°, V = 1094.0(3) Å<sup>3</sup>).

Zwei Tieftemperatur-Kristallstrukturen von "Mn-Leonit" wurden bestimmt und verfeinert auf R = 2.72 % bei 185 K in Raumgruppe *I2/a* (a = 12.035(2) Å, b = 9.549(2) Å, c = 19.839(4) Å,  $\beta$  = 94.99(3)°, V = 2271.3(8) Å<sup>3</sup>) und auf R = 2.37 % bei 110 K in Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/a* (a = 12.031(1) Å, b = 9.531(1) Å, c = 9.902(1) Å,  $\beta$  = 95.02(1)°, V = 1131.1(3) Å<sup>3</sup>).

Die Tieftemperatur-Kristallstruktur von Mereiterit wurde bestimmt und verfeinert auf R = 2.19 % bei 185 K in Raumgruppe  $P2_{I}/a$  (a = 11.834(1) Å, b = 9.502(1) Å, c = 9.913(2) Å,  $\beta$  = 94.88(1)°, V = 1111.3(2) Å<sup>3</sup>). Außerdem wurden die Raumtemperaturkristallstrukturen von Leonit, "Mn-Leonit" and Mereiterit neu bestimmt und verfeinert auf R = 2.43 %, 2.28 %, und 1.96 %. Eine modulare Beschreibung der Struktur wurde verwendet, um die Veränderungen während der Phasenumwandlungen zu verdeutlichen, die von einer dynamisch ungeordneten Struktur (*C2/m*) zu einer geordneten Tieftemperaturstruktur (*I2/a, P2<sub>I</sub>/a*) führen.

Neutronenbeugung lokalisiert Atomkerne, nicht Elektronendichten wie bei der Röntgenbeugung, und stellt daher eine ausgezeichnete Methode zur Untersuchung der Wasserstoffbrückenbindungen dar, die die kooperative Anordnung der Tetraeder während der Phasenumwandlungen beeinflussen. Einkristall-Time-Of-Flight (TOF) -Neutronenbeugungsdaten von "Mn-Leonit" wurden gemessen. Die verfeinerten Atomparameter aus den Neutronendaten bestätigen die Röntgenbeugungsdaten, die bei gleichen Temperaturen gemessen wurden. Die Korrelation der Wasserstoffbrückenlängen mit Infrarotschwingungsfrequenzen, berechnet aus den experimentellen Neutronenbeugungsdaten und IR-spektroskopischen Ergebnissen, ergeben weitere Informationen über Verzerrung und Dynamik der Protonen in den Wasserstoffbrückenbindungen.

Die Untersuchung der Tieftemperaturphasenumwandlungen von Leonit-isotypen Verbindungen wurde ergänzt durch Messung der temperaturabhängigen Veränderung der Röntgenreflexintensitäten, sowie durch Differential Scanning Kalorimetrie und optische Methoden. Die Analyse der Röntgenreflexintensitäten und der Excess-Doppelbrechung zeigt, daß der displazive  $I2/a \Leftrightarrow P2_{I}/a$  Phasenübergang von Leonit und "Mn-Leonit" erster Ordnung ist. Nach Landau-Theorie verhalten sich die Ordnungs-/Unordnungsphasenübergänge  $C2/m \Leftrightarrow I2/a$  (Leonit, "Mn-Leonit") und  $C2/m \Leftrightarrow P2_{I}/a$  (Mereiterit) nahezu trikritisch mit einem kritischen Exponenten von 0.20-0.22.

Bei dynamischem Verhalten von Molekülen wie  $H_2O$  oder SO<sub>4</sub> in Kristallstrukturen stellt Infrarotspektroskopie eine gute Ergänzung zur Neutronen- oder Röntgenbeugung dar. Die Verzerrung der Struktur als Funktion der Temperatur, hauptsächlich aufgrund der Rotation der Sulfattetraeder, verursacht geringfügige Veränderungen der Bindungsstärken in der Umgebung der Tetraeder. Diese äußern sich in Änderungen der Halbhöhenbreiten und der Lage der Schwingungsbanden im Bereich der O-H und SO<sub>4</sub>-Schwingungen.

Infrarot (IR)- und Ramanspektren der Leonit-isotypen Verbindungen, aufgenommen zwischen 295 und 80 K, bestätigen die Abfolge der strukturellen Phasenübergänge. Die  $C2/m \Leftrightarrow I2/a$  (Leonit, "Mn-Leonit") und  $C2/m \Leftrightarrow P2_1/a$  (Mereiterit) Ordnungs-/Unordnungsphasenübergänge sind durch nicht-lineare Verschiebung von Bandenlagen als Funktion der Temperatur gekennzeichnet. Auswertung der Bandenbreiten der Sulfatschwingungen mit Hilfe der Autokorrelationsanalyse ergibt eine nicht-lineare Abnahme der Halbhöhenbreitenparameter. Nach dem Landau-Ordnungsparameter wird hiermit ein trikritischer Ordnungsprozess bestätigt. Die Werte des kritischen Exponenten zwischen 0.22 und 0.30 stimmen gut mit der Auswertung der Doppelbrechungsund Röntgenbeugungsdaten überein, an denen ein kritischer Exponent von 0.20–0.22 bestimmt worden ist. Der  $I2/a \Leftrightarrow P2_1/a$  Phasenübergang erster Ordnung von Leonit und "Mn-Leonit" ist charakterisiert durch plötzliche Effekte wie Verschiebungen der Peaklagen oder dem Auftreten zusätzlicher Peaks. Im Gegensatz zu den Ordnungs-/Unordnungsphasenübergängen wirkt sich der Phasenübergang erster Ordnung nicht stark auf die Peakbreiten der Raman und IR-Absorptionsbanden aus.

## FLUID INCLUSIONS AND THEIR SIGNIFICANCE FOR THE METAMORPHIC EVOLUTION OF THE AUSTROALPINE BASEMENT

by

#### **Reinhard Kaindl**

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades an der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Graz

> Institut für Mineralogie und Petrologie Graz, Juni 2001

The pressure-temperature-time-fluid evolution of the Radenthein Complex (RC) west and the Schneeberg Complex (SC) east of the Tauern window can be compared applying petrological methods and fluid inclusion data. Both units contain fluid inclusions in the metamorphic index mineral garnet beside quarts, which enables direct investigation of the metamorphic fluid phase, their preservation in fluid inclusions and post-trapping re-equilibration processes during metamorphism. Peak metamorphic temperatures of both units are within the error range identical between 550 and 600°C whereas lower maximum pressures in the RC (5.5-7.5 kbar) compared to the SC (8-10 kbar) may reflect the different tectonic position of the investigated samples. The high CO<sub>2</sub> content ( $X_{CO2} \sim 0.5$ ) of the peak metamorphic fluid in the RC is uncommon for metapelitic rocks. Extensive fluid exchange between carbonate-bearing rocks diluted the initially CO<sub>2</sub>poor aqueous fluid and may be the reason for the widespread large crystal growth in the RC. Estimations of the physico-chemical conditions (pressure, temperature and composition) of the peak-metamorphic fluid phase in the RC and fluid inclusions in peak-metamorphic grown garnet and kyanite yielded inconsistencies, which can be explained by metamorphic reactions between fluid inclusion and host mineral or re-equilibration of the inclusions via preferential water loss.

Within basalunits of the predominantly eo-Alpine metamorphic SC fluid inclusions in pre-Alpine grown garnet cores occur, which were trapped during the Variscan or Permo-Triassic metamorphic event and did not re-equilibrate during the high-pressure eo-Alpine overprint.  $CO_2$ -H<sub>2</sub>O inclusion assemblages of variable  $X_{CO2}$  which occur in quartz from the RC are absent in the SC. Carbonic assemblages of the RC contain additional gas components beside  $CO_2$  in contrast to the SC. Textures, densities and dissolved salt components of aqueous inclusion assemblages are more or less similar in both areas. The differences may be explained by a different number of samples, tectonic position or salt contents. Re-equilibration processes affecting all investigated fluid inclusion assemblages like preferential water diffusion, leakage or necking down cannot be excluded but are not always necessary to explain the observed inclusion systematics.

## **Radenthein Complex**

Amphibolite facies metapelites of the Radenthein Complex (eastern Austroalpine basement contain fluid inclusions in the metamorphic index minerals garnet and kyanite and in quartz. The metamorphic sequence of the Radenthein Complex is well suitable to study the metamorphic fluid phase, its temporal evolution and preservation within inclusions. Geothermobarometry, stable isotope data and fluid inclusion studies revealed inconsistencies between peak metamorphic pressure-temperature conditions on one hand and observed fluid composition and density of fluid inclusions trapped within the peak metamorphic minerals garnet and kyanite on the other hand. Oxygen isotope thermometry on several mineral pairs yielded concordant peak metamorphic temperatures in the range of 560 to 590°C. Combining these temperature estimates with the analysis of phase relations suggests that the pressure was between 5.5 and 7.5 kbars and that  $X_{H2O}$  was between 0.4 and 05 during peak metamorphism. The fluid inclusion assemblages within garnet and kyanite are dominantly  $CO_2$ -N<sub>2</sub>, and  $CO_2$ -H<sub>2</sub>O respectively. The generally low  $CH_2O$ , (< 0.26) of the fluid and the high fluid molar volumes of 42 to 70 cm<sup>3</sup>/mole are inconsistent with the estimated peak metamorphic conditions.

Scanning electron images, Raman and infrared spectra of solid phases within fluid inclusions indicate retrograde closed system reactions that produced chlorite within garnet and aluminum sheet silicates in kyanite hosted inclusions. This mechanism is corroborated by fluid modeling. A virtual fluid inclusion that trapped the presumed peak metamorphic fluid ( $X_{H2O} = 0.46$ , molar volume =  $33 \text{ cm}^3/\text{mole}$ ) changes its composition and density by producing chlorite and quartz on the expense of garnet and the water fraction of the fluid. The final density of such an inclusion is consistent with the observed density range of the fluid inclusion assemblage entrapped in garnet. The fluid compositions and densities of a supposedly syn-peak metamorphic generation of garnet and kyanite hosted fluid inclusions from the medium grade metamorphic Radenthein Crystalline basement are inconsistent with the peak metamorphic conditions estimated from oxygen isotope thermometry and mineral parageneses. The garnet and kyanite hosted fluids are generally significantly lower in water content and density than predicted for peak metamorphic conditions. The observed discrepancy is ascribed to retrograde closed system hydration reactions that produced chlorite within garnet and an undetermined aluminous sheet silicate within kyanitehosted inclusions. The net effect of such hydration reactions is to decrease the water content and the density of the originally entrapped fluid. The effect of the supposed hydration reactions is qualitatively and quantitatively sufficient to explain the observed characteristics of the waterpoor low density garnet and kyanite hosted fluid inclusions. Alternative re-equilibration mechanisms such as water leakage may have occurred in garnet, kyanite and quartz, but are not necessary to explain the observed composition and density of inclusion assemblages in garnet and kyanite.

### **Schneeberg Complex**

The unique tectonic position of the Schneeberg Complex (SC) in the Austroalpine basement nappe pile and its characteristic lithologic features make it a key area for the understanding of pre-and eo-Alpine metamorphic evolution in this area of the Eastern Alps. Numerous studies dealing with structural geology, petrology, geochemistry and metamorphic evolution of the SC have been carried out. This thesis focuses mainly on the transition zones, where both metamorphic events are well preserved. Petrographic descriptions of the rocks and mineral phases with the aim of light microscopy and scanning electron microscopy; fluid inclusion studies of mineral phases grown during peak metamorphism, i.e. garnets, and age dating of monazites were combined with geo-thermobarometric data from this study and the literature.

The sedimentary rocks of the Schneeberg were metamorphosed at amphibolite facies conditions during the eo-Alpine orogeny. Although the eo-Alpine metamorphism dominates the lithologies of the Schneeberg Complex relics of an older metamorphism are preserved within a transition zone to the underlying polymetamorphic unit of the Ötztal-Stubai Complex. Phase petrology and conventional geothermobarometry yielded temperatures between 550 and 600°C and pressures from 8 to 10 kbar for the peak conditions of the eo-Alpine metamorphic event. The age of monazite inclusions in the rims of garnet and the matrix of mica schist from the transition zone of  $93 \pm 11$  Ma is consistent with former age estimations within the Schneeberg Complex and supports the predominantly eo-Alpine rnetamorphism. Few older monazite grains in the matrix may indicate a high-temperature/low pressure event affecting large areas of the Eastern Alps in Permo-Triassic times. Low density, low salinity primary aqueous fluid inclusions in garnet cores from the transition zone record either a Variscan metamorphic fluid and re-equilibrated or were trapped during this Permo-Triassic event. Fluid inclusions in quartz are related to the dominating eo-Alpine metamorphism with the exception of presumably pre-Alpine aqueous low density inclusions in quartz protected by garnet against re-equilibration. Low densities and high resistivity of garnet against deformation and stretching favored the preservation of pre-Alpine trapped fluid inclusions. The present water rich compositions and reduced water activities for Variscan metamorphic metapelites suggest CO2-loss from former mixed aqueous-carbonic fluid inclusion in garnet, presumably in Permo-Triassic times. Inconsistencies between the calculated eo-Alpine metamorphic fluid and fluid inclusions in quartz indicate gas reactions changing fluid compositions from H<sub>2</sub>O-CH<sub>4</sub> dominated to CO<sub>2</sub>- and H<sub>2</sub>O rich.

## KRISTALLCHEMISCHE UNTERSUCHUNG DER ARROJADITGRUPPE AM BEISPIEL VON SIGISMUNDIT

von

#### Christoph Kolb

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

Institut für Mineralogie und Petrologie Graz, Juni 2001

Ausschlaggebend für die Strukturuntersuchung von Sigismundit (Gießhübler Berg, Fischbach, Steiermark) waren Unklarheiten bezüglich der Besetzung von Natrium. Weiters war die Rolle der Übergangsmetalle und des Aluminiums ungelöst. Die Struktur der Arrojadit-Gruppe wird als die "wahrscheinlich komplizierteste Mineralstruktur" bezeichnet. Der Grund liegt in einer ausgedehnten räumlichen Fehlordnung von Positionen, verursacht durch räumliche Behinderung. Die Modellierung der Gesetzmäßigkeiten, die diese Effekte steuern, war ebenso ein Ziel der Studie. Für die Strukturuntersuchung wurde eine Röntgenbeugung an einem Einkristall durchgeführt. Um die Nahordnung dieser fehlgeordneten Struktur zu erfassen, wurde die Röntgenstrukturverfeinerung mit einer Bindungsvalenzrechnung kombiniert.

Als Ergebnis dieser Methode zeigte sich, dass die Unklarheiten bezüglich der Besetzung von Natrium mit hoher Wahrscheinlichkeit in einem Fehler der Nomenklaturregeln – und damit in einem Fehler der Strukturuntersuchung des Typusmaterials – begründet sind. Nicht zuletzt aufgrund dieser Erkenntnis konnte die Rolle von Aluminium geklärt werden. Die Verteilung der Übergangsmetalle ergab sich aus der oben beschriebenen Kombinationsmethode (eine reine Röntgenstrukturverfeinerung ist aufgrund der ähnlichen Streuvermögen von Eisen und Mangan nicht zielführend). Alle räumlichen Fehlordnungseffekte konnten untereinander in mathematische Relationen gebracht und aufgeklärt werden.

Im Zuge dieser Arbeit wurde auch eine IR-Studie an einem Pulverpräparat erstellt, wobei das Ergebnis Konsistenzen mit dem Strukturmodell zeigt (weitgehend unabhängige OH-Gruppen, keine  $CO_3^{2-}$ -Gruppen).

In Sigismundit wird vorwiegend Barium, in der Reihe Arrojadit-Dickinsonit vorwiegend Kalium eingebaut. Die Vektoren, die diesen Austausch ermöglichen, ergeben sich aus einer Kopplung von räumlichen und chemischen Fehlordnungseffekten. Das Ersetzen von Kalium durch Barium geht mit einer Verringerung der Besetzung der M-Positionen einher; der Gehalt an Natrium bleibt weitgehend konstant. Die räumliche Maximalbesetzung bleibt dabei erhalten. Vektoren, die diese Platzwechselvorgänge beschreiben, wurden aufgestellt. Abschließend wurde eine neue Nomenklaturregel vorgeschlagen.

## IR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN IM OH-STRECKSCHWINGUNGSBEREICH VON VESUVIAN UND GROSSULAR

von

### **Andreas Kurka**

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

> Institut für Mineralogie und Kristallographie Wien, Mai 2002

Das chemisch und strukturell variable Silikat Vesuvian mit stöchiometrisch definierten OH-Gehalten, sowie die chemisch und strukturell verwandte Granatvarietät Grossular mit geringen Anteilen an der Hydrogrossularkomponente waren in der Vergangenheit mehrfach Gegenstand mineralogischer und spektroskopischer Untersuchungen (GROAT et al., 1992, 1995; ROSSMAN & AINES, 1991).

In der vorliegenden Arbeit wurden 9 verschiedene aus gemeinsamen Paragenesen stammende Vesuviane und Grossulare chemisch und IR-spektroskopisch untersucht. Die Grossulare können als Grandit-Mischkristalle bezeichnet werden, mit einer dominierenden Grossularkomponente, die gemeinsam mit der Andraditkomponente über 95 Mol-% ausmacht. Dagegen zeigen die Vesuviane wesentlich vielfältigeren Chemismus, der sich in unterschiedlichen Gehalten an Eisen, Titan, Mangan, Aluminium, Magnesium, Bor und Fluor äussert. Die komplexe Kristallstruktur des Vesuvians, die durch kanalartige Bereiche längs der 4-zähligen Achsen gekennzeichnet ist, erlaubt eine Vielzahl von teilweise gekoppelten Substitutionen, an denen sowohl Kationen als auch Anionen beteiligt sein können. Von kristallchemischer Bedeutung ist in diesem Zusammenhang der Einbau von Hydroxylionen, die zwei von einander unabhängige Punktlagen, O(11) bzw. O(10) in der Kristallstruktur besetzen können. Die IR-Spektren der Vesuviane im OH-Streckschwingungsbereich zeigen daher ebenfalls zwei voneinander unabhängige Absorptionsbereiche mit unterschiedlichem Pleochroismus, bei Wellenzahlen von rund 3700 cm<sup>-1</sup> bis 3350 cm<sup>-1</sup> beziehungsweise 2800 cm<sup>-1</sup> bis 3250 cm<sup>-1</sup>. Die beiden Absorptionsbereiche bestehen jeweils aus mehreren Banden. Diese treten je nach kationischer Umgebung der O-H···O – Brücke bei verschiedenen Wellenzahlen mit unterschiedlichen Intensitäten auf. Anhand jeweils parallel und senkrecht zur kristallographischen c-Achse mit polarisierter Strahlung gemessener FTIR-Spektren an  $< 10 \mu$  dicken Einkristallschliffen wurde der Zusammenhang zwischen den einzelnen Absorptionsbanden und dem Chemismus untersucht und eine Bandenzuordnung vorgeschlagen. Der Ersatz von Hydroxylionen durch Fluor äußert sich im IR-Spektrum durch die Entstehung weiterer Absorptionsbanden.

Zwei der Vesuviane zeigen einen scharf ausgeprägten Zonarbau: Ein Vesuvian vom Rotkopf-Zillertaler Alpen besitzt eine jüngere titanreiche Generation, ein Mn-Vesuvian aus N'Chwaning/RSA weisteinen feinlamellaren Zonarbau mit stark schwankenden Mangangehalten auf. Mit Hilfe des FTIR-Mikroskops konnte an Messpunkten von 100  $\mu$  Durchmesser der Zonarbau auch IR-spektroskopisch gut dargestellt und mit unterschiedlichen Kationenbesetzungen auf den der Hydroxylgruppe benachbarten Punktlagen interpretiert werden.

Neben den beiden klar voneinander abgrenzbaren Absorptionsbereichen tritt noch eine weitere Bande im OH-Streckschwingungsbereich auf, deren Interpretation problematisch ist und auf einen bislang nicht genau bekannten Hydroxyleinbau im Vesuvian hindeutet.

Im Wellenzahlbereich von 1600 cm<sup>-1</sup> bis 1400 cm<sup>-1</sup> treten Banden in Erscheinung, die mit Spuren von Bor im Vesuvian in Verbindung stehen und offensichtlich durch die asymmetrische Streckschwingung einer planaren BO<sub>3</sub>-Gruppe hervorgerufen werden.

Die Extinktionskoeffizienten eines (nahezu) fluorfreien Vesuvians mit einem formal berechneten Gesamtwassergehalt von 2.84 Gew.%  $H_2O$  wurden für beide OH-Positionen aus den integralen Extinktionen der OH-Streckschwingungsbanden berechnet. Die ermittelten Werte von 77063 [l. mol<sup>-1</sup>. cm<sup>-2</sup>] für das O(11)-Hydroxylion und 163180 [l. mol<sup>-1</sup>. cm<sup>-2</sup>] für das O(10)-Hydroxylion stehen in guter Übereinstimmung mit der von LIBOWITZKY & ROSSMAN (1997) aufgestellten Beziehung zwischen dem molaren integralen Extinktionskoeffizienten und der Wellenzahl der OH-Streckschwingung.

Die IR-Spektren der Grossulare lassen sich in mehrere Typen einteilen, die je nach Art des Vorkommens, soweit dies aus dem vorhandenen Untersuchungsmaterial ableitbar ist, charakteristisch sind. Grossulare aus Rodingiten zeigen einen anderen Spektrenfingerprint (Anzahl und Position der Banden) als diejenigen aus kontaktmetamorphen Gesteinen.

Die absoluten OH-Gehalte der Grossulare konnten aus den integralen Extinktionen unter Verwendung von Extinktinskoeffizienten nach PATERSON (1982), LIBOWITZKY & ROSSMAN (1997) und ROSSMAN & AINES (1991) berechnet werden und liegen bei rund 0.1 bis 0.6 Gew.%  $H_2O$ . Es zeigte sich, dass die OH-Gehalte dabei kristallchemisch kontrolliert sind und von den Anteilen an der Grossularkomponente abhängen.

#### Literatur

- GROAT, L. A., HAWTHORNE, F. C. & ERCIT, T. S. (1992): The chemistry of vesuvianite. Can. Mineral., 30, 19-48.
  GROAT, L. A., HAWTHORNE, F. C., ROSSMAN, G. R. & ERCIT, T. S. (1995): The infrared spectroscopy of vesuvianite in the OH-region. Can. Mineral., 33, 609-626.
- LIBOWITZKY, E. & ROSSMAN, G. R. (1997): An IR absorption calibration for water in minerals. Am. Mineral., 82, 1111-1115.
- PATERSON, M. S. (1982): The determination of hydroxyl by infrared absorption in quartz, silicate glasses and similar materials. - Bull. Mineral., 105, 20-29.
- ROSSMAN, G. R. & AINES, R. D. (1991): The hydrous components in garnets: Grossular-hydrogrossular. Am. Mineral., 76, 1153-1164.

## THE TIMING OF PRE-ALPINE HIGH-PRESSURE METAMORPHISM IN THE EASTERN ALPS: CONSTRAINTS FROM U-PB SHRIMP DATING OF ECLOGITE ZIRCONS FROM THE AUSTRO-ALPINE SILVRETTA NAPPE

by

## **Christoph Ladenhauf**

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

> Institut für Mineralogie und Petrographie Innsbruck, Juni 2002

Partly retrogressed eclogites of gabbro-cumulate origin are present in the Austroalpine Silvretta Nappe as lenses and pods within amphibolite-facies orthogneisses. The eclogite assemblage comprises omphacite + garnet + phengite + kyanite + barroisite + rutile + quartz. Peak P-T conditions derived from multi-equilibrium methods range from 2.93 to 2.97 GPa at temperatures of 640–670°C for the zircon bearing sample.

Zircons were separated from a quartz-rich domain containing the typical eclogite assemblage. This eclogitic micaschist shows a very similar geochemical fingerprint compared to the mafic eclogites.

The zircons are euhedral in shape and may contain inclusions of quartz, rutile, omphacite and barroisite, indicating at least partial growth during the HP-event. All analysed zircons show complex cathodoluminescence (CL) patterns including irregularly shaped cores with low CL-intensity, oscillatory sector zoning and overgrowths with high CL-intensity. Zircon ages (Fig. 1) were determined using <sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U-ratios with a common-Pb correction according to TERA & WASSERBURG, 1972.

Three different age groups could be distinguished that also correlate with distinct ranges in zircon Th/U-ratios: A low-CL irregular core with a Th/U ratio of 0.72 and an age of  $507 \pm 11 (1\sigma)$  Ma is interpreted as a relic core. The age is consistent with intrusion ages of gabbros, tonalites and granites from the Silvretta Nappe (SCHALTEGGER et al., 1997, POLLER et al., 1997) and the adjacent Ötztal Crystalline Basement (ÖCB) (MILLER & THÖNI, 1995). Broad sector-zoned zircon areas with Th/U-ratios in the range 0.35–0.58 yielded a weighted mean age of  $437 \pm 7$  Ma (n=11). This age is thought to reflect magmatic growth of the zircons in the eclogite precursor, reflecting a Silurian/Ordovician magmatic event within the Eastern Alpine basement. The youngest event recorded led to the formation of narrow, irregular rims around zircons with very low Th/U-ratios in the range 0.01–0.29. The weighted mean age of these rims is  $351 \pm 22$  Ma which is interpreted as the age of the HP-metamorphic overprint. This would be consistent with Sm/Nd-mineral isochron ages of eclogites from the adjacent ÖCB that are in the range 370–340 Ma (MILLER & THÖNI, 1995).

The U-Pb zircon SHRIMP ages presented here clearly supports the assumption of a widespread Variscian HP-event W of the Tauern Window.



#### Fig 1

Tera-Wasserburg-diagram showing (<sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb) corrected data for zircons from the eclogitic micaschist without any common Pb correction. This shows the fraction of common Pb for each analysis and gives the radiogenic <sup>238</sup>U/<sup>206</sup>Pb age by regression of <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb against <sup>238</sup>U/<sup>206</sup>Pb. The age is determined by drawing a regression line through the data-points and the common Pb composition.

#### References

- MAGGETTI, M. & GALETTI, G. (1988): Evolution of the Silvretta eclogites: Metamorphic and magmatic events. - Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt., 68, 467-484.
- MILLER, C. & THÖNI, M. (1995): Origin of eclogites from the Austroalpine Ötztal basement (Tirol, Austria): Geochemistry and Sm-Nd vs. Rb-Sr isotope systematics. - Chemical Geology (Isotope Geoscience Section), 122,199-225.
- POLLER, U., NÄGLER, T. F., LIEBETRAU, V. & GALETTI, G. (1997): The Mönchalpgneiss geochemical characteristics and Sm-Nd data of a polymetamorphic S-type granitoid. (Silvretta nappe/Switzerland). -Eur. Jour. Mineral.,9, 411-422.
- SCHWEINEHAGE, R. (2000): Metamorphite der Silvrettadecke/Ostalpen: Thermobarometrische und geochemische Untersuchungen zur präalpidischen Entwicklung. Unveröff. Diss. Universität Stuttgart., Stuttgart.
- TERA, F. & WASSERBURG, G. (1972): U-Th-Pb Systematics in three Apollo 14 basalts and the problem of initial Pb in lunar rocks. - Earth Planet. Sci. Lett., 14, 281-304.

## DER GEOLOGISCHE RAHMEN UND DAS ALTER DER MOLYBDÄNLAGERSTÄTTE ALPEINER SCHARTE, TIROL

von

#### Klaus Jürgen Langthaler

Diplomarbeit zur Erlangung des Magisterrgrades an der Montanuniversität Leoben

> Institut für Geowissenschaften Leoben, Juni 2002

#### Zusammenfassung

Die Molybdänlagerstätte auf der Alpeiner Scharte, die während des Zweiten Weltkrieges exploriert worden war, befindet sich in Nordtirol, Österreich, im westlichen Tauernfenster in präalpidischen penninischen Einheiten der Ostalpen. Dieser Teil des Tauernfensters wird aus paläozoischen, mittelgradig metamorphisierten, suprakrustalen Gesteinen (Altes Dach) aufgebaut, die von spätvariszischen Granitoiden, die heute als Zentralgneise vorliegen, intrudiert wurden. Das Intrusionsalter der variszischen Granitoide liegt zwischen ~370 Ma und ~280 Ma (EICHHORN et al., 2000), wobei die jüngeren Granitoide, die im Arbeitsgebiet aufgeschlossen sind, hauptsächlich fraktionierte kalkalkalische I-Typ Magmen mit S-Typ Komponenten der spätorogenen variszischen Phase repräsentieren (FINGER & STEYRER, 1990). Sie werden von permomesozoischen, (para)autochthonen Sedimenten überlagert.

Die Hauptthemen dieser Diplomarbeit waren: (a) eine geologische Karte im Maßstab 1:2500 von der Umgebung der Lagerstätte und eine Untertagekarte im Maßstab 1:400 anzufertigen, (b) die Strukturentwicklung und die alpidische Tektonik des Gebietes zu klären, (c) die P-T-Bedingungen der alpinen Metamorphose zu berechnen und (d) das Alter der Mo-Vererzung durch die Datierung der intrusiven Nebengesteine einzugrenzen.

Im Gebiet um die Alpeiner Scharte können drei Typen von granitischen Orthogneisen unterschieden werden, die verschiedene Mengen an Quarz, Feldspat (Plagioklas und Kalifeldspat), Muskovit, Biotit, ± Granat, ± Epidot und akzessorisch Zirkon enthalten. Diese intrudierten eine Sequenz von suprakrustalen Gesteinen (heute als Biotit-Muskovit ± Granat Schiefer, Quarzite, untergeordnet Metabasite vorliegend). Obwohl alle granitischen Gneise zumindest akzessorisch Sulfide führen, ist der Lagerstättenbereich der Mo-Vererzung Alpeiner Scharte auf eine biotitund alkalifeldspatreiche Gneisvarietät beschränkt. Molybdänit findet sich vor allem als sog. Salbandvererzung zusammen mit Granat und Biotit in O-W streichenden, meist seiger stehenden Quarzgängen (MELCHER et al., 1996), untergeordnet auch in aplitischen Gängen. Die Erzlagerstätte und ihre Umgebungsgesteine wurden von verschiedenen alpinen Deformationsereignissen (D1-D4) und sie begleitender Metamorphose (~ 30 Ma) im Übergangsbereich obere Grünschiefer- untere Amphibolitfazies überprägt. Die P-T-Bedingungen am Höhepunkt der Metamorphose wurden mit ca. 7 kbar, die Temperaturen mit ca. 550°C berechnet.

Mit der U-Pb-Datierungsmethode wurden die Alter von Zirkonen von zwei Orthogneisen mittels Ionensonde im NORDSIM Labor in Stockholm bestimmt. Dabei ergab sich ein Alter von 308.0  $\pm$  4.6 Ma (2s) für den Augengneis Typ Alpeiner Scharte mit den Mo-führenden Quarzgängen und ein Alter von 304.4  $\pm$  7.1 (2s) Ma für den vererzungsfreien leukokrateren Augengneis Typ 2. Eine parallel neben dieser Arbeit laufende Re-Os Datierung des Molybdänits zeigt ebenso ein spätvariszisches Alter der Vererzung an.

Eine wesentliche Schlußfolgerung der Untersuchungen ist, daß das Mo-Vorkommen im westlichen Tauernfenster genetisch an postorogene Granite der spätvariszischen Phase gebunden ist und von der jungalpidischen Metamorphose und den sie begleitenden Deformationen überprägt wurde.

Die im Juni 2002 abgeschlossene Diplomarbeit war Teil des FWF-Projektes (P14235-TEC) "Datierung von W-Mo Lagerstätten mit der Re-Os Methode". Die U-Pb Datierungen erfolgten im Zusammenarbeit mit Prof. D. Cornell, Universität Göteburg.

## TECTONOMETAMORPHIC EVOLUTION OF THE AUSTROALPINE NAPPES IN THE NORTHERN ZILLERTAL AREA, EASTERN ALPS, TYROL

by

#### **Andreas Piber**

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

> Institut für Mineralogie und Petrographie Innsbruck, April 2002

#### Abstract

In the frame of the TRANSALP project, this investigation addresses the tectonic evolution of the Austroalpine nappes in the northern Zillertal area (Tyrol). The units to be studied in the course of this investigation are the Kellerjochgneiss (Schwazer Augengneiss), the Innsbruck Quartzphyllite and the Wildschönauer Schiefer. The Innsbruck Quartzphyllite is part of the lower Austroalpine units and the Kellerjochgneiss is still of debated origin, since over the years it has been attributed to either the lower- or the middle Austroalpine units. The Wildschönauer Schiefer is part of the upper Austro Alpine units. The Innsbruck Quartzphyllite and the Kellerjochgneiss show an Eo-Alpine metamorphic overprint under low- to high greenschist facies conditions. The Wildschönauer Schiefer was affected by low greenschist facies conditions. The lithological units are separated by relatively small shear zones, ranging from less than a meter in diameter up to several meters. The Kellerjochgneiss, which is an ortho-augengneiss, contains the mineral assemblage muscovite + biotite + albite + chlorite + quartz  $\pm$  stilpnomelane. In addition, a pegmatite sample in the Kellerjochgneiss contains the assemblage garnet1 ( $Alm_{68}Spess_{27}Pyr_3Gro_2$ ) + garnet2 ( $Gros_{52}Alm_{33}Spes_{15}$ ) + biotite + stilpnomelane + muscovite + chlorite + albite + quartz. Due to the discontinuous chemical zoning of the garnets this probably represents a remnant of an earlier metamorphic (possibly Permian or Variscan) event. Within the Innsbruck Quartzphyllite greenschist-layers of a few meters in diameter appear. This metavolcanic rocks contain the mineral assemblage albite + chlorite + muscovite + clinozoisite + sphene + calcite + stilpnomelane  $\pm$  ilmenite  $\pm$  biotite.

Thermobarometry in the samples of the Kellerjochgneiss was performed by calculating invariant points with multi-equilibrium methods such as THERMOCALC v. 2.7 with the data base of HOLLAND & POWELL (1998) and TWEEQU v. 1.02 with the data base of BERMAN (1988) and MASSONNE (1997). In addition the empirically calibrated muscovite + chlorite + stilpnomelane + quartz thermobarometer by CURRIE & VAN STAAL (1999) was also applied. For the quartzphyllite samples only the program THERMOCALC v. 2.7 was used.

The calculations with THERMOCALC v. 2.7. with the assemblage muscovite + biotite + chlorite + albite + quartz  $\pm$  clinozoisite, constrain an invariant point in the KNaMASH-system, which yields pressures ranging from 4.0 to 11.0 kbar and temperatures ranging from 242 to 408°C. This invariant point also involves  $H_2O$ , which is unconstrained yet. Calculations with varying  $a_{(H2O)}$  from 1.0 to 0.1, only result in a slight shift in pressure of ca. 1 kbar. The calculations with the program TWEEQU 1.02 with the data base of BERMAN (1988) using the same mineral assemblage but without the celadonite component, which is not included in the data base BERMAN (1988) yields an additional invariant point. Additional invariant points were also calculated with the data base of MASSONNE (1997) which also includes Fe-stilpnomelane and phengite. Overall, these calculations yield pressures ranging from 4.6 to 10.25 kbar and temperatures ranging from 273 to 428°C. The results achieved with the empirical thermobarometer of CURRIE & VAN STAAL (1999) are in good agreement and yield pressures ranging from 5.8 to 7.5 kbar and temperatures ranging from 310 to 400°C. These high pressures are still consistent with the absence of jadeite at temperatures between 350-400°C (HOLLAND, 1980). In the Innsbruck Quartzphyllite, due to the absence of biotite, it was only possible to calculate a reaction among muscovite, chlorite and albite. The calculations with THERMOCALC v 2.7 yield the reaction: 6Paragonite + 5Celadonite = 5Muscovite + 6Albite + Clinochlore + 2Quartz+ 2H<sub>2</sub>O, which was used to estimate the pressures. The average pressures lie at  $4.8 \pm 1.2$  kbar and the average temperatures yield  $288 \pm 73^{\circ}$ C.

The interpretation of the widespread of the thermobarometric data of the Innsbruck Quartzphyllite and the Kellerjochgneiss is difficult, because of polyphase metamorphic overprint under greenschist facies conditions of both units. There may be two different scenarios:

A: The thermobarometric data expose a mixture of two metamorphic stages, where the first might be a pre-Alpine event (Variscan or Permian) with low pressures and the second might be an Eo-Alpine overprint with high pressures.

B: The thermobarometric data reflect an Eo-Alpine event with high pressures of > 6 kbar and a strong retrograde overprint which affects the rocks of the Kellerjochgneiss to various degrees.

In addition detailed field mapping of an area of ca. 50 km<sup>2</sup> in the northern Zillertal was performed and the structural data were compared to the previous structural observations of ductile and brittle deformation from these units and also the adjacent units such as the Northern Calcareous Alps (SCHMIDEGG, 1964; ROTH, 1983; EISBACHER & BRANDNER, 1995; ORTNER & SACHSENHOFER, 1996; STEYRER et al., 1996; KOLENPRAT et al, 1999; ORTNER et al., 1999; REITER, 2000; GRASBON, 2001).

The observations suggest the following tectonic evolution of the Innsbruck Quartzphyllite, the Kellerjochgneiss and the Wildschönauer Schiefer: Six stages of deformation could be distinguished in the units whereas the first five stages (D1-D5) are ductile, and the last stage (D6) took place in the brittle regime. The first stage (D1) is associated with relict deformation structures of a possible Pre-Alpine (Variscan or Permian) event. The second stage (D2) is the result of the NW–SE oriented compression and isoclinal folds and shear bands indicate a transport top to W–NW. The third stage (D3) is manifested through narrow to open folds indicating a NE–SW oriented contraction. The fourth stage (D4) is also characterized by open folds and a penetrative axial plane foliation which is the result of NNW-SSE oriented compression. During the last ductile stage (D5) semiductile kink bands form.

The structures related to D5 are interpreted to be associated with the beginning uplift of the Tauern Window. The subsequent brittle deformation (D6) can also be divided into four stages (D6a-d). The earliest stage is the result of a NW-SE contraction. The following stage is characterized by brittle faults indicating an NE-SW contraction. Faults of the third stage are the result of an E–W extension. The youngest stage is related to a N-S compression. Overall, the obtained deformation sequence is in agreement with the two-stage Alpine geodynamic evolution model of NEU-BAUER ET AL. (2000).

#### References

- BERMAN, R. G. (1988): Internally consistent thermodynamic data for minerals in the system Na<sub>2</sub>O K<sub>2</sub>O CaO - MgO - FeO - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub> - TiO<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O - CO<sub>2</sub>. - J. Petrol., 29, 445-522.
- CURRIE, K. L. & VAN STAAL, C. R. (1999): The assemblage stilpnomelane chlorite phengitic mica: a geothermobarometer for blueschist and associated greenschist terranes. - J. Metamorphic Geol., 17, 613-620.
- EISBACHER, G. & BRANDNER, R. (1995): Role of high-angle faults during heteroaxial contraction, Inntal thrust sheet, Northern Calcareous Alps, Western Austria. - Geol. Paläont. Mitt. Innsbruck, 20, 389-406.
- GRASBON, B. (2001): Großmassenbewegungen im Grenzbereich Innsbrucker Quarzphyllit, Kellerjochgneis, Wildschönauer Schiefer Finsinggrund (vorderes Zillertal). - Diplomarbeit Innsbruck, 141 pg.
- HOLLAND, T.J.B. (1980): The reaction albite = jadeite + quartz determined experimentally in the range 600-1200°C. - Am. Mineral., 65, 129-134.
- HOLLAND, T. J. B. & POWELL, R. (1998): An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest. - J. Metamorphic Geol., 16, 309-343.
- KOLENPRAT, B., ROCKENSCHAUB, M. & FRANK, W (1999): The tectonometamorphic evolution of Austroalpine units in the Brenner Area (Tirol, Austria)-structural and tectonic implications. - Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten, Series A, 52, 116-117.
- MASSONNE, H. J. (1997): -written communication.
- NEUBAUER, F., GENSER, J. & HANDLER, R. (2000): The Eastern Alps: Result of a two-stage collision process. - Mitt. Österr. Geol. Ges., 92, 117-134.
- ORTNER, H. & SACHSENHOFER, R.F. (1996): Evolution of the Lower Inn Valley Tertiary and constraints on the development of the source area. In: Oil and Gas in Thrust Belts and Basins/Alpidic Regions. Central and Eastern Europe. In: LIEBL, W & WESSELY, G.(eds.). - AAPG Special Publication, 5.
- REITER, F. (2000): Strukturell-stratigraphische Neubearbeitung der Schwazer Trias westlich des Zillertales. -Diplomarbeit Innsbruck, 176 p.
- ROTH, R. (1983): Petrographie und Tektonik der mittelostalpinen Kellerjochgneis-Decke und angrenzender Gebiete zwischen Schwaz und Märzengrund (Tirol). - Dissertation, Universität Münster, 196 p.
- SCHMIDEGG, O. (1964): Die Ötztaler Schubmasse und ihre Umgebung. Verhandlungen der Geologischen Bundesanstalt, 1957/1, 76-77.
- STEYRER, H. P.; GENSER, J., HANDLER, R. & NEUBAUER, F. R. (1996): Zur Struktur und Kinematik des Ostalpins nordwestlich des Tauernfensters: das Profil vom Innsbrucker Quarzphyllit zur Grauwackenzone. - In: AMMAN, R., KURZ, W. & STEYRER, H.P. (Eds.), - TSK 6, 407-408.

## HYDROTHERMALE GANGMINERALISATIONEN IM PLUTON VON VALLE DEL CERVO (REGION PIEMONT, ITALIEN)

von

#### Peter Puschnik

Diplomarbeit zur Erlangung des Magisterrgrades an der Montanuniversität Leoben

> Institut für Geowissenschaften Leoben, Juni 2002

## Zusammenfassung

Ziel der Diplomarbeit war es einen Beitrag zum besseren Verständnis der Genese von orogenen Goldlagerstätten am Beispiel der Westalpen zu liefern. Bestehende genetische Modelle beziehen spätalpidische, felsische Intrusionskörper als mögliche Quelle der goldhaltigen Lösungen mit ein. Die Untersuchungen konzentrierten sich auf die Charakterisierung der Fluide aus hydrothermalen Gängen des nördlich von Biella gelegenen, felsischen Intrusionskörpers.

Die geologische Kartierung dokumentierte die Verteilung und Orientierungen der bearbeiteten Gänge im Feld. Auf Grund der relativen Altersbeziehungen konnten im Feld neun Gangtypen (magmatisch bis hydrothermal) im Intrusionskörper unterschieden werden. Turmalin-Quarzgänge wurden dabei vor den Ankerit-Quarzgängen gebildet.

Mineralogisch beinhalten die nur im Monzonit auftretenden Turmalin-Quarzgänge hauptsächlich Turmalin, Quarz, Karbonat und eine Reihe von Sulfiden. Die Gänge sind nur wenige Millimeter (max. 15 mm) breit und von einer weiß bis gelblichgrün gefärbten Bleichungszone umgeben. In diesen durch Ungleichgewichte zwischen Fluiden und Nebengesteinen hervorgerufenen Alterationszonen erfolgte eine Serizitisierung der Plagioklase und eine Karbonatisierung der Biotite und Amphibole. Flüssigkeitseinschlüsse in den Quarzen der Turmalin-Quarzgänge zeigen eine leicht salinare, CO<sub>2</sub> hältige Zusammensetzung ( $X_{NaCl} \approx 0.024$ ;  $X_{CO2} \approx 0.089$ ). Kalkulierte minimale Einschlußbedingungen lagen bei 320°C und 600 bar.

Die in allen Gesteinen des Plutons vorhandenen jüngeren Ankerit-Quarzgänge zeigen eine paragenetische Abfolge mit früh ausgefälltem Quarz und Ankerit, gefolgt von verschiedenen Sulfiden und Calcit. Im Feld sind die bis 4 cm mächtigen Gänge von einer rostbraunen Alterationszone umgeben. Die Metasomatose im Umgebungsgestein führte zur Umwandlung von Biotit, Amphibol, Plagioklas, Magnetit und Titanit. Aus den leicht salinaren  $CO_2$  hältigen Einschlüssen (X<sub>NaCl</sub>  $\approx 0.020$ ; X<sub>CO2</sub>  $\approx 0.068$ ) in Quarzen der Ankerit-Quarzgänge wurden minimale Einschlußbedingungen von 240°C und 350 bar ermittelt.

## MINERALOGY, CRYSTAL STRUCTURE AND CRYSTAL CHEMISTRY OF THE BISMUTHINITE-AIKINITE SERIES FROM FELBERTAL, AUSTRIA

by

### Dan Topa

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades an der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Paris-Lodron-Universität Salzburg

> Institut für Mineralogie Salzburg, November 2001

## Abstract

A combination of electron microprobe data and BSE-based image analysis of polished sections was used to evaluate the composition of single-phase grains, replacement aggregates and exsolution intergrowths of the members of the bismuthinite-aikinite  $(Bi_8S_{12} - Cu_4Pb_4Bi_4S_{12})$  series from metamorphosed scheelite deposit Felbertal, Austria.

Single-crystal x-ray diffractrometry studies and crystal structure determinations on a large number of preanalysed grains, covering the entire spectrum of the composition of the bismuthinite-aikinite derivatives allowed for the first time to evaluate directly the structural position of excess and missing Cu (and Pb) and to discuss the nature of oversubstitution (or undersubstitution) in respect to the ideal composition, by Cu+Pb-for-Bi+-vacancy substitution mechanism. An attempt to describe the structures of the bismuthinite derivatives in an unique modular concept by new defined B, G, K, and A moduli was undertaken.

Crystal chemistry trends for bismuth and lead were established and correlated with the polyhedral settings by means of polyhedral parameters. For bismuth and lead coordinations, element specific and position specific bond-length hyperbolae were defined using pairs of opposing bonds. Composition ranges of the classical and new members of the series have been established and the relevant mineral associations of replacement and exsolution products defined. The deposit of Felbertal contains a nearly complete range of aikinite-bismuthinite derivatives, the percentage of aikinite component in them being from 3 to 95 percent. Three new minerals (salzburgite  $Cu_{6.4}Pb_{6.4}Bi_{25.6}S_{48}$ , paarite  $Cu_{8.5}Pb_{8.5}Bi_{31.5}S_{60}$  and emilite  $Cu_{10.7}Pb_{10.7}Bi_{21.3}S_{48}$ ) were found. Three independent sulfosalt replacement events were recognised at Felbertal, respectively yielding krupkaite, gladite and Cu-bearing bismuthinite as replacement products of the older aikinite-bismuthinite derivatives. Exsolution in the bismuthinite-aikinite series, found in the bismuthinite-krupkaite range, proceeds at each stage towards a pair of phases that are compositionally closest to the parent phase, building up to three-stage exsolution sequences not described before. Genetical interpretation is attempted of the observed spatial distribution of the observed phenomena over the deposit.

Keywords: bismuthinite derivatives, crystal structure refinement, crystal chemistry, new minerals (salzburgite, paarite, emilite), composition ranges, exsolution, replacement, miscibility gaps, scheelite deposit, Felbertal.

## Zusammenfassung

Die Kombination von Mikrosondenanalytik und Bildanalyse von Abbildungen rückgestreuter Elektronen an Erzanschliffen wurde zur Ermittlung der chemischen Zusammensetzung von einphasigen Mineralkörnern, Verdrängungs-Verwachsungen und Entmischungen von Derivaten der Bismuthinit-Aikinit (Bi<sub>8</sub>S<sub>12</sub>-Cu<sub>4</sub>Pb<sub>4</sub>Bi<sub>4</sub>S<sub>12</sub>)-Serie herangezogen. Das gesamte Untersuchungsmaterial stammt von verschiedenen Erzkörpern der Scheelit-Lagerstätte Felbertal. Einkristall-Daten und Kristallstruktur-Untersuchungen an einer großen Zahl analysierter Körner, die das gesamte Spektrum der chemischen Zusammensetzung der Bismuthinit-Aikinit-Serie abdecken, erlauben zum ersten Mal eine direkte Bestimmung der strukturellen Positionen von Überschuss- und Unterschuss-Cu (und Pb). Es konnte so auch die Natur der Übersubstitution (oder Untersubstitution) in Beziehung zur Idealzusammensetzung durch die Substitution Cu+Pb für Bi+Leerstelle erklärt werden. Es wurde der Versuch unternommen, die Struktur der Bismuthinit-Derivate durch ein neues Konzept mit definierten B, G, K und A Modulen zu beschreiben. Die kristallchemischen Trends für Bi und Pb wurden untersucht und in Bezug zu den Koordinations-Polyedern und deren Parametern gebracht. Für die Bi- und Pb-Koordinationen wurden element- und positionsspezifische "bond-length"-Hyperbeln unter Verwendung entgegengerichteter Bindungspaare dargestellt.

Es wurde die chemische Zusammensetzung der bekannten und der neuen Glieder der Serie bestimmt und die relevanten Mineralassoziationen der Verdrängungs- und Entmischungsprodukte ermittelt. Die Lagerstätte Felbertal weist nahezu die vollständige Bismuthinit-Aikinit-Serie auf, wobei die Aikinit-Komponente von 3 bis 95 % variiert. Drei neue Minerale (Salzburgit Cu<sub>6.4</sub>Pb<sub>6.4</sub>Bi<sub>25.6</sub>S<sub>48</sub>, Paarit Cu<sub>8.5</sub>Pb<sub>8.5</sub>Bi<sub>31.5</sub>S<sub>60</sub> und Emilit Cu<sub>10.7</sub>Pb<sub>10.7</sub>Bi<sub>21.3</sub>S<sub>48</sub>) wurden entdeckt. Drei unabhängige Sulfosalz-Verdrängungsereignisse wurden festgestellt. Sie führten zur Bildung von Krupkait, Gladit und Cu-führendem Bismuthinit als Verdrängungsprodukte der älteren Aikinit-Bismuthinit-Derivate. Entmischungsvorgänge der Bismuthinit-Aikinit-Serie die im Bereich Bismuthinit-Krupkait dokumentiert sind, entwickeln sich in jeder Phase in Richtung eines Mineralpaares, dessen chemische Zusammensetzung der Ausgangsphase am nächsten kommt. Dies führt zu dreiphasigen Entmischungssequenzen, die bislang noch nicht beobachtet wurden. Aufgrund der räumlichen Verteilung der charakteristischen Phänomene in der Lagerstätte wird eine genetische Interpretation versucht.

Schlagwörter: Bismuthinit-Derivate, Einkristall-Röntgenbeugung, Kristallstrukturbestimmung, Kristallchemie, neue Minerale (Salzburgit, Paarit, Emilit), Variation der chemischen Zusammensetzung, Entmischung, Verdrängung, Mischungslücke, Scheelitlagerstätte, Felbertal.

## IR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN IM OH-STRECKSCHWINGUNGSBEREICH AN DEN KLUFTEPIDOTEN DER KNAPPENWAND, UNTERSULZBACHTAL, SALZBURG, AUSTRIA

von

## **Robert Georg Treimer**

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

> Institut für Mineralogie und Kristallographie Wien, Dezember 2001

Ein Hauptteil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit einem IR-spektrokopischen Vergleich von Epidoten der Knappenwand unterschiedlicher Klüfte und Generationen, wobei zusätzlich noch Epidote anderer Fundstellen mit einbezogen wurden. Die Unterschiede, die durch die IR-Spektroskopie dabei deutlich gemacht werden können, beziehen sich auf den Fe-Gehalt der einzelnen Kristalle, denn je nach Fe-Gehalt stellen sich entsprechende Wellenzahlen der OH-Streckschwingung ein.

Das weitere wesentliche Thema ist die Festlegung des Extinktionskoeffizienten und die Analyse der Hauptbande der OH-Streckschwingung. Aufgrund der starken Absorption der IR-Strahlung war es notwendig Ultradünnschliffe von den Proben anzufertigen, was durch auf Glasträger aufgeklebte Präparate bewerkstelligt wurde. Bei einer Epidot-Probe wurde dabei eine Schliffdicke von  $2 \pm 0.2 \mu m$  erreicht und bei einer Klinozoisit-Probe, die zur Analyse und Interpretation der OH-Streckschwingung zusätzlich herangezogen wurde, nur  $1.2 \pm 0.2 \mu m$ . Die exakten Schliffdicken wurden am REM gemessen.

Als Probenmaterial wurden Epidote aus drei Klüften (5, 15, 25) ausgewählt, in denen alle vier Epidot-Generationen (SEEMANN, 1987), die sich durch ihre Morphologie deutlich unterscheiden, ausgebildet sind. Dabei zeigen sich doch deutliche Unterschiede im Fe-Gehalt. In Kluft 25 ist der Fe-Gehalt mit ca. 0.75–0.78 Fe p.f.u. geringer als in den beiden anderen Klüften mit etwa 0.78–0.82 Fe p.f.u. (Kluft 15) und 0.80–0.84 Fe p.f.u. (Kluft 5). Deutlich schwanken auch die Fe-Gehalte im Kristall selber. So konnten an einer Probe Unterschiede im Bereich von 0.74–0.84 Fe p.f.u. festgestellt werden. Die typischen Farbzonierungen der Knappenwand-Epidote gehen schließlich auf diese unterschiedlichen Fe-Gehalte zurück.

Die Lage und die Orientierung des OH-Dipols parallel [001] konnte in Übereinstimmung mit IR-Daten von HANISCH & ZEMANN (1966) sowie Neutronenbeugungs-Daten (KVICK et al., 1988) bestätigt werden.

Die Bestimmung des integralen molaren Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon_i$  erbrachte für den Epidot einen Wert von 889831. mol<sup>-1</sup>. cm<sup>-2</sup> und für den Klinozoisit einen Wert von 995961. mol<sup>-1</sup>. cm<sup>-2</sup>, welche sehr gut zu der von LIBOWITZKY & ROSSMAN (1997) aufgestellten Beziehung zwischen dem Extinktionskoeffizienten und der Wellenzahl der OH-Streckschwingung passen. Die Analyse der OH-Streckschwingung erbrachte das Ergebnis, dass mehrere Banden entsprechend der unterschiedlichen O(4)-Umgebungen, bedingt durch unterschiedliche Fe- und Al-Besetzungen, die Hauptbande ergeben. Die Epidot-OH-Hauptbande bei 3365 cm<sup>-1</sup> setzt sich demnach, bei dem gegebenen Fe-Gehalt von 0.77 Fe p.f.u. der untersuchten Probe, aus drei Banden zusammen.

Bandenlage (1) bei 3360 cm<sup>-1</sup> resultiert aus der O(4)-Umgebung mit drei Al, jeweils zwei Al auf M(1) und ein weiteres Al auf M(3). Bandenlage (2) bei 3370 cm<sup>-1</sup> repräsentiert die O(4)-Umgebung mit den beiden Al auf M(1) und einem Fe in M(3), welche bei dem gegebenen Fe-Gehalt die am häufigsten realisierte O(4)-Umgebung darstellt und dessen Peak sich auch mit einer entsprechend hohen Intensität niederschlägt. Bandenlage (3) bei 3375 cm<sup>-1</sup> ergibt sich unter der Annahme, dass geringe Anteile von Fe auch in M(1)-Oktaeder eingebaut sind; damit ist eine weitere O(4)-Umgebung mit einem Fe und einem Al auf M(1) und einem Fe auf M(3) möglich. Die Analyse der OH-Hauptbande des Klinozoisits brachte eine etwas komplexere Situation zu Tage, denn das Spektrum ließ sich nicht entsprechend den zwei zu erwartenden O(4)-Umgebungen aufschlüsseln.

Nach Mössbauer-spektroskopischen Untersuchungen von FEHR & HEUSS-ASSBICHLER (1997) wurden bei Epidoten mit mittleren Fe-Gehalten zwischen 0.5 und 0.7 Fe p.f.u. und Epidoten/Klinozoisiten mit geringen Fe-Gehalten unter 0.5 Fe p.f.u. für Fe<sup>3+</sup> zwei verschiedene M(3)-Positionen festgestellt, die sich durch unterschiedliche Nahordnungen, M(3) und M(3)', auszeichnen. Diese Beobachtung wird durch die Existenz von Mischungslücken entlang der Mischkristallreihe Klinozoisit-Epidot erklärt, in dessen Bereichen der Kristall nicht aus einer einzelnen homogen Phase, sondern aus zwei entmischten Phasen im Nano-Bereich besteht.

Der untersuchte Klinozoisit mit 0.33 Fe p.f.u. liegt damit im Bereich der ersten Mischungslücke und dessen Hauptbande der OH- Streckschwingung konnte auch nur im Sinne zweier entmischter Phasen zufriedenstellend analysiert werden.

Demnach ergeben sich für die OH-Hauptbande des Klinozoisits insgesamt vier Bandenlagen. Für die eine entmischte Phase M(3) lassen sich die Bandenlage (1) für die O(4)-Umgebung mit jeweils zwei Al auf M(1) und einem Al auf M(3) und die Bandenlage (2) für die O(4)-Umgebung mit zwei Al auf M(1) und einem Fe auf M(3) analysieren. Beide Banden haben die gleiche Intensität, somit sind beide Umgebungen gleich häufig vertreten, was bedeutet, dass diese entmischte Phase einen Fe-Gehalt von 0.5 Fe p.f.u. aufweist. Analog dazu lassen sich für die zweite entmischte Phase M(3)' ebenfalls die Bandenlagen (1) und (2) mit den entsprechenden O(4)-Umgebungen ableiten, der Fe-Gehalt ist aber mit nur mehr 0.1 bis 0.15 Fe p.f.u. deutlich geringer.

Die Analyse der OH-Streckschwingung des Epidots und des Klinozoisits basiert in dem hier aufgezeigten Modell auf der Annahme von unterschiedlichen O(4)-Umgebungen, die nicht direkt zu beobachten sind, aber aufgrund kristallchemischer Überlegungen realisiert sein sollten. Die anhand dieser Überlegungen aufgestellten Peak-Fit-Modelle zeigen sehr gute Annäherungen an die gemessenen Spektren und beweisen somit die Existenz dieser unterschiedlichen O(4)-Umgebungen.

### Literatur

- FEHR, K. T. & HEUSS-ASSBICHLER, S. (1997): Intracrystalline equilibria and immiscibility along the join clinozoisite-epidote: An experimental and 57Fe Mössbauer study. - N. Jb. Min., Abh., 172, 43-67.
- HANISCH, K. & ZEMANN, J. (1966): Messung des Ultrarot-Pleochroismus von Mineralen. IV. Der Pleochroismus der OH-Streckfrequenz in Epidot. - N. Jb. Min., Mh., Jg. 1966, 19-23.
- KVICK, A., PLUTH, J. J., RICHARDSON, J. W. & SMITH, J. V. (1988): The ferric ion distribution and hydrogen bonding in epidote: a neutron diffraction study at 15 K. - Acta Cryst., B44, 351-355.
- LIBOWITZKY, E. & ROSSMAN, G. R. (1997): An IR absorption calibration for water in minerals. Amer. Min., 82, 1111-1115.
- SEEMANN, R. (1987): Epidotfundstelle Knappenwand; Geschichte Geologie Mineralien. Mit einem Beitrag über den Kupferbergbau im Untersulzbachtal. - 2. Aufl., Verlag Doris Bode, Haltern, BRD, 48 S.

### ANGEWANDTE MINERALOGIE IN RAUCHGASENTSCHWEFELUNGSANLAGEN

von

### Philipp Wilflingseder

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

## Institut für Mineralogie und Petrologie Graz, Juli 2001

Kalkstein-basierte Flüssig-Gas Entschwefelung – "wet flue gas desulfurization" (WFGD) – ist die kosteneffektivste Methode zur Entschwefelung von Rauchgasen im industriellen Maßstab. Das Verfahren basiert auf der Absorption von Schwefeldioxid aus dem Rauchgas an Tröpfchen einer wässrigen Suspension von Kalkpartikeln. Der Rauchgaswäscher ist ein vertikaler, innen mit einer korrosionsbeständigen Schicht ausgekleideter Stahlzylinder. Im unteren Drittel befindet sich der Wäschersumpf, im oberen Drittel die Reingaszone. Im mittleren Drittel, der sogenannten Kontaktzone, wird die Wäschersuspension über das heraufziehende Rauchgas mittels Sprühdüsen vaporisiert. Die für die Wäschersuspension verwendeten Kalksteine sind gewissen Kriterien der Betreiber unterworfen. Die Kriterien wären über 95 Gew.% CaCO<sub>3</sub>, unter 3 Gew.% MgCO<sub>3</sub>, und 90 % der Körner sollten eine Größe zwischen 90 und 44 µm haben. In der Suspension erfolgt eine gipsbildende Reaktion, die vereinfacht formuliert werden kann als :

Diese Reaktion läuft nicht immer vollständig ab. Zurückbleibende Restkarbonatsanteile sind störend bei der Weiterverarbeitung des Gipses in der Zement oder Gipsplattenindustrie. Dabei gilt es einen Grenzwert von 5 Gew.% Restkarbonat nicht zu überschreiten. Untersucht wurde ein Rauchgaswäscher mit Restkarbonatgehalten die zwischen 3 und 13 Gew.% schwanken. Für die Arbeit wurde der Problemwäscher mit seinen Edukten und Produkten gegen zwei als für in Ordnung befundene Wäscher verglichen.

Als erstes wurde eine Dünnschliffanalyse zwecks Erfassung der Korngrößenverteilung in den verschiedenen Ausgangskarbonaten gemacht. Dabei wurde eine eher für die Rauchgasentschwefelung positive Verteilung im Ausgangskarbonat des Problemwäschers festgestellt.

Als nächstes wurde eine Hauptelementanalyse (Ca, Mg, Fe, Si, Al, Na, K, S, Cl) mittels Röntgenfluoreszenzmethode durchgeführt. Hier konnten die Qualitätskriterien der Betreiber hinsichtlich CaCO<sub>3</sub> und MgCO<sub>3</sub>-Gehalt verifiziert und keine wesentlichen Unterschiede, die die schwankenden Restkarbonatgehalte erklären, in den Ausgangskarbonaten erfasst werden. Weiters wurde eine thermogravimetrische Untersuchung an den Proben angewandt. Dabei wurde eine zögerliche Entgasung des Restkarbonats in den Proben des Problemwäschers, die auf eine besondere Variante des Restkarbonats hindeutet, gemessen. Im Zuge dessen wurde eine Differential-Thermo-Analyse durchgeführt. Hierbei konnte ein vermehrtes Auftreten von Schichtsilikaten, die eine Rolle für den Prozess spielen, in den Proben des Problemwäschers erfasst werden. Als nächstes wurde die Rasterelektronenmikroskopie zur Charakterisierung der Proben angewandt. Das Restkarbonat tritt im Problemrauchgaswäscher zu 80 Vol.% in Form von Agglomeraten, gemeinsam mit Glimmern, Tonmineralen und dolomitischen Körnern und untergeordnet als korrodierte Körner, auf. Im Gegensatz dazu tritt in den zwei weiteren Wäschern das Restkarbonat nur in isolierten Körnern auf. Das gänzliche Fehlen von Gips/Kalzit-Verwachsungen legt nahe, dass die Reaktion auf einer vollständigen Auflösung des Kalzits beruht und es zu keiner Fest-Fest Reaktion zwischen Gips und Kalzit kommt. Die Gipskörner nukleieren somit neu aus der Suspension.

Es wurde auch untersucht, ob die auftretenden Restkarbonate durch eine lokale Übersättigung an Kohlendioxid sekundär entstanden sind. Dazu wurde eine Separation des Restkarbonates von Gips mittels Rütteltisch und per Handauslese durchgeführt. Das Rohmaterial und das Restkarbonat wurden auf ihre Kohlenstoff- und Sauerstoffisotopie analysiert. Das Ausgangsmaterial und das Restkarbonat stimmen in ihren <sup>13</sup>C-Werten innerhalb der analytischen Genauigkeit überein. Die <sup>18</sup>O-Werte des Restkarbonats sind gegenüber den <sup>18</sup>O-Werten des Ausgangskalkes leicht erhöht. Die Übereinstimmung der Kohlenstoffisotopenwerte von Ausgangskalk und Restkarbonat lässt die Vermutung zu, dass das Restkarbonat vorwiegend aus dem Kalzit des Ausgangskalkes besteht und kein sekundäres Karbonat gebildet wurde. Die Differenz in den Sauerstoffisotopenwerten lässt sich aus der Verunreinigung der Restkarbonatproben mit Gips erklären. Zusätzlich wurden ausgewählte Spurenelemente (V, Fe, Mn, Co, Ni, Sr, Pb, Zn, Cd) mittels ICP-MS analysiert. Das Spurenelementmuster von Ausgangskalk, Gips und Restkarbonat zeigt einen sehr ähnlichen Verlauf. Gewisse Abweichungen dürften mit dem Materialeintrag über das Rauchgas oder mit Heterogenitäten im Ausgangskarbonat zusammenhängen. Besonders fällt bei den Spurenelementmustern auf, dass die untersuchten Elemente im Restkarbonat eine Anreicherung gegenüber dem Ausgangskarbonat zeigen.

Das Auftreten der Restkarbonate, in den charakteristischen Agglomeraten in Vojany, wird durch die Koagulation von primären Karbonatpartikeln im Rauchgaswäscher erklärt. Das Auftreten von Glimmern in den Agglomeraten lässt vermuten, dass die oberflächenaktiven Schichtsilikate die "Kolloidbildung" fördern. In Form der Agglomerate scheint das Karbonat relativ schlecht löslich zu sein und bildet den Hauptanteil des unerwünschten Restkarbonates. Die Schwankungen im Restkarbonatanteil in der untersuchten Entschwefelungsanlage werden auf die schwankende Qualität des verwendeten Kalkes im Hinblick auf den Glimmer- und Tonmineralgehalt zurückgeführt. Diese Ergebnisse lassen eine Erweiterung der Qualitätskriterien für den in der Suspension zu verwendenden Kalk im Hinblick auf den Glimmer- und Tonmineralgehalt als sinnvoll erscheinen.

# VEREINSMITTEILUNGEN

# TÄTIGKEITSBERICHT ÜBER DAS VEREINSJAHR 2001

# 1. Im Vereinsjahr 2001 fanden folgende Vorträge und Veranstaltungen statt:

# Veranstaltungsort: Wien

15.1.2001	V. Lorenz (Universität Würzburg) "Explosiver Phreatomagmatismus von Maaren und Diatremen "
22.1.2001	U. Kolitsch (Universität Wien) "Mineralogie der Grube Clara im Mittleren Schwarzwald."
7.2.2001	G. Kandutsch (Arriach, Österreich) "Berge - Menschen - Mineralien." Diavortrag mit Bemerkungen zum Buch ´Die Kristallsucher´
12.3.2001	J. Konnerup-Madsen (Universität Kopenhagen) "Occurrence and origin of hydrocarbon gases in alkaline igneous rocks"
29.3.2001	G. Knobloch (Aggsbachdorf, Österreich) "Faszination Blei-Zink-Sammelreisen in Österreich"
23.4.2001	H. Zellner (Leoben) "Mineralfunde in der Steiermark (Oberzeiringer, Flatschach, Trofaiach, Leoben, Oberdorf /L.)"
27.5.2001	A. Ertl (Strasshof, Österreich) "Pegmatite in der Koralpe. (Vierkoordiniertes Bor im Turmalin)"
21.5.2001	A. Kilias (Universität Thessaloniki) "Spätorogene Extension der Helleniden im Tertiär"
28.5.2001	E. Burgsteiner (Bramberg) "Mineralfunde und Sammler im Oberpinzgau"
11.6.2001	R. Cahn (München) "Die Chemie Gustav Tschermaks – ein vergessener Beitrag zum Periodensystem der Elemente"

15.10.2001	A. H.Gilg (TU München)
	" Skarne vom Vesuv – Neue Erkenntnisse zur Pathologie des Vesuv"
5.11.2001	R. Seltmann (Natural History Museum, London)
	"Amazonite in Nb-Ta-Pegmatiten Transbaikaliens"
19.11.2001	G. Granzer (Allhartsberg bei Waidhofen/Ybbs)
	"Mineral- und Fossilfundstellen in Böhmen"
3.12.2001	H. J. Mauritsch (Univ. Leoben)
	"Anwendungsmöglichkeiten der Methoden der Paläomagnetik
	in den Geowissenschaften"
10.12.2001	R. Brandstätter (Grimmenstein, NÖ)
	" 'Florea de Mina', 2. Teil – Mineralfunde in Nistru, Bajut,
	Baia Sprie, Rumänien"

Ein Teil der Vorträge wurde gemeinsam mit der Österreichischen Geologischen Gesellschaft und dem Verein der Freunde des Naturhistorischen Museums in Wien veranstaltet.

# Veranstaltungsort: Graz

16.1.2001	V. Lorenz (Universität Würzburg) "Explosiver Phreatomagmatismus von Maaren und Diatremen."
23.1.2001	H. Keppler (Universität Tübingen) "Fluide, Magma und Vulkaneruptionen: Implikationen für das Klima"
06.3.2001	J. Konnerup-Madsen (Universität Kopenhagen) "Occurrence and origin of hydrocarbon gases in alkaline igneous rocks"
20.3.2001	R. Bakker (Montanuniversität Leoben) "Gashydrates: energy source and thermodynamics"
8.5.2001	V. Bermanec (Universität Zagreb) "Epidote group: a potential for finding new minerals"
22.5.2001	A. Kilias (Universität Thessaloniki) "Spätorogene Extension der Helleniden im Tertiär"
16.10.2001	A. H.Gilg (TU München) " Skarne vom Vesuv – Neue Erkenntnisse zur Pathologie des Vesuv"
6.11.2001 108	R. Seltmann (Natural History Museum, London) "Amazonite in Nb-Ta Pegmatiten Transbaikaliens"

# Veranstaltungsort: Leoben

22.1.2001	H. Keppler (Universität Tübingen) "Fluide, Magma und Vulkaneruptionen: Implikationen für das Klima"
17.10.2001	A. H. Gilg (TU München) "Datierung der Bildung von Kaolinlagerstätten mit stabilen Isotopen"
7.11.2001	R. Seltmann (Natural History Museum, London) "The Orlovka tantalum deposit (Transbaikalia, Russia): Magmatic - hydrothermal mineralization as a result of oscillation crystallization"

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

# Veranstaltungsort: Innsbruck

25.1.2001	H. Keppler (Universität Tübingen) "Fluide, Magma und Vulkaneruptionen: Implikationen für das Klima"
15.3.2001	Festkolloquium anlässlich des 60. Geburtstages von Prof. Christine Miller mit Beiträgen von G. Hoinkes, M. Thöni, B. Fügenschuh, W. Frank.
22.3.2001	A. F. Tooth (Keele University, England; Universität Innsbruck ) "Karst system hydrogeochemistry: how modern waters can help us interpret past climate"
29.3.2001	H. Stan-Lotter (Universität Salzburg) "Lebensfähige Holobakterien aus permischem Steinsalz – und im Weltraum ?"
5.4.2001	G. Duma (Zentralanstalt f. Meteorologie und Geodynamik, Wien) "Seismische Aktivität im unteren Inntal"
26.4.2001	P. Gstrein & G. Heißel (Amt der Tiroler Landesreg., Landesgeologie Tirol) "Die Felsstürze am Eiblschrofen 1999: Vorgeschichte, Ereignisse, Krisenbewältigung, Problemlösung"
3.5.2001	K. Decker & H. Peresson (Universität Wien & ÖMV-Exploration, Wien) "Die Evaluierung tektonischer Risken in geotechnischen Projekten: Strukturgeologie und GIS-gestützte Fernerkundung als Grundlagen für die Projektierung des Koralmtunnels"
08.11.2001	M. Kralik (Umweltbundesamt, Wien) "Wasser – ein klarer Quell? – Quellwasser als Indikator für die nachhaltige Nutzung des alpinen Raumes in Österreich"

15.11.2001	P. Ulmer (ETH Zürich) "Entstehung und Differentiation primärer Mantelschmelzen in Subduktionszonen"
22.11.2001	P. O'Brien (Universität Potsdam) "Hochdruckgranulite – Probleme in der P-T-Bestimmung"
29.11.2001	D. Fleitmann (Universität Bern) "Die Geschichte des Indischen Monsuns während der letzten 330.000 Jahre, aufgezeichnet in Stalagmiten aus dem Oman und Jemen"
06.12.2001	T. Venneman (Universität Tübingen) "Paläoklimatische Entwicklung der Oberen Meeresmolasse in Abhängigkeit von der alpinen Hebung"

Alle Veranstaltungen wurden im Rahmen des Geokolloquiums gemeinsam mit der Österreichischen Geologischen Gesellschaft abgehalten.

## 2. Tagung "MinPet 2001"

Aus Anlass des hundertjährigen Bestehens der ÖMG wurde in Wien vom 24.–26. September 2001 die Tagung "MinPet 2001" veranstaltet. Das wissenschaftliche Programm der im Geozentrum der Universität Wien abgehaltenen Tagung umfasste eingeladene Vorträge, Kurzreferate und Posterpräsentationen. Am Naturhistorischen Museum in Wien wurde die Sonderschau "100 Jahre Österreichische Mineralogische Gesellschaft" gezeigt.

## 3. Exkursionen

Im Rahmen der Jubiläumstagung "MinPet 2001" wurde unter der Leitung von R. Seemann (Wien) vom 18. – 23. September 2001 die Exkursion " Gesteine – Lagerstätten und Karstlandschaften in Slowenien und im angrenzenden Italien" durchgeführt.

## 4. Vorstandssitzungen und Jahreshauptversammlung

Die Abwicklung der geschäftlichen Angelegenheiten erfolgte in zwei Vorstandssitzungen (22.1.2001 und 11.6.2001).

Die ordentliche Jahreshauptversammlung fand am 22. Jänner 2001 statt.

# 5. Vereinsvorstand für 2001

Präsident:	Prof. Dr. F. Koller, Wien
Vize-Präsident:	Prof. Dr. W. Richter, Wien
Kassier:	Prof. Dr. H. Effenberger, Wien
Schriftführung:	Prof. Dr. K. Petrakakis, Wien
Vorstandsmitglieder: I	Mag. HP. Bojar, Graz; Prof. Dr. L. Diamond, Graz; DiplIng. O. Fitz,
Wien; Dr. V. Hammer	, Wien; Prof. Mag. Dr. E. Libowitzky, Wien; Prof. Dr. P. Mirwald, Stans;
Prof. Dr. A. Mogessi,	Graz; Dr. G. Niedermayr, Wien; Prof. Dr. W. Paar, Salzburg; Prof. D. J.
Raith, Graz; Dr. R. Te	ssadri, Innsbruck
Beirat: Dr. R. Abart, C	Graz; Prof. Dr. F. Walter, Graz

# 6. Band 146 der "Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft" wurde fertiggestellt und im September 2001 den Mitgliedern zugesandt.

# 7. Mitgliederbewegung

Mitgliederstand vom 31. 12. 2000: 30	
Mitgliederstand vom 31. 12. 2001:	310
Ehrenmitglieder:	
Prof. Dr. H. Heritsch / Graz	
Prof. Dr. E. Jäger / Meikirch, CH	
Dr. G. Niedermayr / Wien	
Prof. Dr. E. Niggli / Bern, CH	
Prof. Dr. A. Preisinger / Wien	
Prof. Dr. H. Strunz / Unterwössen, D	
Prof. Dr. E. F. Stumpf 1 / Graz	
Prof. Dr. J. Zemann / Wien	
Träger der Friedrich Becke-Medaille:	
Prof. Dr. P. Cerny, Winnipeg, CA	
Prof. Dr. W. Engelhardt / Tübingen, D	
Prof. Dr. C. Frondel / Belmont, USA	
Prof. Dr. D. P. Grigoriew / St. Petersburg	, RU
Prof. Dr. H. Jagodzinski / München, D	
Prof. Dr. K. Langer / Berlin, D	
Prof. Dr. W. Schreyer / Bochum, D	
Prof. Dr. F. Seifert / Bayreuth, D	
Prof. Dr. V. Trommsdorff / Zürich, CH	
Prof. Dr. H. Waenke / Mainz, D	
Prof. Dr. H. Wondratschek / Karlsruhe, I	)

Felix-Machatschki-Preis:

Mag. Dr. R. Miletich / Heidelberg Mag. Dr. R. Abart / Graz

Mitglieder auf Lebenszeit:

W. Hollender / Wien Dr. F. Marsch / Wien

Schriftentausch:

Bundesanstalt für Geowissenschaften & Rohstoffe, Bibliothek, Hannover Sächsisches Landesamt für Umwelt & Geologie, Bibliothek, Freiberg

Der Dank für Spenden ergeht an folgende Mitglieder:

Prof. Dr. Anton Beran (Wien), Prof. Dr. Herta Effenberger (Wien), Dipl. Ing. Otto Fitz (Wien), Dr. Michael Götzinger (Wien), Dr. Hermann Hanle (Wien), Prof. Dr. Helmut Höller (Graz), Prof. Dr. Emilie Jäger (Meikirch, Schweiz), Prof. Dr. Friedrich Koller (Wien), Helmut Kuhn (Baden), Heinrich Meditz (Neumarkt), Dipl. Ing. Waldemar Meditz (Wernstein/I.) Dkfm. Karl Heinz Müller (Wien), Prof. Dr. Anton Preisinger (Wien), Doz. Dr. Günther Redhammer (Aachen, Deutschland), Mag. Branko Rieck (Strasshofen an der Nordbahn), Dr. Richard Tessadri (Innsbruck), Prof. Dr. Ekkehart Tillmanns (Wien), Emil Wassizek (Tulln), Ing. Herbert Zak (Wien), Prof. Dr. J. Zemann (Wien), Prof. Dr. Erich Zobetz (Wien)

Wien, 28. 5. 2002

F. Brandstätter (Schriftführung)

# BERICHT ÜBER DIE MITARBEIT DER ÖMG IN DER CNMMN UND DER CHT IM 20. JAHRHUNDERT (KOMMISSIONEN DER INTERNATIONAL MINERALOGICAL ASSOCIATION, IMA)

von

### **Franz Pertlik**

Institut für Mineralogie und Kristallographie Universität Wien, Geozentrum, Althanstrasse 14, A-1090 Wien

## Allgemeines

ÖMG: Österrreichische Mineralogische Gesellschaft CNMMN: Commission on New Minerals and Mineral Names CHT: Commission on History and Teaching

Im Jahre 1958 wurde im Rahmen einer internationalen Tagung in Madrid/Spanien von einem an der Mineralogie interessierten Personenkreis die konstituierende Versammlung der IMA ausgerichtet (LAVES, 1959). Da die Ziele der IMA, wie sowohl aus dem "First Circular to all Mineralogical Societies" (Abb. 1) als auch aus den Statuten (LAVES, 1959) ersichtlich, den Statuten der ÖMG vergleichbar sind, trat letztere mit einstimmigem Beschluss vom 9.3.1959 (N.N. 1957–1960) der IMA bei. Der für den Beitritt ausschlaggebende Artikel 2 der Statuten der IMA sei hier wörtlich angeführt:

## "Article 2. Object

The object of the Association shall be to further international cooperation in the mineralogical sciences. To this end the activities of the Association shall include:

- (a) The promotion of intercourse among mineralogists of all nations by organizing meetings and field excursions and by sponsoring publications of mineralogical interest.
- (b) The maintenance of Commissions to examine and report on certain aspects of mineralogical practice and of committees to expedite other matters.
- (c) The participation in action with other international groups having mineralogical interests."

Während nach den entsprechenden ursprünglichen Statuten der IMA eine persönliche Mitgliedschaft nicht möglich war, wird in den 1992 beschlossenen Statuten auch eine solche ermöglicht.

Wie aus Abb. 1 ersichtlich, wurde bereits im Jahre 1957 von einem vorbereitenden Komitee die Installation von sechs Kommissionen vorgeschlagen, letztendlich jedoch nur die Bildung von vier Kommissionen beschlossen, sowie deren Vorsitzende und Sekretäre gewählt.

#### INTERNATIONAL MINERALOGICAL ASSOCIATION (ASOCIACION INTERNACIONAL DE MINERALOGIA)

PROF. J. L. AMOROS SECRETARIO - TESORERO COMITE ORGANIZADOR CASTELLANA, 84 M & D R I D

10 December 1957

Dear Sir:

The formation of an International Mineralogical Association was decided on at a meeting in Montreal in July during the International Congress of Crystallography, and the following interim officers were elected by vote of those present at the meeting:

Chairman Vice-Chairman Secretary-Treasurer Councillors Dr. G. F. Claringbull Prof. F. Laves Prof. J. L. Amoros Prof. L. G. Berry Dr. C. Guillemin Prof. N. Fornaseri Prof. F. Wickman Prof. D. P. Grigoriev Prof. M. J. Buerger (Great Britain) (Switzerland) (Spain) (Canada) (France) (Italy) (Sweden) (U.S.S.R.) (U.S.A.)

As it is intended that the International Mineralogical Association shall be an association of mineralogical and related societies operating on a national basis it is important that your Society shall be represented at the inaugural meeting to be held next year in Madrid, Spain, during the week beginning 6th April 1958. At this meeting the constitution, bye-laws, nomination of commissions, committees, and officers will be discussed and approved and the future activities of the Association determined. It has been proposed that the following commissions should be established:

- 1. On new species
- 2. On preservation and accessibility of type material;
- 3. On nomenclature;
- 4. On abstracts;

5. On the continued publication and revision of the system of Mineralogy;

6. On mineralogical museums.

It will also be necessary to form a programme committee and an excursion committee.

Your Society is invited to send a delegate to Madrid to take part in these discussions. A draft constitution which will have been approved by the provisional committee will be circulated in advance of the meeting.

Will you please let me know by <u>January 31st</u> whether you intend to send a delegate to the inaugural meeting, and also whether there are any other items which you would like to have considered.

Your Society is at liberty to nominate additional alternate delegates on the understanding that only the first nominated delegate will have power to vote.

Laber Bers bollege . J. L. AMOROS Secretary - Treasurer Prothe was acoplated balled witzertaten of his selbst Acise worden odes of 2000 wiedes Preisunger als Vertreter 27ie ward Monstreal eartonerlan sollice hersteebot Ha F. backstuck

Abb. 1

Das "First Circular to all Mineralogical Societies" mit dem Gründungsbeschluss bezüglich der IMA. Der mit F. Machatschki unterzeichnete handschriftliche Nachsatz war eine Anfrage an den amtierenden Vorsitzenden der ÖMG, Alfred Schiener.
Es waren dies die "Commission on Abstracts, Commission on Data, Commission on New Minerals, Commission on Museums" (LAVES, 1959). In den Jahren seit der Gründung ist die Zahl dieser Kommissionen auf zehn angestiegen; darüber hinaus wurden zusätzlich sechs Arbeitsgruppen installiert.

Seit dem Beitritt der ÖMG zur IMA am 9.3.1959 werden von dieser nationale Vertreter für die einzelnen Kommissionen nominiert. Für die CNMMN ist dies im Jahre 1959 Felix Karl Ludwig Machatschki. Mit 23.6.1969 wird Josef Zemann zu dessen Nachfolger bestellt, diesem folgt ab 23.1.1989 Franz Pertlik.

Für die CHT wird in der Vorstandssitzung der ÖMG vom 20.3.1970 Hans Wieseneder als nationaler Vertreter nominiert und sein Mandat mit 8.10.1974 erneuert. Mit seiner Emeritierung 1976 legt Wieseneder diese Funktion zurück. Einer Anregung durch den Vizepräsidenten Josef Zemann in der Hauptversammlung am 12.1.1978 bezüglich notwendiger Nominierungen von Vertretern in den IMA-Kommissionen wird vom Vorstand in der Sitzung vom 2.2.1978 nachgekommen, für die CHT jedoch kein Vertreter genannt. Des weiteren wird in den Vorstandssitzungen vom 22.1.1979 und 26.9.1983, in denen über IMA-Kommissionen diskutiert wurde, die CHT nicht erwähnt und in einer Vorstandssitzung vom 17.12.1984 lediglich darauf hingewiesen, daß die CHT inaktiv sei. In den Jahren von 1976 bis 1992 ist die ÖMG in dieser Kommission nicht vertreten. Am 18.1.1993 wird Franz Pertlik zum nationalen Repräsentanten bestellt.

## Die CNMMN und ihre Aufgaben

Bereits unter den ersten nominierten Kommissionen findet sich auch, wie erwähnt, die heutige CNMMN (vormals: Commission on New Minerals), welche für die Anerkennung und Namensgebung neuer Minerale verantwortlich zeichnet. Die Namensänderung dieser Kommission erfolgte ohne Formalakt im ersten Jahrzehnt ihres Bestehens. Den Gepflogenheiten der IMA entsprechend, wurde Michael Fleischer anläßlich des ersten IMA-Kongresses 1959 in Zürich zum Kommissionsvorsitzenden gewählt und vom damaligen Präsidenten Robert L. Parker die Wahl bestätigt (INGERSON, 1976). Diese Kommission stellte sowohl thematisch als auch in der Person ihres ersten Vorsitzenden Fleischer eine direkte Nachfolge der von der Mineralogical Society of America 1941 ins Leben gerufenen und in der periodisch erscheinenden Zeitschrift American Mineralogist unter dem Titel "New Mineral Names" veröffentlichenden Sektion dieser Gesellschaft dar. Zur Zeit setzt sich diese Kommission aus etwa dreißig Personen zusammen, die von den nationalen Mineralogischen Gesellschaften nominiert werden. Eine Synopse sämtlicher CNMMN-Vorsitzenden mit einigen persönlichen Daten ist in Tabelle 1 angeführt. Wie aus der Bezeichnung hervorgeht, hat es sich diese Kommission zur Aufgabe gestellt, international akzeptable Richtlinien für die Definition eines neuen Minerals sowie für die Nomenklatur eines Minerals oder einer Mineralgruppe auszuarbeiten (FLEISCHER, 1970; 1971; DONNAY & FLEISCHER, 1970). Eine wichtige Rolle innerhalb dieser Kommission spielen dabei die sogenannten Subkomitees, in denen einschlägige Fachleute mitarbeiten. Es gibt derzeit Subkomitees, die sich u. a. mit folgenden Mineralgruppen beschäftigen: Pyroxene, Amphibole, Schichtsilikate, Zeolithe, Sulfosalze, Minerale der Platingruppe, etc. Hier sei erwähnt, daß gegenwärtig im Subkomitee "Zeolithe" Ekkehart Tillmanns, im Subkomitee "Minerale der Platingruppe" Eugen F. Stumpfl die ÖMG vertreten.

1959–1974:	Fleischer, Michael	* 27.2.1908, Bridgeport, Connecticut, USA		
		† 5.9.1998, Washington, D. C., USA		
	Research Associate, Department of Mineral Sciences, Smithsonian Institution,			
	Washington, D.C., USA. (INGERSON, 1976; FLEISCHER, 1976; MANDARINO, 1999)			
1974–1982:	Kato, Akira	* 19.6.1931, Tokyo, Japan		
	Research Officer, Department of Geology, National Science Museum, Tokyo, Japan.			
	Ruhestand seit 1996.			
1982–1994:	Mandarino, Joseph Anthony	* 20.4.1929, Chicago, Illinois, USA		
	Curator, Department of Mineralogy & Geology, Royal Ontario Museum, Toronto,			
	Kanada. Ruhestand seit 1995.			
1994-heute:	Grice, Joel Denison	* 26.5.1946, Toronto, Ontario, Kanada		
	Research Scientist III, Canadian Museum of Nature, Ottawa, Ontario, Kanada.			

### Tabelle 1

Die Vorsitzenden der CNMMN [Bemerkung: Als Commission on New Minerals installiert, wurde bereits unter Fleischer ohne Formalakt die heutige Bezeichnung eingeführt] in chronologischer Folge mit einigen persönlichen Daten.

Zur Definition eines Minerals sei ein allgemeines Rundschreiben der CNMMN angeführt (JUST, 1986): "Proposed Definition of a Mineral Species

Mineral species is a basic unit of the whole mineralogical system.

Species is defined by its structure and chemical composition.

Chemical composition is characterised by elements dominant in non-equivalent structural sites or their groups in given structure.

When the structure of the mineral is not known in sufficient detail then the species is defined by structural type (as expressed by X-ray diffraction pattern) and chemical composition (in terms of dominant elements, disregarding well explainable substitutions). In this case it must be expected that further study is likely to lead to redefinition or discreditation of the species. This criterion should be applied to all minerals regardless of rarity or complexity of structure or composition."

Bezüglich der Problematik, mit der die Nomenklatur natürlich vorkommender Objekte verbunden ist, sei auf das fundamentale Werk von HERSCHEL (1831) verwiesen, in welchem eine auch heute noch gültige Maxime veröffentlicht wurde. Mitarbeiter der CNMMN haben, basierend auf diesem Artikel, projiziert auf Minerale, Vorschläge zu deren Nomenklatur verfaßt: GUINIER et al. (1984), NICKEL & MANDARINO (1987), NICKEL (1995), NICKEL & GRICE (1998), u. a.

In Tabelle 2 ist die Anzahl der seit 1970 bei der CNMMN eingereichten bzw. von dieser anerkannten neuen Mineralspezien wiedergegeben. Eine systematische Untersuchung der in diesen Jahren eingereichten Mineralien in bezug auf Durchsichtigkeit und/oder Färbung ergab, daß ca. 70 % gefärbt sind (incl. opaker Spezies) und nur ca. 30 % als farblos, mehr oder weniger durchsichtig einzustufen sind. Welche Rolle bei dieser Statistik eine Selektion durch Mineraliensammler spielt, denen "gefärbte" Mineralien eher ins Auge springen, könnte Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

	Α	В		A	В
1050		25	1007	62	
1970	-	35	1980	57	-
1971	-	42	1987	59	-
1972	-	34	1988	53	-
1973	-	38	1989	58	-
1974	-	57	1990	57	45
1975	-	46	1991	55	45
1976	-	39	1992	50	40
1977	-	54	1993	62	53
1978	-	57	1994	59	47
1979	-	69	1995	53	46
1980	103	75	1996	64	60
1981	66	-	1997	51	40
1982	109	-	1998	70	63
1983	90	-	1999	51	45
1984	73	-	2000	52	49
1985	59	-			

Tabelle 2

Anzahl der in den letzten 30 Jahren bei der CNMMN der IMA jährlich eingereichten (A) und anerkannten (B) Beschreibungen von neuen Mineralspezies. (Nur zweifelsfrei belegbare Zahlenwerte wurden aufgenommen).

## Die CHT und ihre Aufgaben

Die CHT wurde anlässlich des internationalen Geologenkongresses vom 22. bis 25. August 1960 in Kopenhagen als neugegründete Kommission der IMA unter "Commission on Teaching" vorgestellt und Jean Orcel zu deren Vorsitzenden bestellt. Unter Henry Wenden wird 1974 die heute gültige Bezeichnung CHT (Commission on History and Teaching) eingeführt (TETTENHORST, 1994). Eine Zeittafel der Vorsitzenden dieser Kommission inklusive persönlicher Daten ist in Tabelle 3 wiedergegeben.

Das Wirken der CHT gab seit deren Bestehen mehrfach zu Kritik Anlass. Wie erwähnt, stellte der Vorstand der ÖMG bereits 1984 fest, daß seitens dieser Kommission keine Aktivitäten gesetzt werden. In den Berichten der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft wird Ähnliches berichtet. Zwei wörtliche Zitate:

"Commission on History and Teaching

W. Hoffmann (Münster) stellt fest, daß vom derzeitigen Vorsitzenden der Kommission keinerlei Aktivitäten ausgehen; ein Wechsel in der Leitung wäre wahrscheinlich sinnvoll." (PAUFLER & KROLL, 1996)

"Commission for History and Teaching

Wolfgang Hoffmann (Münster) schreibt, daß vom Vorsitzenden dieser Kommission keinerlei Aktivitäten ausgingen." (SECK & HOERNES, 2000)

1960-1964:	Orcel, Jean François	* 3.5.1896, Paris		
		† 27.3.1978, Paris		
	Professor, Muséum d'Histoire Naturelle, Paris.			
1964–1970:	Hurlbut, Cornelius Searle jr.	* 30.6.1906, Springfield, Massachusetts, USA		
	Professor, Harvard University, Department of Geological Sciences, Cambridge,			
	Massachusetts, USA.			
1970–1972:	Perrault, Guy	* 25.9.1927, Amos, Quebec, Kanada		
	Professor, Ecole Polytechnique, angeschlossen der Université de Montréal,			
	Montréal, Kanada.			
1972–1982:	Wenden, Henry Edward	* 24.11.1916, New York City, USA		
		† 3.12.1991, Columbus, Ohio, USA		
	Professor, Department of Geological Scieces, Ohio State University, Columbus, Ohio,			
	USA. (TETTENHORST, 1994)			
1982–1990:	Prouvost, Jean	* 19.12.1922, Pantin, Seine <sup>1</sup> , Frankreich		
	Professor, Laboratoire de Minéralogie, Université de Lille I, Lille, Frankreich.			
	<sup>1</sup> Dieses Departement ist heute in vier Departements aufgeteilt:			
	Paris (75), Hauts de Seine (92), Seine Saint Denis (93) und Val de Marne (94).			
1990–1994:	Strunz, Karl Hugo	* 24.2.1910, Weiden, Bayern, Deutschland		
	Professor, Technische Universität Berlin, Deutschland.			
1994-heute:	Weiszburg, Tamas	* 22.11.1956, Budapest, Ungarn		
	Professor, Eötvös Loránd Universität, Budapest, Ungarn.			

## Tabelle 3

Die Vorsitzenden der CHT (bis 1974 Commission on Teaching) in chronologischer Folge mit einigen persönlichen Daten.

Über diese Inaktivität können auch zwei Vorschläge aus dem Jahre 1998, vorgebracht bei der IMA-Tagung in Toronto (17th General Meeting of the International Mineralogical Association) nicht hinwegtäuschen. Diese Vorschläge bezogen sich auf die Abfassung einer "Geschichte der Mineralogie" für das jeweilige Mitgliedsland sowie auf die Erstellung eines Fragenkataloges bezüglich der Ausbildung in Mineralogie im weitesten Sinn des Wortes an den Hohen Schulen dieser Länder. Für den geschichtlichen Artikel wurden jedoch keinerlei Richtlinien zu dessen Abfassung erstellt, etwa welcher Aspekt in den Vordergrund zu stellen sei (Lehre, Forschung, Sammlertätigkeit, öffentliche und private Sammlungen etc.). Eine kritische Auswertung des Fragenkataloges wurde bis heute ebenfalls nicht vorgenommen.

Hier sei bemerkt, daß die derzeit rückläufigen Zahlen der an den Geowissenschaften interessierten Studenten in Europa ein Signal an die CHT sein sollten, ihre Aktivitäten zu intensivieren und ihre Aufgabe darin zu sehen, länderübergreifend Werbung für die einschlägigen Studienzweige zu betreiben.

#### Dank

Für die Hilfe bei der Erfassung von Fakten und Daten sei folgenden Personen herzlichst gedankt: Stefan S. Hafner (Deutschland), Jean Prouvost und Lydie Touret (Frankreich), Akira Kato (Japan), Joel D. Grice, Joseph A. Mandarino und Robert F. Martin (Kanada), Vera M. F. Hammer (Österreich), Dana Pop (Rumänien), Tamas Weiszburg (Ungarn), Cornelius Klein (USA).

#### Literatur

DONNAY, G. & FLEISCHER, M. (1970): Suggested outline for new mineral descriptions. - Amer. Min. 55, 1017-1019. FLEISCHER, M. (1970): Procedure of the International Mineralogical Association, Commission on New Mine-

rals and Mineral Names. - Amer. Min. 55, 1016-1017.

- FLEISCHER, M. (1971): Procedure of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names. - Fortschr. Miner. 48, 23.
- FLEISCHER, M. (1976): Acceptance of the Roebling Medal of the Mineralogical Society of America for 1975. -Amer. Min. 61, 510-512.
- GUINIER A. et al. (1984): Nomenclature of polytype structures. Acta Cryst. A40, 399-404.
- HERSCHEL, J. F. W. (1831): The study of natural philosophy. On the classification of natural objects and phenomena, and of nomenclature. - Printed for Longman, Rees, etc. London, 135-143.
- INGERSON, E. (1976): Presentation of the Roebling Medal of the Mineralogical Society of America for 1975 to Michael Fleischer. - Amer. Min. 61, 508-510.
- JUST, J. (1986): Proposed definition of a mineral species. Apendix to Discussion Paper 86-1. Unveröffentlichtes Rundschreiben der CNMMN.
- LAVES, F. (1959): Bericht über die Gründung der International Mineralogical Association (IMA) im April 1958 in Madrid. - Fortschr. Miner. 37, 109-114.
- MANDARINO, J. A. (1999): Memorial: Michael Fleischer 1908-1998. Min. Rec. 30, 3-4.
- NICKEL, E. H. (1995): The definition of a mineral. Canad. Mineral. 33, 689-690.
- NICKEL, E. H. & GRICE, J. D. (1998): The IMA commission on new minerals and mineral names: procedures and guidelines on mineral nomenclature. Canad. Mineral. 36, 913-926.
- NICKEL, E. H. & MANDARINO, J. A. (1987): Procedures involving the IMA commission on new minerals and mineral names, and guidelines on mineral nomenclature, 1998. - Canad. Mineral. 25, 353-377.
- N.N. (1957-1960): Generalversammlung am 9. März 1959. Mitt. Österr. Min. Ges. 118, 482.
- N.N. (1961): International Mineralogical Association. Bericht über T\u00e4tigkeit und Sitzungen in den Jahren 1959 und 1960. - Fortschr. Miner. 39, 153-160.
- PAUFLER, P. & KROLL, H. (1996): Bericht über die ordentliche Mitgliederversammlung der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft in Strasbourg, Frankreich, am 11. September 1995. - Ber. Deutsch. Miner. Ges. (Beih. z. Eur. J. Mineral. 8, IV-XIV).
- SECK, H. & HOERNES, S. (2000): Bericht über die ordentliche Mitgliederversammlung der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft in Wien am 29. August 1999. - Ber. Deutsch. Miner. Ges. (Beih. z. Eur. J. Mineral. 12, IV-XIX).
- TETTENHORST, R. (1994): Memorial of Henry Edward Wenden, 1916-1991. Amer. Min. 79, 392.

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 50 % berücksichtigen, keine Farben, sondern Signaturen bei Diagrammen verwenden, nur sehr kontrastreiche Fotos verwenden).

Nach dem Review müssen angenommene Manuskripte auf Diskette, CD oder via E-mail (als attachments) übersandt werden. Texte, Abbildungen und Tabellen 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 und Tabellen ausschließlich als hochauflösende JPG-, EPS-, oder TIFF-Dateien !!!!).

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.

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

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

Die Zeitschrift erscheint einmal jährlich mit Ausgabe September/Oktober.

Alle Einzelarbeiten in den Kategorien Originalarbeiten - Vorträge - Exkursionen sind ab Band 142 (1997) auch als PDFs veröffentlicht.

ÖMG-Homepage: http://www.univie.ac.at/Mineralogie/Oemg.htm (http://www.earthsciences.uibk.ac.at)

Zusendung von Manuskripten an: Friedrich Koller, Institut für Petrologie, Universität Wien, Geozentrum, Althanstraße 14, A-1090 Wien (E-Mail Adresse: Friedrich.Koller@univie.ac.at). Zusendung von neu angenommen Manuskripten via E-Mail an: Richard.Tessadri@uibk.ac.at